

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Казанский национальный исследовательский
технологический университет

Я. В. Ившин, А. Е. Лестев

ЗАЩИТА
НЕФТЕГАЗОВОГО ОБОРУДОВАНИЯ
ИНГИБИТОРАМИ КОРРОЗИИ
МЕТОДЫ
ИСПЫТАНИЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ
И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ
ПАРАМЕТРОВ ИНГИБИТОРОВ
КОРРОЗИИ

Учебно-методическое пособие

Под редакцией д-ра хим. наук, проф. А. Ф. Дресвянникова

Казань
Издательство КНИТУ
2022

УДК 620.197:622.276.05(075)

ББК 34.66:33.131я7

И25

*Печатается по решению редакционно-издательского совета
Казанского национального исследовательского технологического университета*

Рецензенты:

канд. хим. наук Е. В. Миронова

канд. хим. наук Е. А. Курамшина

Ившин Я. В.

И25

Защита нефтегазового оборудования ингибиторами коррозии. Методы испытаний эффективности и физико-химических параметров ингибиторов коррозии : учебно-методическое пособие / Я. В. Ившин, А. Е. Лестев; под ред. А. Ф. Дресвянникова; Минобрнауки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань : Изд-во КНИТУ, 2022. – 92 с.

ISBN 978-5-7882-3192-1

Рассмотрены методы испытаний ингибиторов коррозии в соответствии с требованиями нефтяной промышленности к знаниям инженеров и технологов, осуществляющих применение, разработку, испытания, оценку соответствия, входной контроль, транспортировку, закачку и закупку ингибиторов коррозии.

Предназначено для бакалавров, обучающихся по направлению подготовки 18.03.01 «Химическая технология» по профилям «Технологии электрохимических производств» и «Технологии защиты от коррозии», а также для магистров, обучающихся по направлению подготовки 18.04.01 «Химическая технология» по программам «Коррозия и защита металлов» и «Перспективные электрохимические материалы».

Подготовлено на кафедре технологии электрохимических производств.

УДК 620.197:622.276.05(075)

ББК 34.66:33.131я7

ISBN 978-5-7882-3192-1

© Ившин Я. В., Лестев А. Е., 2022

© Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	5
Глава 1. МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ В НЕФТЕГАЗОВОЙ ОТРАСЛИ	6
1.1. Существующая проблематика стандартизации методов оценки эффективности ингибиторов коррозии.....	6
1.2. Требования к ингибиторам коррозии	9
1.3. Технология применения ингибиторов коррозии на нефтепромыслах	22
1.4. Методы определения эффективности защитного действия ингибиторов коррозии	28
1.4.1. Обзор методов определения эффективности защитного действия	28
1.4.2. Определение скорости коррозии образцов из стали марки Ст3 в среде ингибитора коррозии.....	35
1.4.3. Определение защитного действия ингибитора в модельной минерализованной воде (Z, %) гравиметрическим методом	38
1.4.4. Программа проведения лабораторных испытаний ингибитора коррозии электрохимическим методом в модельном водно-солевом растворе, имитирующем сточную воду Самотлорского нефтегазового месторождения (общая минерализация $M = 18,0$ г/л)	44
1.4.5. Определение защитной эффективности ингибиторов водородной коррозии.....	50
1.4.6. Определение защитной эффективности ингибиторов коррозии с помощью автоклавных испытаний	51
1.5. Определение температуры застывания ингибиторов коррозии.....	52
1.6. Определение кинематической вязкости ингибиторов коррозии	52
1.7. Определение плотности ингибиторов коррозии.....	53
1.8. Определение массовой доли активной основы ингибиторов коррозии.....	54
1.9. Определение растворимости и диспергируемости ингибитора в минерализованной воде и нефти.....	54

1.10. Определение концентрации азотсодержащих ингибиторов коррозии в пластовых и пресных водах и в нефтяной фазе	56
1.11. Методика количественного определения содержания ингибитора коррозии фотометрическим методом в водной фазе водонефтяной смеси	61
1.12. Определение совместимости (взаиморастворимости) ингибитора коррозии с другими реагентами	65
1.13. Определение аминного числа ингибитора коррозии	66
1.14. Определение содержания титрируемого азота	67
1.15. Определение концентрации водородных ионов (рН)	69
Глава 2. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ	71
Лабораторная работа 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТИ КОРРОЗИИ ГРАВИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ.....	71
Лабораторная работа 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ ПО РАЗНОСТИ СКОРОСТЕЙ КОРРОЗИИ В ИНГИБИРОВАННОЙ И НЕИНГИБИРОВАННОЙ СРЕДАХ ГРАВИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ.....	73
Лабораторная работа 3. ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ	75
Лабораторная работа 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТИ КОРРОЗИИ В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ НА КОРРОЗИМЕТРЕ «ЭКСПЕРТ-004»	79
Лабораторная работа 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ НА КОРРОЗИМЕТРЕ «ЭКСПЕРТ-004»	81
Лабораторная работа 6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАЗЛИЧНЫХ ИНГИБИТОРОВ КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ НА КОРРОЗИМЕТРЕ «ЭКСПЕРТ-004»	82
Лабораторная работа 7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ / ДИСПЕРГИРУЕМОСТИ ИНГИБИТОРА КОРРОЗИИ В НЕФТИ И ПЛАСТОВОЙ ВОДЕ	84
Список литературы	87

ВВЕДЕНИЕ

Учебно-методическое пособие состоит из двух глав: в первой главе приводятся современные лабораторные методы испытаний ингибиторов коррозии, используемые как производителями ингибиторов, так и нефтяными компаниями; во второй – предложены упрощенные методы испытаний ингибиторов коррозии для проведения лабораторных занятий.

Представленные методы испытаний охватывают весь спектр физико-химических исследований, осуществляемых нефтяными компаниями в отношении ингибиторов коррозии на этапах лабораторных испытаний, подбора ингибиторов коррозии, проведения опытно-промышленных испытаний, а также при входном контроле поставляемых партий химических реагентов.

Для проведения лабораторных занятий рекомендуется использование адаптированных лабораторных работ, представленных во второй главе. Однако в случае наличия необходимого оборудования и реактивов студенты смогут воспроизвести методы испытаний из первой главы.

Разд. 1.1–1.3 первой главы являются вводными и позволяют понять этапы контроля и применения ингибиторов коррозии, на которых возможно проведение испытаний. Разд. 1.4–1.15 описывают конкретные методы испытаний ингибиторов коррозии.

Учебно-методическое пособие составлено в соответствии с современными требованиями нефтяной промышленности к знаниям инженеров и технологов, осуществляющих применение, разработку, испытания, оценку соответствия, входной контроль, транспортировку, заправку и закупку ингибиторов коррозии.

Несмотря на отсутствие современных государственных стандартов, стандартизация отрасли продолжается усилиями производителей химических реагентов и усилиями научно-исследовательских институтов нефтяных компаний. Компании регулярно разрабатывают новые методы испытаний или адаптируют имеющиеся для новых условий работы, устранения мешающих факторов и получения значений, приближенных к истинным. Также регулярно развивается и приборная часть. Поэтому авторы в любом случае рекомендуют интересоваться новыми стандартами нефтяных компаний.

Глава 1. МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ В НЕФТЕГАЗОВОЙ ОТРАСЛИ

1.1. Существующая проблематика стандартизации методов оценки эффективности ингибиторов коррозии

В настоящее время имеется обширная база нормативно-технической документации в виде методик производителей ингибиторов коррозии, РД, ОСТ и ГОСТ, которые устанавливают методы выбора ингибиторов коррозии для различных нефтепромысловых объектов на основании лабораторных, стендовых и опытно-промышленных испытаний. Срок действия большинства из этих документов истек, и они требуют ревизии. При этом ревизия требуется не только для формального продления действия нужных документов, но часто требуется принципиальный пересмотр тех или иных методик оценки эффективности ингибиторов по существу.

Корни этой причины в следующем. В подавляющем большинстве случаев эффективность ингибиторов оценивается по защитному эффекту на сравнительной основе, и впоследствии выбирается наилучший из них. Этот подход регламентируется РД 39–3–611–81 «Методика оценки агрессивности нефтепромысловых сред и защитного действия ингибиторов коррозии при транспорте обводненной нефти», РД 39–3–669–81 «Методика оценки коррозионной агрессивности нефтепромысловых сред и защитного действия ингибиторов коррозии с помощью коррозиметров», РД 39–3–603–81 «Руководство по опытно-промышленным испытаниям ингибиторов коррозии на нефтяных месторождениях Западной Сибири» и подобными документами. Все эти методики негласно содержат в себе положение, сформулированное в РД 39–0147103–362–86 «Руководство по применению антикоррозионных мероприятий при составлении проектов обустройства и реконструкции объектов нефтяных месторождений». Оно гласит: «Ингибиторами называются вещества, введение которых в агрессивную среду в небольших количествах значительно снижает скорость коррозии металла». Это влечет за собой, с одной стороны,

сравнение ингибиторов на основе их дозировок в жидкости так, как будто ингибиторами обрабатываются жидкости, а не поверхность металла. А с другой стороны, скорость коррозии образца используется как измеряемый параметр. В итоге, чтобы корректно сравнить различные ингибиторы, приходится стандартизировать состояние образцов металла, используемых во всех методиках от лабораторных до опытно-промышленных. Это стандартизованное состояние предусматривается ГОСТ 9.506–87 «Ингибиторы коррозии металлов в водно-нефтяных средах» и ОСТ 39–099–79 «Ингибиторы коррозии. Метод оценки эффективности защитного действия ингибиторов коррозии в нефтепромысловых сточных водах».

Большинство методик ссылается на данные документы. При этом такая стандартизация или «идеализация» поверхности металла уводит получаемые результаты от реальной картины. Дело в том, что в реальных объектах коррозия, приводящая к наибольшим разрушениям, по типу является локализованной, а не общей. Большинство же используемых методик подбора ингибиторов имеет дело с общей, а не с локализованной коррозией. Эти методики воспроизводят температурные характеристики объектов, химические составы реальных жидкостей, учитывают обводненность продукции, но при этом упускают самое главное – состояние поверхности металла и связанный с этим тип коррозионных разрушений в реальных объектах, за исключением, пожалуй, РД 39–3–519–81 «Методика определения и оценки локальной коррозии при лабораторных исследованиях». Как следствие, недостатки присущи и методам измерения, а также подходам к обработке и интерпретации получаемых результатов. Причем все эти недостатки присутствуют в испытаниях всех типов: от лабораторных до опытно-промышленных. Эта причина является одной из главных, почему на практике ингибирование коррозии не достигает желаемых результатов.

Примечательно, что в ГОСТ 9.905–82 «Методы коррозионных испытаний» оговорено в п. 1.2, что образцы должны воспроизводить основные качества изделий, одним из которых является «состояние поверхности». А в п. 3 «Требования к проведению испытаний» ГОСТ требует воспроизводить реальные (или основные) условия эксплуатации в зависимости от цели испытаний.

При существующем обилии нормативно-технической документации нужно быть компетентным в данной области, желательно с промышленным опытом работы, для того чтобы правильно

осуществлять подбор ингибитора. Для этого необходимо в первую очередь правильно сформулировать цель испытаний – определить ингибиторы, которые в принципе решают проблему коррозии данного объекта, и только затем выбирать лучший из них, а не тот, который лучше всего защищает «идеальные образцы» по приведенным методикам. Иногда это возможно, но при этом приходится идти на какие-то компромиссы с существующей нормативной документацией. Вероятно, что нефтедобывающие предприятия испытывают дефицит в таких компетентных специалистах, что сказывается на итогах проведения антикоррозионных мероприятий.

Кроме того, требуются совместные усилия компетентных специалистов для создания обновленной нормативно-технической базы в данной области, учитывающей и по возможности устраняющей отмеченные нами недостатки, для того чтобы упорядочить и упростить выбор оптимальных ингибиторов коррозии для реальных объектов. При этом необходимо сконцентрироваться на методиках, позволяющих выявить и смоделировать локализованные коррозионные разрушения, что, несомненно, должно увеличить эффективность ингибирования. Кроме того, такая база может дать возможность оценивать качество производимых ингибиторов коррозии по его защитным свойствам, вплоть до введения защитного эффекта ингибитора в перечень параметров, регламентируемых техническими условиями на данный продукт. Это означает, что станет возможен контроль качества реагента (вплоть до каждой партии продукта) с точки зрения его целевого назначения.

В лабораторных условиях оценку защитного действия ингибиторов рекомендуется проводить в моделях пластовых вод нефтяного месторождения, так как замена пластовых вод модельными средами позволяет повысить воспроизводимость результатов испытаний.

Моделирование состава пластовой воды основывается на результатах химического анализа попутно-добываемых вод.

При испытаниях в двухфазных средах в качестве углеводородной фазы необходимо использовать нефть, отобранную с месторождения, для которого проводятся испытания. Проба нефти должна быть с содержанием воды не более 1 %, содержание каких-либо химреагентов не допускается.

1.2. Требования к ингибиторам коррозии

Ингибитор коррозии:

- не должен повышать устойчивость водонефтяных эмульсий;
- не должен ухудшать степень подготовки промышленной нефти и воды для заводнения; нефти и газа для поставки транспортным организациям, юридическим лицам РФ и для экспорта;
- в товарной форме должен сохранять свои свойства при транспортировке и в течение периода хранения сроком не менее одного года;
- в товарной или в предполагаемой форме использования в технологическом процессе не должен вызывать образования отложений и приводить к коррозии труб и оборудования, предназначенных для его транспортировки, хранения, перекачки и переработки;
- при смешении с обрабатываемой жидкостью не должен образовывать гели, вызывать выпадение осадков (если данные свойства не являются характеристиками ингибитора коррозии, заявленными производителем);
- не должен содержать хлорорганических соединений;
- при дозировании в нефть не должен содержать в своем составе соли четвертичных аммониевых соединений, разлагающихся при перегонке с образованием хлорорганических соединений.

Требования ПАО НК «Роснефть» к физико-химическим и технологическим свойствам ингибиторов коррозии представлены в табл. 1.1.

Таблица 1.1

Требования к физико-химическим и технологическим свойствам ингибиторов коррозии

Наименование показателя	Требования к показателю при декларировании в разрешительной документации	Метод тестирования и обязательность декларирования
1	2	3
Срок хранения, год	Не менее одного года с момента изготовления партии химического реагента	Наличие показателя в ТУ обязательно
Внешний вид	Ингибитор коррозии должен быть однородным, не расслаивающимся на фазы, без взвешенных и оседающих частиц	Согласно разд. 1 прил. 1 настоящего Положения. Наличие показателя в ТУ обязательно

1	2	3
Температура застывания, °С	<p>Не допускается появления в объеме ингибитора коррозии расслоения или осадка, допускается помутнение при выдерживании не менее суток товарной формы ингибитора коррозии не выше:</p> <ul style="list-style-type: none"> – – 50 °С для Сибирского региона; – – 40 °С для Урало-Поволжского региона; – – 30 °С для Южного региона 	Согласно ГОСТ 20287. Наличие показателя в ТУ обязательно
Кинематическая вязкость, мм ² /с	<p>При +20 °С – не более 20 мм²/с; при –40 °С – не более 500 мм²/с</p>	Согласно ГОСТ 33. Наличие показателя в ТУ обязательно. Для сокращения объемов работ показатель не обязателен для включения в процедуру входного контроля
Плотность при +20 °С, г/см ³	<p>– для водорастворимых ингибиторов не менее 0,95 г/см³ (только для фонда скважин, для остальных не нормируется); – для нефтерастворимых не нормируется. Допуск для всех типов ингибиторов ± 5 % от задекларированного значения</p>	Согласно ГОСТ Р ИСО 3675, ГОСТ 18995.1. Наличие показателя в ТУ обязательно
Наличие методики определения остаточного содержания ингибитора коррозии в обрабатываемой жидкости. Да/Нет	Да	Наличие в ТУ (или приложение к ТУ) обязательно
Массовая доля активных веществ, %	<p>Численное значение не нормируется. Допуск для всех направлений ± 10 % от задекларированного значения</p>	Согласно ТУ. Наличие показателя и методики определения в ТУ обязательно

1	2	3
Класс опасности	Не менее 3	Указано в паспорте безопасности реагента
Растворимость и диспергируемость в минерализованной воде/нефти	Не нормируется	Согласно разд. 4 прил. 1 к настоящему Положению. Наличие показателя в ТУ обязательно
Эффективная дозировка, мг/дм ³	Эффективная дозировка должна обеспечивать скорость коррозии защищаемой среды не более 0,10 мм/год и отсутствие очагов локальной коррозии	Согласно разд. 6 прил. 1 настоящего Положения, ГОСТ 9.506, ГОСТ Р 9.905, ГОСТ 9.514. Не подлежит декларации в ТУ, проверяется при лабораторных испытаниях на модельных (или реальных) жидкостях объекта испытания
Коррозионная агрессивность товарной формы, г/(м ² ·ч)	Скорость коррозии Ст-3 при 20 °С в течение 24 ч: – не более 0,089 для фонда скважин; – не более 0,125 для остальных направлений	Согласно разд. 3 прил. 1 настоящего Положения, ГОСТ Р 9.905. Наличие показателя в ТУ обязательно
Совместимость с добываемой жидкостью, жидкостью глушения и другими химреагентами	Должен быть химически совместим с обрабатываемой жидкостью, жидкостью глушения и при смешении с ними в эффективной и ударной дозировках не должен вызывать выпадение осадка, образование геля или расслоения жидкости (если не является спецификой самого реагента), совместное применение с другими химреагентами не должно оказывать взаимного негативного влияния на эффективность действия	Согласно разд. 5 прил. 1 настоящего Положения. Не подлежит декларации в ТУ, проверяется при лабораторных испытаниях

Требования к физико-химическим и технологическим свойствам комплексных ингибиторов солеотложения и коррозии аналогичны требованиям к ингибиторам солеотложения и ингибиторам коррозии. При этом

минимальные допустимые требования к параметрам комплексных ингибиторов солеотложения и коррозии должны соблюдаться с точки зрения соблюдения минимальных требований и к ингибиторам солеотложения, и к ингибиторам коррозии. Порядок испытаний и применения аналогичен последовательности однонаправленных реагентов.

Контроль качества ингибиторов. Контроль качества предполагает наличие требований к порядку проведения контроля качества ингибиторов коррозии, экспертизе представленной документации на реагенты, процедуры отбора проб, порядку проведения и оформления результатов контроля качества ингибиторов коррозии.

Важность качества ингибитора коррозии обусловлена фактором эффективности защиты трубопроводов и оборудования.

Качество ингибитора – совокупность его свойств, делающих применение ингибитора эффективным и безопасным, и способность сохранять эти свойства в течение установленного времени.

Качество применяемых химических продуктов является одним из важных факторов, определяющих эффективность ингибиторной защиты. Даже в случае, если технология закачки организована и функционирует на должном уровне, применение ингибиторов коррозии, не соответствующих требуемым показателям качества, может привести к снижению эффективности ингибирования.

Если ингибиторы коррозии не соответствуют требуемым санитарным и экологическим нормам, то их применение может оказать негативное влияние на состояние безопасности труда и охраны окружающей среды.

Для исключения этого необходим постоянный контроль качества ингибиторов коррозии, поступающих в добывающее предприятие.

Важнейшим условием достижения требуемой эффективности ингибиторной защиты является постоянство свойств и характеристик, которые определяют качество ингибиторов:

- технологических свойств;
- защитных (противокоррозионных) свойств;
- санитарно-гигиенических характеристик;
- характеристик вредного воздействия на окружающую среду;
- характеристик воздействия на процессы добычи, транспортировки и подготовки нефти.

Технологические свойства. Технологические свойства характеризуются физико-химическими параметрами товарной формы ингибитора коррозии. Они определяют возможность применения реагентов с

использованием существующего оборудования для закачки и в погодных условиях характерных для региона применения. К ним относятся вязкость, плотность, температура замерзания и др.

Защитные свойства. Защитные свойства определяются видом химических веществ, составляющих активную основу ингибитора и содержанием этой основы в товарной форме.

Санитарно-гигиенические характеристики. Санитарно-гигиенические характеристики определяются наличием в составе товарной формы ингибитора химических соединений, влияющих на безопасность для здоровья работающих с ингибитором.

Характеристики воздействия на окружающую среду. Характеристики вредного воздействия на окружающую среду определяются наличием в составе товарной формы ингибитора химических соединений, оказывающих отрицательное влияние на экологическую обстановку, в том числе в случае аварийных разливов ингибитора.

Характеристики воздействия на технологические процессы. Характеристики воздействия на процессы добычи, транспортировки и подготовки нефти определяются влиянием ингибитора на изменение режимов разработки продуктивных пластов, реологических свойств транспортируемой по промысловым трубопроводам продукции и качество подготовки нефти.

Цели и задачи контроля качества ингибиторов. Главная цель проведения систематического контроля качества ингибиторов коррозии – подача в защищаемый трубопровод только кондиционных продуктов. Для этого качество ингибиторов должно сохраняться на всех стадиях поставки и хранения:

- во время приемки поставленного продукта (входной контроль);
- во время хранения на складах и базах, после транспортировки до места закачки и при применении (текущий контроль);
- при передаче реагента со склада в производство (выходной контроль).

Основными задачами контроля качества являются:

- проверка соответствия качества установленным требованиям и его гарантий после транспортировки от изготовителя до потребителя;
- контроль за соблюдением правил хранения химических продуктов на базах и складах;
- контроль за соблюдением качества ингибиторов в процессе их применения и транспортировки.

В случае полного соответствия результатов контроля качества интервалам установленных параметров, указанным производителем,

а защитных свойств установленному требуемому уровню, ингибитор коррозии признается качественным и допускается к применению. В противном случае применяются санкции, установленные договором, по которому поставляется данный ингибитор.

Система контроля качества. Система контроля качества ингибиторов коррозии включает в себя следующие элементы:

- экспертиза документации на реагент;
- показатели качества и методы их определения;
- процедура контроля качества.

Экспертиза документации. Каждый химический реагент, применяемый в нефтяной промышленности, должен быть обеспечен обязательным комплектом документов. Экспертиза документации заключается в проверке комплектности представленных документов на химические реагенты. Применение реагентов возможно только при наличии следующего минимального комплекта сопроводительной документации:

Для продукции отечественного производства:

- технические условия (ТУ);
- сертификат соответствия;
- экспертное заключение или свидетельство о государственной регистрации, выданное органами Роспотребнадзора;
- паспорт качества на партию;
- лабораторное заключение о влиянии реагента на подготовку нефти.

Для продукции зарубежного производства:

- сертификат соответствия;
- экспертное заключение или свидетельство о государственной регистрации, выданное органами Роспотребнадзора;
- спецификация с параметрами «Свойства продукта и особенности его применения»;
- лабораторное заключение о влиянии реагента на подготовку нефти.

Требования к документации на ингибиторы коррозии. Технические условия должны содержать:

- физико-химические свойства продукта;
- назначение, область и условия применения;
- требования к маркировке, упаковке, транспортированию и хранению;
- характеристика продукции по пожаро- и взрывобезопасности;
- требования безопасности при производстве и применении;
- меры по оказанию первой помощи при отравлении;

- меры по охране окружающей среды, способы утилизации (обезвреживания) продукции;
- правила приемки и хранения;
- методы испытаний при контроле качества;
- гарантии изготовителя, срок годности продукта.

Перечень физико-химических характеристик, приведенный в ТУ, должен содержать набор параметров, определяющих технологические и противокоррозионные свойства ингибитора. Минимальный набор параметров, который должен быть приведен в ТУ:

- внешний вид;
- вязкость;
- плотность;
- температура замерзания;
- растворимость в воде и углеводородах (качественная или количественная оценка);
- доля активной основы;
- химический параметр, характеризующий концентрацию активного вещества (аминное число, процентное содержание фосфора и т. п.).

Без предоставления ТУ невозможна организация процессов приемки, испытания, хранения, применения реагента по назначению.

При изменении ТУ продукт должен повторно пройти процедуру получения разрешения на применение в нефтяной промышленности, получение гигиенического сертификата и процедуру лабораторного тестирования и опытно-промышленных испытаний. Это необходимо для того, чтобы исключить возможные последствия, связанные с изменением состава реагентов.

Сертификат соответствия. Сертификат соответствия выдается компетентным, независимым органом по сертификации. Ингибиторы коррозии не подлежат обязательной сертификации в соответствии с постановлением Правительства РФ, по этой причине они проходят добровольную сертификацию в соответствующих системах. Например, в системе добровольной сертификации (СДС) ТЭК «Нефтепромхим», СДС ТЭК «НефтеГазЭксперт», ТЭКСЕРТ. Сертификат соответствия предоставляется один раз за период поставки химического реагента, имеет ограниченный срок действия, обновляется по истечении срока действия.

Паспорт качества на партию. Каждая поставляемая партия химических реагентов сопровождается Документом о качестве (паспорт качества на партию), удостоверяющим ее качество и соответствие

требованиям нормативного документа, а также знаки опасности в соответствии с паспортом безопасности или ТУ. Документ должен содержать:

- наименование или товарный знак завода-изготовителя;
- название и марку продукта;
- номер партии;
- дату выпуска;
- вес нетто;
- количество мест;
- результаты проведенных испытаний, подтверждающие соответствие качества требованиям ГОСТ или ТУ;
- номер ТУ или ГОСТ.

Лабораторное заключение. Лабораторное заключение – характеристика продукции на отсутствие агрессивных компонентов (легколетучих хлорорганических соединений) или компонентов, инициирующих появление при подготовке или переработке нефти агрессивных сред, нарушающих установленный процесс, целостность и качество оборудования и материалов.

Показатели качества ингибиторов и методы их определения. Показателями качества считаются числовые интервалы, в пределах которых должны находиться численные значения характеристик, свойств и параметров, существенных для реализации ингибитором своего функционального назначения. Рассмотрим наиболее важные из них.

Обязательно к перечню показателей качества должны быть приложены методики их определения, исключающие возможность разночтений и двоякой интерпретации.

Технологические характеристики. Технологические характеристики (плотность, вязкость температура замерзания и т. п.) определяются в соответствии со стандартными общепринятыми стандартизованными методиками, которые должны быть изложены в ТУ на реагент.

Противокоррозионные свойства. В ТУ на реагент либо в качестве приложения к договору поставки должны быть прописаны методики определения доли активной основы и химического параметра, определяющего концентрацию активного вещества (аминное число, кислотное число, процентное содержание фосфора и т. п.).

Дополнительно при контроле качества проводят определение параметров, характеризующих противокоррозионные свойства ингибиторов в условиях, характерных для трубопроводных систем, в которых планируется применение ингибитора.

Контрольная методика для проверки качества разрабатывается в соответствии с положениями нефтяной компании. При этом стандартизуется состав углеводородной и водной фаз. Устанавливаются значения дозировок, при которых производится проверка качества. Рекомендуется проводить проверочный тест при 15 и 20 г/м³.

Построение калибровочной кривой – зависимости оптической плотности от концентрации ингибитора в модельной воде (состав аналогичен составу для тестирования противокоррозионных свойств) по методике определения остаточного содержания ингибитора в водной фазе по методике из ТУ на реагент или по методике, отдельно предоставленной производителем.

Для обеспечения статистической значимости полученных результатов, тестирование противокоррозионных свойств реагентов проводится не менее чем в трех параллельных экспериментах. При построении калибровочной кривой проводится не менее трех параллельных анализов для каждой концентрации ингибитора.

Проверка качества при подборе и применении ингибиторов.

Лабораторное тестирование. Подбор ингибиторов коррозии начинается с лабораторного тестирования. Результаты лабораторного тестирования ингибиторов коррозии важны для дальнейшей результативности ОПИ и эффективного промышленного применения.

Важным фактором, от которого зависит эффективность дальнейшего применения ингибитора, прошедшего лабораторное тестирование и рекомендованного для дальнейшего применения, является идентичность образца ингибитора прошедшего тестирование и ингибитора поставляемого для опытно-промышленных испытаний и промышленного применения.

Контроль качества на стадии лабораторного тестирования заключается в определении соответствия свойств предоставленной пробы заявленным параметрам в технической документации. В противном случае реагент не допускается к тестированию.

Для реагентов, прошедших тестирование и рекомендованных к применению, производится определение дополнительных параметров, определяющих их противокоррозионные свойства в условиях объекта, на котором планируется применение. Полученные показатели качества используются как эталонные при дальнейшем контроле качества. После проведения тестирования пробы реагентов сохраняются как арбитражные.

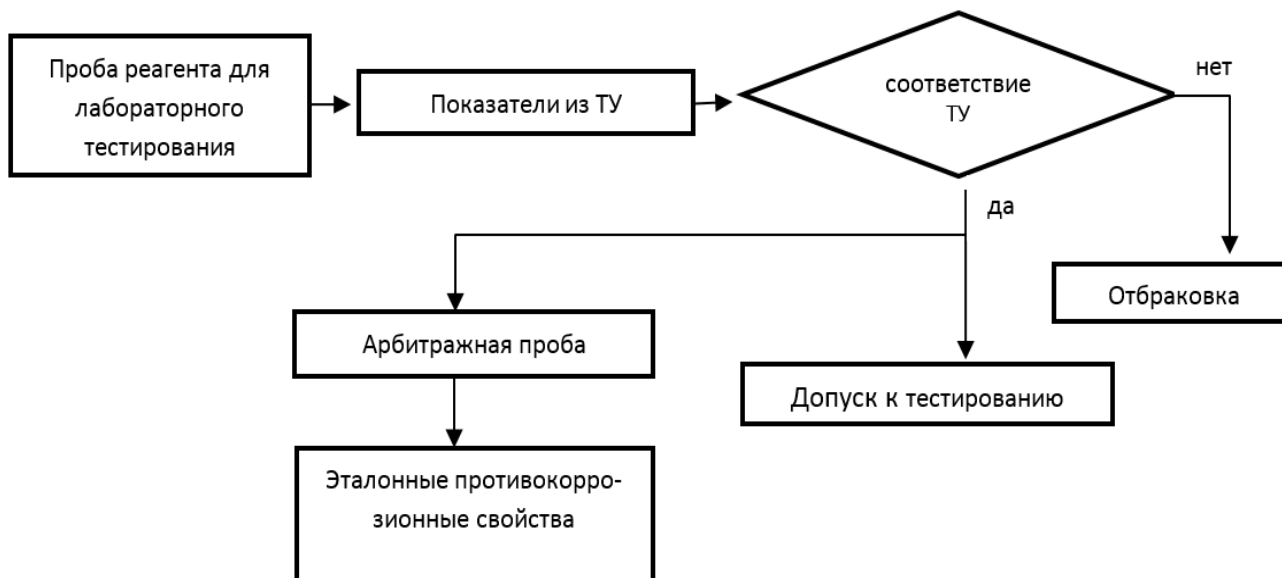


Рис. 1.1. Контроль качества реагентов при лабораторном тестировании

Опытно-промышленные испытания. Задачей контроля качества ингибитора, используемого при опытно-промышленных испытаниях, является определение соответствия показателей качества ингибитора заданным в ТУ и эталонным показателям, определенным на стадии лабораторного тестирования. В противном случае ингибитор не допускается к проведению опытно-промышленных испытаний.

Проба реагента из партии для ОПИ сохраняется как арбитражная.

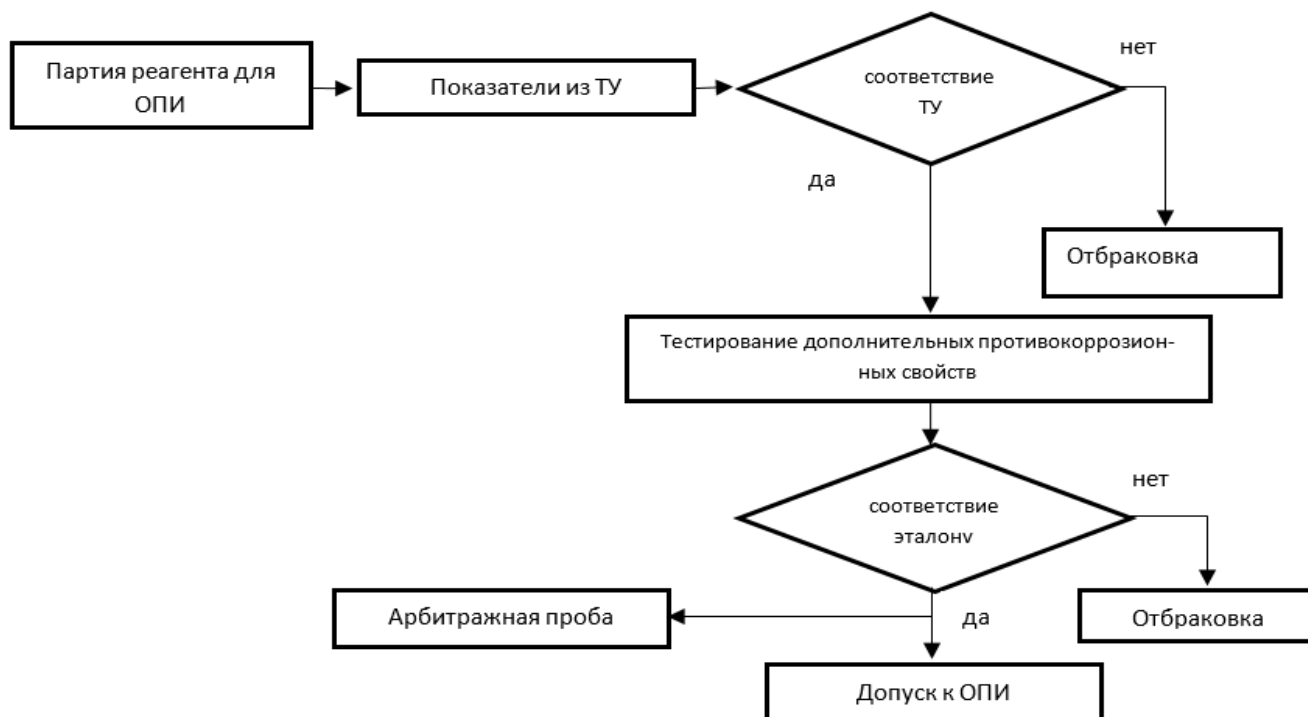


Рис. 1.2. Контроль качества реагентов при опытно-промышленных испытаниях

Промышленное применение ингибиторов коррозии. Задачей контроля качества при промышленном применении ингибиторов коррозии является обеспечение стабильности технологических и противокоррозионных свойств продуктов, используемых в системах ингибиторной защиты.

Все партии ингибиторов при поступлении на склады должны проходить входной контроль. В процессе хранения, выдачи со склада, транспортировки до места применения и закачки, ингибиторы должны проходить выходной и текущий контроль качества.

Входной контроль. Входной контроль проводится для каждой партии ингибиторов коррозии, поступающих в Управляемые общества Компании.

Партией считается совокупность продукции, описанная единым комплектом сопроводительных документов.

Входному контролю также могут быть подвергнуты реагенты, срок хранения которых завершен или условия хранения в период годности реагента не соответствовали требуемым. Инициатором проведения повторного входного контроля могут быть заинтересованные структурные подразделения нефтяной компании.

При входном контроле в обязательном порядке контролируются:

- комплектность представленных документов на химические реагенты;
- соответствие свойств реагента, заявленным в ТУ;
- соответствие дополнительных противокоррозионных свойств эталонным, определенным при лабораторном тестировании.

Текущий контроль. Текущий контроль производится в следующих случаях:

- при поступлении запроса от структурных подразделений нефтяной компании и в случае возникновения сомнений в качестве реагента при выполнении работ с его применением;
 - при поступлении образца фактически применяемого реагента, потерявшего свои свойства в результате транспортировки или неправильного хранения на месте применения;
 - по истечении срока хранения партии реагента;
 - при несоответствии условий хранения, указанным в ТУ;
 - при плановом отборе проб из емкостей дозировочных установок.
- При текущем контроле проверяются:
- соответствие свойств реагента, заявленным в ТУ;

– соответствие дополнительных противокоррозионных свойств эталонным, определенным при лабораторном тестировании.

Выходной контроль. Проводится при выдаче реагента с баз и складов. Проводится для партий, срок хранения которых превысил 6 месяцев. Независимо от срока хранения, выходной контроль проводится для партий ингибиторов, для которых отмечается достоверно низкая эффективность.

За исключением особых случаев достаточно ограничится контролем показателей из ТУ.

Подтверждение стабильности свойств ингибиторов. Мероприятия по подбору ингибиторов коррозии являются одной из стадий контроля качества продуктов. Для того чтобы обеспечить постоянство качества ингибитора коррозии, рекомендуется не реже одного раза в год производить повторное тестирование применяемых продуктов по такой же программе, которая проводилась при первичном тестировании до начала промышленного применения.

В случае если такое тестирование показало статистически значимое ухудшение противокоррозионных свойств реагентов, возможен вариант повышения дозировки ингибитора. Однако это связано со значительным увеличением затрат на ингибирование. Поэтому целесообразно поставить в известность поставщика или производителя реагента, после чего провести повторное тестирование свойств ингибитора из следующей партии. В случае повторения отрицательных результатов инициировать расследование инцидента качества по процедуре, согласованной с производителем/поставщиком ингибитора.

Оформление результатов контроля качества. По результатам контроля составляется заключение о соответствии продукции требованиям, установленным ТУ или договорными документами. Результаты регистрируются и документируются.

При выявлении в ходе входного контроля несоответствия установленным требованиям, Некондиционная продукция бракуется, маркируется ярлыком «Брак», хранится отдельно и может быть возвращена поставщику с предъявлением рекламации.

Отбора и хранение проб для контроля качества ингибиторов. Лабораторное тестирование и опытно-промышленные испытания.

Пробы реагентов, которые передаются производителями для лабораторного тестирования, делятся на части:

– проба для проведения контроля качества и проведения лабораторного тестирования согласно программе по подбору ингибиторов;

- арбитражная проба для хранения у поставщика ингибитора;
- арбитражная проба для хранения в самостоятельном подразделении нефтяной компании.

Ингибитор, оставшийся после тестирования, также является арбитражной пробой и хранится в лаборатории, в которой проводилось тестирование.

Из партии реагента для опытно-промышленных испытаний отбираются арбитражные пробы, которые хранятся в самостоятельном подразделении Компании, у производителя реагента и в подрядной организации, ответственной за проведение опытно-промысловых испытаний (ОПИ).

Условия хранения арбитражных проб должны соответствовать изложенным в ТУ. В случае если реальные условия на складах и базах не соответствуют требуемым условиям, необходимо организовать хранение дополнительной арбитражной пробы непосредственно в условиях хранения промышленных партий реагентов.

Арбитражные пробы необходимы для решения спорных вопросов, которые могут возникать при дальнейшем применении ингибитора. Например, при возникновении сомнений в соответствии образца ингибитора предоставленного для лабораторного тестирования ингибитору из партии, которая применяется для опытно-промышленных испытаний или при промышленном применении реагента.

В случае возникновения подобных сомнений, проводится контрольное тестирование свойств реагентов из арбитражной пробы в лаборатории, проводящей контроль качества или в сторонней независимой лаборатории.

Емкости с арбитражными пробами ингибиторов должны опечатываться и храниться не менее одного года на случай, если понадобится тестирование в присутствии представителей поставщика и потребителя ингибитора.

Промышленное применение ингибиторов. Отбор проб производится в соответствии с требованиями стандартов нефтяной компании или в соответствии с ГОСТ 2517–2012 «Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб» и при соблюдении требований промышленной и пожарной безопасности, охраны труда и окружающей среды. Отбор проб ингибиторов рекомендуется проводить сотрудниками лаборатории, в которой осуществляется контроль качества (входной, выходной или текущий).

Перед отбором пробы работник лаборатории должен осуществить визуальный контроль качества, комплектности, маркировки поступившей продукции, соответствия тары или упаковки установленным требованиям, указанным в сопроводительных документах, подтверждающих качество продукции. В случае выявленных несоответствий, мероприятия по отбору проб приостанавливаются, составляется акт, в котором указывается количество осмотренной продукции и характер выявленных при приемке дефектов.

По факту отбора проб заполняется акт отбора проб. После этого пробы передаются в лабораторию, осуществляющую контроль качества.

1.3. Технология применения ингибиторов коррозии на нефтепромыслах

Ингибитор коррозии предназначен для защиты от коррозии трубопроводов системы поддержания пластового давления (ППД), и системы нефтесбора, транспортирующих обводненные газожидкостные и нефтяные среды, а также сточные воды, содержащие сероводород и углекислый газ.

Технологический процесс применения ингибитора коррозии должен обеспечивать не менее чем 90 % защиту от коррозии оборудования в нефтепромысловых средах, содержащих растворенные сероводород и углекислый газ.

Оптимальная концентрация ингибитора коррозии и технология его применения конкретизируются в ходе опытно-промышленных испытаний технологического процесса на каждом конкретном объекте.

В целях создания условий для рационального использования ингибитора предусматриваются следующие технологические приемы:

- очистка внутренней поверхности трубопроводов от отложений;
- ритмичная дозировка ингибитора в соответствии с регламентом применения.

Дозировка ингибитора коррозии осуществляется с помощью блочных автоматизированных установок БРХ, БР, УДЭ. Ингибиторная установка должна обеспечивать подачу ударных и рабочих доз.

Ингибитор следует вводить через трубчатый зонд, опущенный до нижней образующей трубопровода. Зонд должен иметь устройство для равномерного распределения ингибитора в потоке жидкости.

Оценку защитного действия ингибитора в промышленных условиях производят гравиметрическим способом по образцам-свидетелям, помещаемым в трубопровод в выбранной точке контроля. Применяют специальные устройства ввода и снятия образцов-свидетелей: узел контроля коррозии «Трубокор-зонд», узел контроля скорости коррозии ГУП «ИПТЭР» и др.

Оценка защитного действия ингибитора в промышленных условиях может производиться с помощью средств электрохимического контроля (ER или LPR мониторинг) отечественного или импортного производства. Могут быть использованы такие системы, как:

- система контроля коррозии компании Cormon, Ltd., England;
- система контроля коррозии Microcor компании Cortest, Inc.;
- система контроля коррозии ИПТЭР на базе приборов Моникор-2.

Опытно-промышленные испытания. Рабочая концентрация ингибитора выбирается на основе результатов лабораторных и стендовых испытаний ингибитора коррозии. Рекомендуемая рабочая концентрация ингибитора коррозии 15–30 мг/дм³.

Для опытно-промышленных испытаний выбирается участок нефтепровода протяженностью не более 10 км, как правило с расслоенным режимом течения.

Выбранный участок оборудуется системой подачи ингибитора и точками контроля коррозии и отбора проб жидкости. Точки контроля обычно располагают на наиболее опасных в коррозионном отношении участках нефтепровода (в точках перегиба, протяженные горизонтальные участки, пониженные участки), но не ближе 50 м от точки ввода ингибитора.

Разрабатывается программа и технологический регламент ОПИ, где указывается характеристика трубопровода, график проведения работ, рабочая и ударная дозировки, длительность обработки.

Перед началом работ по дозированию ингибитора в каждой точке контроля производится определение контрольной скорости коррозии и отбор проб воды для анализа на содержание растворенного кислорода, сероводорода, углекислого газа, построения калибровочного графика для количественного определения содержания ингибитора в водной фазе. При необходимости производится определение pH, плотности, содержания железа, минерализации, наличия СВБ.

В соответствии с регламентом производится обработка опытного участка ударной дозой ингибитора и далее осуществляется рабочая дозировка.

Переход на рабочую дозировку производят после насыщения системы ингибитором. Периодический контроль содержания ингибитора в водной фазе производят в процессе ударной обработки и далее в процессе рабочей дозировки.

Образцы-свидетели после выдержки в трубопроводе при определении контрольной скорости коррозии (без ингибирования) и после выдержки в процессе ингибирования, обрабатываются в соответствии с ОСТ 39–099–79. Время выдержки образцов в процессе испытания каждого режима должно быть одинаковым, но не менее 25 сут.

По результатам опытно-промысловых испытаний определяются параметры технологического режима (ударная дозировка и ее длительность, рабочая дозировка) применения ингибитора коррозии, обеспечивающие не менее чем 90 % защиту от коррозии.

Разрабатывается постоянный регламент применения ингибитора коррозии на данном направлении.

В случае если объект был выбран неправильно, и он не соответствует характерному механизму коррозии, то результаты испытаний не будут иметь практической значимости. Главным критерием правильности выбора объекта для испытаний является скорость и механизм коррозии.

Соответствие механизма коррозии определяется по результатам анализа химического состава сред, обводненности и фактической структуры потока.

Скорость коррозии определяется по результатам мониторинга на этапе определения фоновых скоростей коррозии.

Зафиксированная скорость коррозии должна иметь типичное для рассматриваемых месторождений значение. Ее величина должна быть такой, чтобы позволить с достаточной точностью зафиксировать изменение скорости коррозии в присутствии ингибитора. Рекомендуемая минимальная фоновая скорость коррозии – не менее 0,3 мм/год.

Если в процессе фоновых замеров стабильно фиксируется низкая скорость коррозии, то в первую очередь необходимо удостовериться в правильности системы мониторинга. Например, если для объекта ОПИ характерен повышенный уровень аварийности, а средства коррозионного мониторинга показали низкую скорость коррозии, то необходимо удостовериться:

- в правильном расположении точек контроля;
- правильном исполнении узлов контроля коррозии;
- правильности выбора методов контроля.

Очень часто подобная ситуация возникает в связи с неправильными предположениями о механизме и характере коррозии. Так, для трубопровода может быть характерна локальная или питтинговая коррозия. Скорость общей коррозии при этом может быть незначительной. В подобных случаях единственным методом для контроля коррозии являются образцы-свидетели. При этом срок экспозиции необходимый для надежного определения скорости коррозии может составлять два или три месяца.

Если оптимизация системы мониторинга не привела к желаемым результатам, то от данного объекта испытаний необходимо отказаться.

Целевые показатели, определяющие качество проведения ОПИ:

- обеспечение заданных параметров ингибирования на различных стадиях испытаний;
- достижения требуемого уровня Индекса Поддачи ингибитора;
- эффективность мониторинга коррозии;
- требуемое качество применяемых продуктов.

В процессе ОПИ должны поддерживаться заданные параметры ингибирования: дозировка, периодичность обработок и т. д. Их отклонения более чем на 10 % недопустимо.

За исключением особых случаев, когда требуемый уровень индекса Поддачи ингибитора при проведении ОПИ составляет не менее 0,95. Для того чтобы его достичь, необходимо контролировать исполнение мероприятий по ингибированию и мониторингу.

Технология применения ингибитора коррозии для защиты трубопроводов системы сбора обводненной нефти системы поддержания пластового давления (ППД). Защита внутренней поверхности трубопроводов систем нефтесбора и ППД ингибитором коррозии производится по технологии постоянного дозирования.

На объектах, где предполагается применение ингибитора коррозии, должны быть проведены следующие основные виды работ:

- выбор оптимального варианта технологии ингибиторной защиты для данного объекта;
- выявление рациональной точки ввода ингибитора в систему (технологическую схему);
- выбор и подготовка точек контроля коррозии;

– выбор и подготовка средств осуществления технологического процесса.

По технологии постоянного дозирования ингибитор коррозии непрерывно вводится в трубопровод с помощью блочных автоматизированных установок БРХ, БР, УДР в последовательности:

– ударная дозировка – 50–100 г/т в течение двух–трех суток;
– рабочая дозировка – 15–30 г/т постоянно;
– повторная ударная обработка – 50–100 г/т в течение двух суток при перерывах в закачке реагента более 24 ч;

– повышенная рабочая дозировка – 30–50 г/т в течение одних–двух суток при снижении более чем на 35 % рабочей дозировки в течение более 24 ч. Осуществляется с целью обеспечения подачи регламентного количества ингибитора за контрольный период.

Далее рассмотрим методику расчета параметров технологии постоянного дозирования ингибитора коррозии.

Ударная дозировка. В процессе ударной дозировки осуществляется быстрое насыщение системы ингибитором. На поверхности трубопровода формируется насыщенный адсорбционный слой ингибитора. Насыщенный адсорбционный слой ингибитора формируется лишь при определенной концентрации. По результатам исследований на эмульсиях, эта концентрация для ингибитора коррозии обычно составляет 50–100 г/т. Концентрация ингибитора в водной фазе водонефтяной смеси быстро возрастает после насыщения системы до значений 20–30 г/т.

Расчет количества ингибитора на ударную обработку производят по формулам

$$\Sigma Q = Q_1 + Q_2,$$

$$\Sigma Q = C_{и} \cdot Q_{ж} \cdot n,$$

$$Q_2 = 3,14 \cdot D \cdot L \cdot q,$$

$$q = \frac{\delta \cdot \rho}{\alpha},$$

где ΣQ – количество ингибитора необходимое для проведения ударной обработки, кг; Q_1 – количество ингибитора для создания концентрации, при которой формируется насыщенный адсорбционный слой, кг; Q_2 – количество ингибитора для покрытия внутренней поверхности трубы с насыщением пленочного слоя толщиной не менее 50 микрон (50×10^{-6} м), кг; $C_{и}$ – концентрация ингибитора, при которой

формируется насыщенный адсорбционный слой, кг/т; $Q_{\text{ж}}$ – суточный расход жидкости на защищаемом направлении, т/сут; n – время обработки, сут (1–3 сут); D – внутренний диаметр трубы, м; L – длина трубы защищаемого участка, м; q – удельный расход ингибитора на 1 м^2 поверхности при насыщении пленочного слоя (50 микрон) на внутренней поверхности трубы, кг/м²; δ – толщина насыщенного пленочного слоя, м, (50×10^{-6} м); ρ – плотность ингибитора, кг/м³; α – массовая доля активного вещества в товарной форме ингибитора.

Рабочая дозировка. После насыщения системы ингибитором его концентрация в водной фазе водонефтяной смеси быстро возрастает до значений 20–30 г/т. Это служит индикатором окончания процесса формирования защитного адсорбционного слоя и перехода на рабочую дозировку. После перехода на рабочую дозировку происходит постепенное снижение концентрации ингибитора в водной фазе водонефтяной смеси.

Для ингибитора коррозии рабочая дозировка обычно должна обеспечивать содержание ингибитора в водной фазе водонефтяной смеси не менее 5 мг/л (на конечном участке защищаемого направления).

Рабочая дозировка рассчитывается по формуле

$$C_{\text{раб}} = 5 + C_{\text{изб}},$$

$$C_{\text{изб}} = C_1 + C_2 + C_3,$$

где $C_{\text{раб}}$ – рабочая дозировка ингибитора коррозии, г/т; $C_{\text{изб}}$ – избыток ингибитора, г/т.

Избыток ингибитора (C_1) адсорбируется непрерывно поступающими в систему мехпримесями и образующимися отложениями (минеральные соли, АСПО, продукты коррозии). Избыток ингибитора (C_2) адсорбируется на межфазной поверхности эмульсий в условиях конкретного гидродинамического режима. Избыток ингибитора (C_3) расходуется на создание равновесной концентраций в нефтяной фазе в зависимости от коэффициента распределения ингибитора в условиях применения. Расчет избытка ингибитора ($C_{\text{изб}}$) требует учета всех перечисленных факторов и на практике не используется. Избыток ингибитора определяют экспериментально по результатам предварительных промышленных испытаний. Для ингибитора коррозии величина избытка ингибитора ($C_{\text{изб}}$), например, может составлять 10–25 мг/л.

1.4. Методы определения эффективности защитного действия ингибиторов коррозии

1.4.1. Обзор методов определения эффективности защитного действия

Защитное действие ингибитора коррозии определяется:

– гравиметрическим методом, путем сравнения скорости коррозии образцов-свидетелей, установленных в трубопровод до и в процессе закачки ингибитора;

– электрохимическим методом, путем сравнения скоростей коррозии по датчикам ER или LPR в соответствующих точках контроля, определенных до и в процессе закачки ингибитора. Расчет величины защитного эффекта, определяемого гравиметрическим методом, проводится по ОСТ 39–099–79. Скорость коррозии по образцам-свидетелям или по датчикам ER и LPR на оборудованных точках контроля до испытания ингибитора коррозии определяется в отсутствии «остаточного» содержания других ингибиторов коррозии или деэмульгаторов-ингибиторов коррозии.

Основным критерием эффективности применения ингибитора коррозии является снижение аварийности нефтепромышленного оборудования.

Эффективность защитного действия – показатель, демонстрирующий эффективность снижения общей скорости коррозии на основе сравнения скоростей коррозии в среде с ингибитором коррозии и среде без ингибитора коррозии. Ингибитор коррозии должен обеспечивать скорость общей коррозии защищаемой среды не более 0,1 мм/год и отсутствие очагов локальной коррозии.

Испытания по определению эффективности ингибиторов коррозии (защитного действия) проводят, определяя скорости коррозии в ингибированной и неингибированной средах.

Скорость коррозии V_k в г/(м²·ч) вычисляют по формуле

$$V_k = \frac{m_1 - m_2}{S \cdot \tau},$$

где m_1 – масса образца до испытания, г; m_2 – масса образца после испытания, г; S – площадь поверхности образца, m^2 ; τ – время испытания, ч.

Для перевода полученного значения общей скорости коррозии в единицы измерения мм/год используют формулу

$$V_{\text{кг}} = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 1000 \cdot 24 \cdot 365}{S \cdot \tau \cdot \rho_m \cdot 1000},$$

где m_1 – масса образца до испытания, г; m_2 – масса образца после испытания, г; S – площадь поверхности образца, m^2 ; τ – время испытания, ч; ρ_m – плотность металла образца, $кг/м^3$; 1000 – множитель перевода граммов в килограммы; 1000 – множитель перевода метров в миллиметры; $24 \cdot 365$ – множитель перевода часов в годы.

Для углеродистой стали благодаря упрощению формула принимает следующий вид:

$$V_{\text{кг}} = V_{\text{к}} \cdot 1,12,$$

где 1,12 – коэффициент для перевода единиц измерения $г/(м^2 \cdot ч)$ в мм/год.

Эффективность ингибитора может быть выражена следующим уравнением:

$$Z = \frac{(V_0 - V_1)}{V_0} \cdot 100 \%,$$

где V_0 и V_1 – скорость коррозии без ингибитора и с ингибитором соответственно.

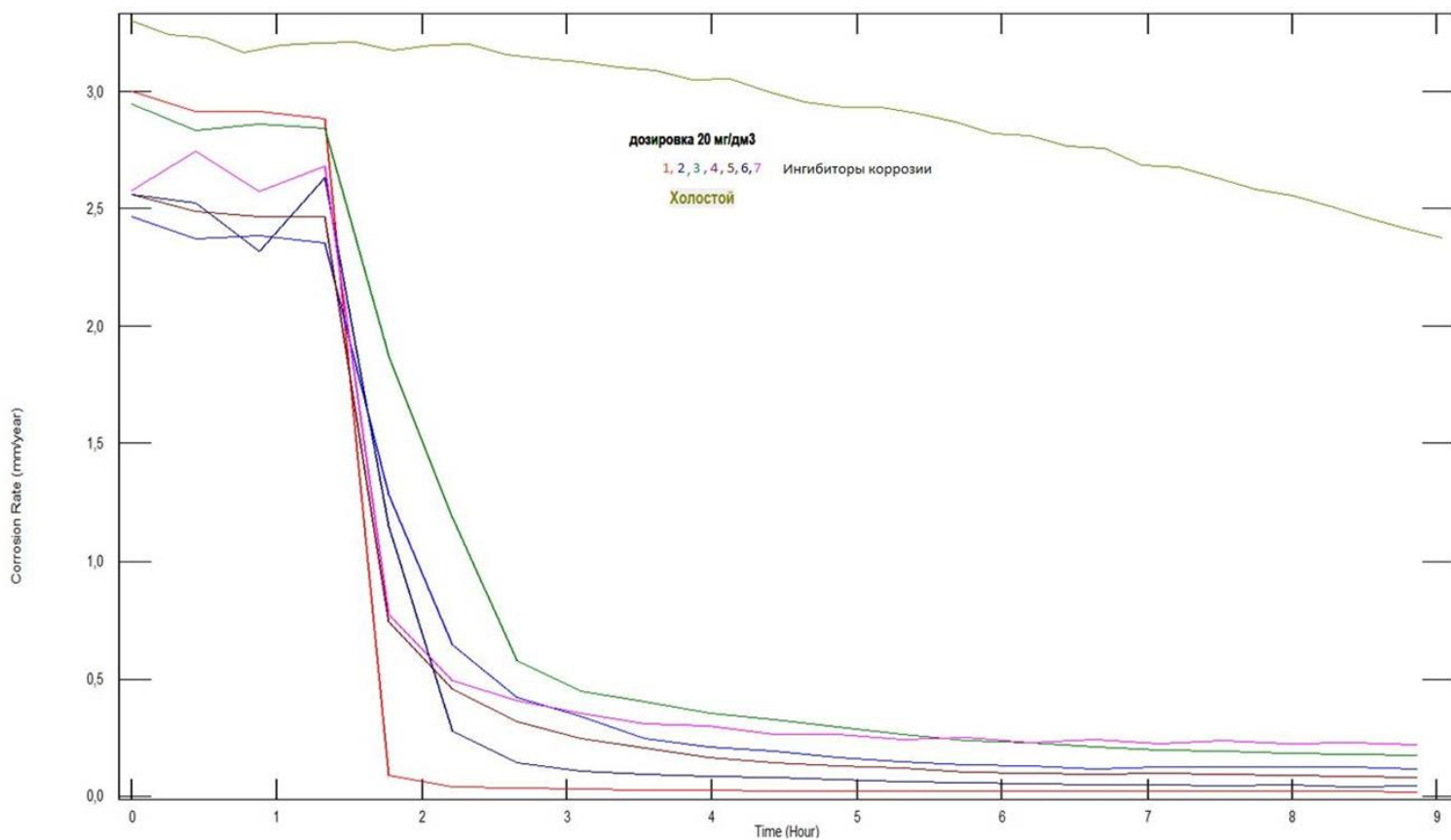
Рассмотрим методы определения эффективности защитного действия ингибиторов коррозии:

1. Определение защитного действия (электрохимический метод) ингибиторов коррозии. Метод определения защитного действия (электрохимический метод) заключается в получении поляризационных кривых, передающих взаимосвязь между потенциалом исследуемого электрода и плотностью тока при поляризации от внешнего источника постоянного электрического тока с последующей оценкой защитной способности ингибитора по плотности тока в ингибированной и неингибированной коррозионных средах.



Рис. 1.3. Оборудование для потенциометрического определения эффективности ингибитора коррозии

Рис. 1.4. Динамика изменения скорости коррозии в процессе контроля эффективности более 90 % ингибиторов коррозии с дозировкой 20 мг/дм³



2. *Метод линейной поляризации (ГОСТ 9.514–99)*. Настоящий метод распространяется на ингибиторы, применяемые в водных системах с рН, близким к нейтральному. Метод лабораторных коррозионных испытаний основан на измерении скорости электрохимической коррозии металла при воздействии на него водной системы, содержащей ингибитор.

Метод испытаний, установленный настоящим стандартом, используют:

- для получения сравнительной оценки защитной способности разных ингибиторов;
- определения защитной способности вновь разработанных ингибиторов;
- подбора оптимального ингибитора для среды заданного состава;
- определения степени универсальности одного ингибитора по отношению к различным металлам;
- выявления области применения (технологические параметры коррозионной среды: состав, концентрация, температура) одного и того же ингибитора.

В каждом конкретном случае разрабатывают программу испытаний, в которой указывают цель испытаний, тип и состав ингибитора, металл образца, количество, форму и размер образцов, продолжительность испытаний, состав среды, температуру и концентрацию ингибитора.

Метод не распространяется на ингибиторы по защите металлов и сплавов, работающих под напряжением, а также чувствительных к коррозионному растрескиванию, межкристаллитной и расслаивающей коррозии.

Сравнительную оценку защитной способности разных ингибиторов проводят на образцах одного вида, прошедших одинаковую подготовку поверхности, и на одном и том же индикаторе поляризационного сопротивления.

Образцы подключают к индикатору поляризационного сопротивления с помощью соединительных проводов и измеряют скорость коррозии.

Индикатор поляризационного сопротивления Р5126, работающий по двухэлектронной схеме измерения, или его аналог.

Диапазон измерений от 1 до 1·10 Ом, погрешность измерений поляризационного сопротивления не более 5 %. Прибор автоматически

пересчитывает измеряемое значение поляризационного сопротивления в скорость коррозии, диапазон измерения скорости коррозии в агрессивной среде от 0,0006 до 50 мм/год.

Образцы-электроды плоской или цилиндрической формы, изолированные друг от друга и закрепленные в электрохимическую ячейку.

Продолжительность испытания должна быть достаточной для установления постоянной скорости коррозии. Замеряемая скорость коррозии считается установившейся для данной системы, если результаты 4–5 замеров, произведенных последовательно, колеблются относительно первого из них с разбросом 5–10 %. Средняя из этих величин принимается за значение установившейся скорости коррозии в данной среде.

3. Электрохимический метод (ГОСТ 9.506–87). Электрохимический метод применяется для качественной предварительной и сравнительной оценки защитной способности ингибиторов в водной части испытываемой среды.

Метод заключается в получении поляризационных кривых, передающих взаимосвязь между потенциалом исследуемого электрода и плотностью тока при поляризации от внешнего источника постоянного электрического тока с последующей оценкой защитной способности ингибитора по плотности тока в ингибированной и неингибированной средах.

Поляризационные кривые могут быть получены гальваностатическим (для металлов, не склонных к пассивации), потенциостатическим или потенциодинамическим методом.

Испытуемой средой служит водная часть ингибированной и неингибированной водно-нефтяной среды, полученная при разделении фаз.

4. Гравиметрический метод (ГОСТ 9.506–87). Гравиметрический метод применяется для количественной оценки защитной способности ингибиторов и выдачи рекомендаций к стендовым испытаниям наиболее эффективных ингибиторов.

Метод заключается в определении потери массы металлических образцов за время их пребывания в ингибированной и неингибированной испытываемых средах с последующей оценкой защитной способности ингибитора по изменению скорости коррозии.

Испытуемыми средами служат ингибированные и неингибированные водно-нефтяная эмульсия и (или) водная часть водно-нефтяной среды.

В каждом режиме проводят не менее двух параллельных испытаний на образцах в количестве не менее трех для каждого испытания. Время испытания образцов в ингибированной и неингибированной испытываемой среде должно быть равным.

5. *Метод вращающегося барабана (ASTM G202 и ASTM G184).* Испытания ингибиторов коррозии на установке «вращающегося барабана» позволяют оценить эффективность защитного действия ингибиторов коррозии при различных режимах потока, моделируя заданный уровень напряжения сдвига среды относительно поверхности образцов. Кроме того, данная испытательная система использует простые плоские образцы, что делает возможным оценку эффективности защитного действия реагентов как относительно общей, так и локальной коррозии (питтинга).

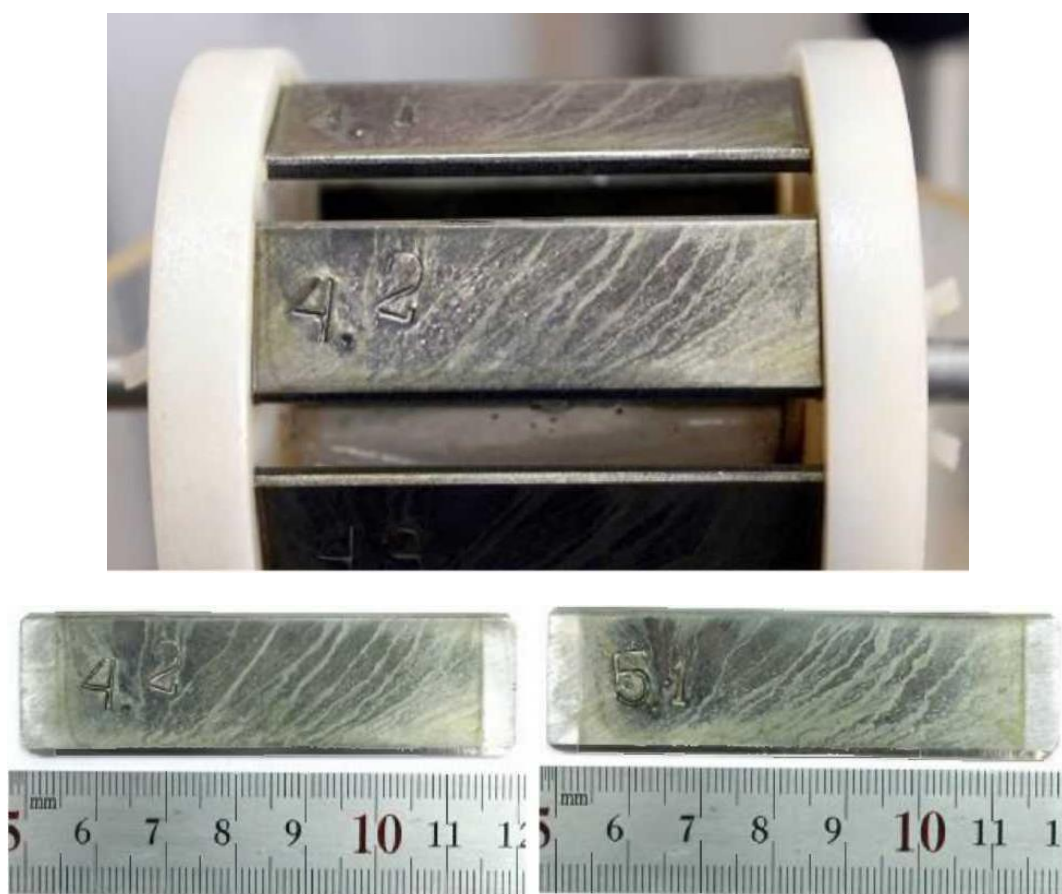


Рис. 1.5. Внешний вид образцов после испытаний в среде с ингибитором коррозии на установке вращающегося барабана

Метод вращающегося барабана является модифицированным гравиметрическим методом, позволяющим учесть больше переменных окружающей среды.

1.4.2. Определение скорости коррозии образцов из стали марки Ст3 в среде ингибитора коррозии

Скорость коррозии образцов из стали марки Ст3 при 20 °С в среде ингибитора коррозии определяют по ГОСТ Р 9.905 гравиметрическим методом.

Условия проведения испытаний конкретизированы в программе, приведенной в МУК ОАО НК «Роснефть» № П1-01.05.М-0044 версия 1.00 от 25.02.2013 г. (п. 4.6).

Условия проведения испытаний:

- статические условия;
- температура: комнатная;
- давление: атмосферное;
- длительность периода коррозии: 24 ч;
- объем испытуемого раствора: 1450 мл;
- объем газового пространства: 50 мл;
- состав газа в газовом пространстве: воздух;
- состав коррозионной среды: товарная форма ингибитора коррозии.

Оборудование, материалы и реактивы:

– весы аналитические, с наибольшим пределом взвешивания 220 г и пределом допускаемой погрешности взвешивания $\pm 0,0002$ г по ГОСТ Р 53228;

– испытательная ячейка (стеклянная банка объемом 1500 мл с завинчивающейся крышкой, к которой крепятся изолированные крючки-держатели образцов);

– стальные образцы в виде пластин размером 50×50×1,5 мм, изготовленные из углеродистой стали марки Ст3 по ГОСТ 380;

– эксикатор по ГОСТ 25336 с безводным хлористым кальцием;

– пинцет по ГОСТ 21241;

– резинка карандашная;

– шкурка шлифовальная, водостойкая; зернистость М40 по ГОСТ 10054;

– бумага фильтровальная по ГОСТ 12026;

– вата медицинская гигроскопическая по ГОСТ 5556;

– спирт этиловый ректификованный по ГОСТ Р 51652;

– ацетон ч., по ГОСТ 2603;

– раствор для удаления продуктов коррозии химическим методом по ГОСТ Р 9.907 состава:

- кислота серная по ГОСТ 4204;
- кислота лимонная по ГОСТ 3652;
- тиомочевина по ГОСТ 6344;
- вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Допускается использование реактивов и аппаратуры, выпускаемых по другой документации, квалификации не ниже указанной.

Подготовка к испытанию. Используются стальные образцы, изготовленные из углеродистой стали марки Ст3 по ГОСТ 380, в виде пластин размером 50×50×1,5 мм. Для подвески образцов в них сверлят отверстие диаметром 5 мм. Образцы около отверстия маркируют цифровым клеймом.

Соотношение площади поверхности образцов к объему коррозионной среды составляет 1:10 (на 1 см² площади образцов 10 см³ ингибитора коррозии).

Перед проведением испытаний образцы подготавливают. Каждый образец маркируют чеканкой и обрабатывают в следующей последовательности:

- шлифовка мокрым способом до шероховатости Ra не более 1,6 мкм;
- промывка в проточной водопроводной воде;
- травление 15 % водным не ингибированным раствором HCl в течение 2 мин;
- промывка в проточной водопроводной воде;
- протирка ватой, смоченной спиртом;
- протирка ватой, смоченной ацетоном;
- сушка в эксикаторе не менее одного часа;
- взвешивание на аналитических весах с погрешностью не более 0,0002 г.

Проведение испытаний. В испытательные ячейки заливают по 1450 мл товарной формы ингибитора коррозии.

Подготовленные образцы с помощью пинцета подвешивают на крючки и устанавливают крышку с повешенными образцами на испытательную ячейку. В каждую испытательную ячейку помещают по три образца для испытаний.

Образцы выдерживают в среде ингибитора коррозии в течение 24 ч.

Сразу после испытаний образцы подвергают визуальному осмотру:

- определяют наличие и характер продуктов коррозии;
- после снятия продуктов коррозии определяют характер коррозии.

Для определения потери массы образцов их обрабатывают в следующей последовательности:

- промывка в проточной водопроводной воде;
- протирка ватой, смоченной спиртом;
- протирка ватой, смоченной ацетоном;
- удаление продуктов коррозии механическим способом с помощью карандашной резинки;
- при наличии плотной пленки из продуктов коррозии допускается их удаление химическим методом по ГОСТ Р 9.907;
- промывка в проточной водопроводной воде;
- протирка ватой, смоченной спиртом;
- протирка ватой, смоченной ацетоном;
- сушка в эксикаторе не менее одного часа;
- взвешивание на аналитических весах.

Примечание. При использовании химического метода удаления продуктов коррозии проводят контрольное травление согласно ГОСТ Р 9.907 (п. 2.3) на образцах, не подвергавшихся коррозионным испытаниям. Потерю массы контрольных образцов учитывают при определении коррозионных потерь.

Обработка результатов. Скорость равномерной коррозии V_k , г/(м²·ч), вычисляют по формуле

$$V_k = \frac{m_1 - m_2}{S \cdot \tau},$$

где m_1 , m_2 – масса образца до и после испытания соответственно, г; S – площадь поверхности образца, м²; τ – время экспозиции, ч.

Скорость коррозионного проникновения K_g , мм/год, вычисляют по формуле

$$K_g = V_k \cdot 1,12,$$

где 1,12 – коэффициент для перевода единиц измерения г/(м²·ч) в мм/год.

За результат измерения принимают среднее арифметическое значение скоростей коррозии трех пластинок.

1.4.3. Определение защитного действия ингибитора в модельной минерализованной воде (Z, %) гравиметрическим методом

Защитное действие ингибитора коррозии в модельной минерализованной воде в лабораторных условиях определяют гравиметрическим методом по ГОСТ 9.506.

Испытания проводят ускоренным методом в рамках согласованной с потребителем программы испытаний, составленной применительно к каждому конкретному месторождению, где планируется применение ингибитора коррозии.

С целью обеспечения соответствия механизма коррозии в эксплуатационных условиях, механизму коррозии в условиях ускоренных лабораторных испытаний, тестирование проводят в водно-солевом растворе, моделирующем состав сточной воды конкретного месторождения. Условия проведения испытаний, а также конструктивные особенности применяемого оборудования, указываются в согласованной с потребителем программе испытаний.

При проверке качества ингибитора коррозии при входном лабораторном контроле допускается проведение испытаний электрохимическим методом по ГОСТ 9.514.

Далее приводится программа проведения лабораторных испытаний ингибитора коррозии гравиметрическим методом в модельном водно-солевом растворе, имитирующем сточную воду Самотлорского нефтегазового месторождения (общая минерализация $M = 18,0$ г/л).

Условия проведения испытаний:

- динамический режим, близкий к турбулентному;
- температура: 40 °С;
- давление: атмосферное;
- длительность периода коррозии: 6 ч;
- концентрация ингибитора коррозии: 20 мг/л;
- объем испытуемого раствора: 1200 мл;
- объем газового пространства: 300 мл;
- концентрация растворенного кислорода (КРК) не более 0,04 мг/л;
- концентрация растворенного углекислого газа: насыщенный при 40 °С.
- минерализованный раствор;

- парциальное давление углекислого газа: 1 атм.;
- состав модельного солевого раствора с минерализацией $M = 18,0$ г/л приведен в табл. 1.2;
- кислотность: $pH = 5,9-6,2$ (при $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ и постоянном барботаже углекислого газа со скоростью 50 мл/мин).

Таблица 1.2

Состав модельного солевого раствора

Солевой состав раствора		Ионный состав раствора	
NaCl	17,0 г/л	Na ⁺	6854 мг/л
CaCl ₂	0,2 г/л	Ca ²⁺	72 мг/л
MgCl ₂	0,2 г/л	Mg ²⁺	51 мг/л
NaHCO ₃	0,6 г/л	HCO ₃ ⁻	436 мг/л
		Cl ⁻	10587 мг/л
M _{общ}	18,0 г/л	M _{общ}	18000 мг/л

Постоянство значений кислотности и КРК на протяжении всего периода испытания обеспечивается содержащимся в минерализованной воде NaHCO₃, свободным газовым объемом и непрерывным барботажем углекислого газа с расходом 50–70 мл/мин на объем испытуемого раствора 1200 мл.

Оборудование, материалы и реактивы:

- весы аналитические, с наибольшим пределом взвешивания 220 г и пределом допускаемой погрешности взвешивания $\pm 0,0002$ г по ГОСТ Р 53228;
- испытательная ячейка;
- циркуляционный термостат, обеспечивающий температуру в рабочем объеме от $+25$ до $+90\text{ }^{\circ}\text{C}$ с допустимой погрешностью $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- перемешивающее устройство (лабораторная магнитная мешалка со скоростью $N = 600-800\text{ мин}^{-1}$ с размером магнитного стержня: $L = 35-40\text{ мм}$, $D = 6-8\text{ мм}$);
- блок подготовки газов БПГ-175, БПГ-38 или аналогичный прибор;
- стальные образцы в виде цилиндрических стержней диаметром 9,0 мм и длиной 80,0 мм, изготовленные из углеродистой стали марки Ст3 по ГОСТ 380;
- эксикатор по ГОСТ 25336 с безводным хлористым кальцием;
- пинцет по ГОСТ 21241;

- резинка карандашная;
- шкурка шлифовальная водостойкая, зернистость М40 по ГОСТ 10054;
- бумага фильтровальная по ГОСТ 12026;
- вата медицинская гигроскопическая по ГОСТ 5556;
- спирт этиловый ректификованный по ГОСТ Р 51652;
- ацетон ч., по ГОСТ 2603;
- натрий хлористый х.ч., ГОСТ 4233;
- бикарбонат натрия х.ч., ГОСТ 4201;
- кальций хлористый, безводный ч., ТУ 6–09–4711–81;
- магний хлористый, 6-водный х.ч., ГОСТ 4209;
- кислота соляная х.ч., ГОСТ 3118, водный раствор с массовой долей 15 %;
- вода дистиллированная, ГОСТ 6709;
- двуокись углерода, жидкая, высший сорт по ГОСТ 8050.

Испытательная ячейка представляет собой стеклянную банку объемом 1500 мл с герметичной крышкой и баней для поддержания заданной температуры. В крышке предусмотрены герметизируемые отверстия для ввода стержней-держателей образцов, отверстие для ввода газа через барботер, отверстие для выхода газа и отверстие для ввода раствора ингибитора коррозии.

Подготовка к испытанию. Образцами для испытания служат исследуемые электроды, изготовленные из углеродистой стали марки Ст3 по ГОСТ 380, в виде цилиндрических стержней диаметром 9,0 мм и длиной 80,0 мм с резьбовой частью длиной 5 мм. Пример электрода приведен на рис. 1.6.

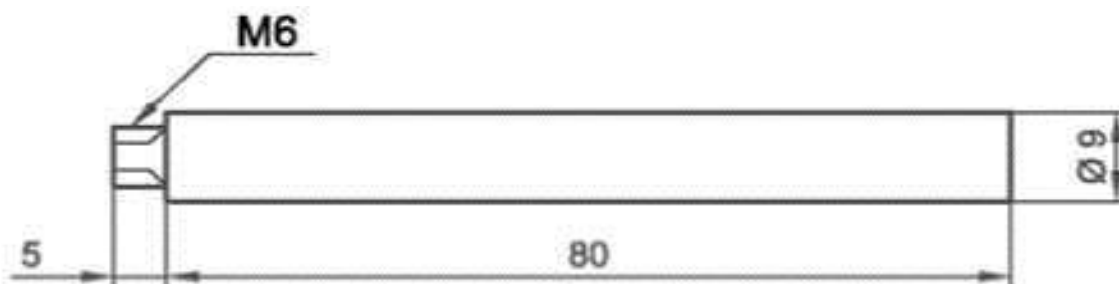


Рис. 1.6. Электрод из углеродистой стали

В каждую испытательную ячейку помещают 3–4 образца. Образцы жестко прикрепляют к торцевой части держателей с помощью резьбы и резиновой прокладки.

Держатели представляют собой фторопластовые стержни диаметром 10,5 мм и длиной 150 мм, с резьбовым отверстием в торцевой части, как изображено на рис. 1.7.

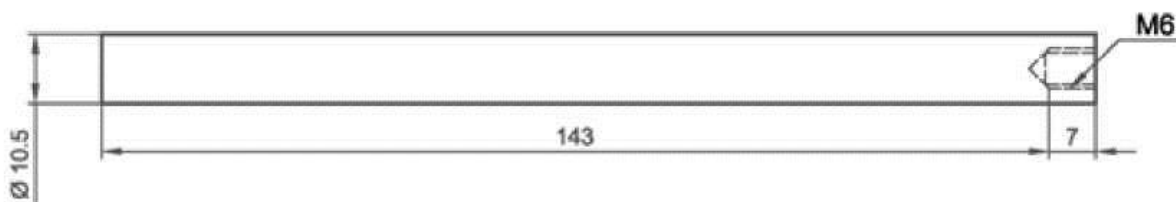


Рис. 1.7. Держатели образцов

Стержни-держатели крепятся в крышке испытательной ячейки с помощью цанговых гаек и резиновых прокладок.

Перед проведением испытаний образцы подготавливают. Каждый образец маркируют чеканкой и обрабатывают в следующей последовательности:

- шлифовка мокрым способом до шероховатости Ra не более 1,6 мкм;
- промывка в проточной водопроводной воде;
- травление 15 % водным не ингибированным раствором HCl в течение 2 мин;
- промывка в проточной водопроводной воде;
- протирка ватой, смоченной спиртом;
- протирка ватой, смоченной ацетоном;
- сушка в эксикаторе не менее одного часа;
- взвешивание на аналитических весах.

Далее проводят подготовку испытательной ячейки. Все детали испытательных ячеек, контактирующих с рабочей средой, перед проведением испытаний должны быть тщательно вымыты в теплой воде с помощью бытовых порошкообразных синтетических моющих средств (СМС) анионного типа.

После промывки ячеек моющим средством, их промывают в теплой проточной воде до полного удаления СМС (субъективно – до исчезновения «скольжения» на стекле) и окончательно промывают дистиллированной водой.

На дистиллированной воде готовят рабочие растворы:

- NaCl, 17,0 г/л, $d^{20} = 1,010$ г/см³;
- CaCl₂, 30,0 %, $d^{20} = 1,282$ г/см³;
- MgCl₂, 20,0 %, $d^{20} = 1,176$ г/см³;
- NaHCO₃, 5,0 %, $d^{18} = 1,035$ г/см³.

Приготовление 5 % рабочего раствора ингибитора коррозии в воде.

В мерной колбе на 100 мл взвешивают $(5,00 \pm 0,02)$ г ингибитора коррозии.

Мерную колбу заполняют дистиллированной водой до метки. Полученный раствор перемешивают.

Проведение испытаний. Собирают установку для проведения испытаний как показано на рис. 1.8.

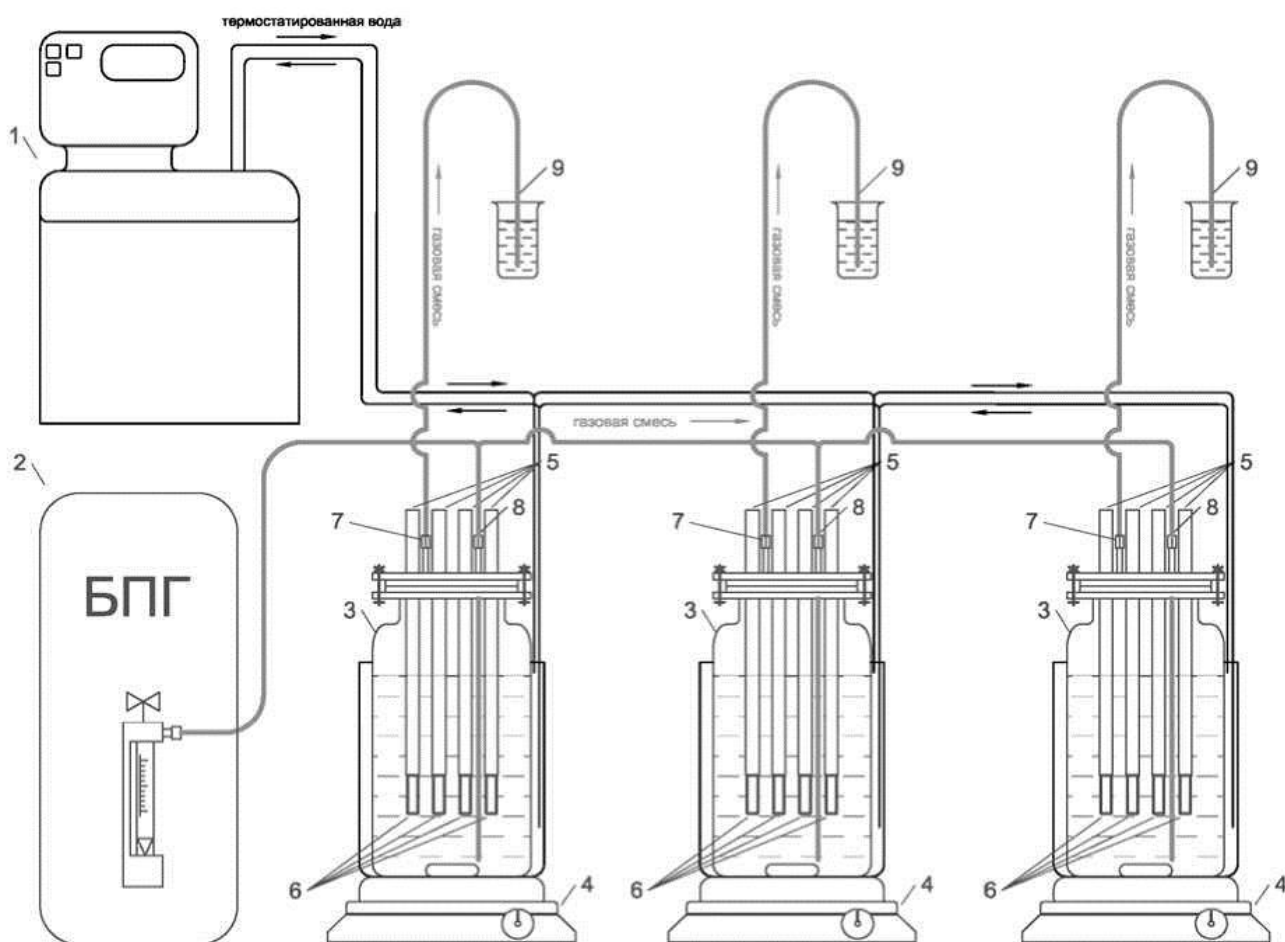


Рис. 1.8. Схема лабораторной установки для измерения защитного действия ингибитора коррозии гравиметрическим методом:

- 1 – термостат;
- 2 – блок подготовки газов;
- 3 – испытательные ячейки;
- 4 – магнитные мешалки;
- 5 – фторопластовые держатели образцов;
- 6 – цилиндрические образцы;
- 7 – штуцер выхода газа;
- 8 – штуцер подачи газа через барботер;
- 9 – водяной затвор

В испытательные ячейки объемом 1500 мл наливают по 1185 мл рабочего раствора NaCl (17,0 г/л) и с помощью шприца вносят 0,62 мл 30,0 % рабочего раствора CaCl₂ и 1,0 мл 20,0 % рабочего раствора MgCl₂. Содержимое перемешивают и добавляют 13,9 мл 5 % рабочего раствора NaHCO₃.

Испытательные ячейки герметично закрывают крышками, помещают на магнитные мешалки, устанавливают скорость перемешивания 600–800 мин⁻¹. С помощью БПГ устанавливают расход углекислого газа в каждую из испытательных ячеек 50–70 мл/мин и поддерживают его на протяжении всего опыта. Запускают циркуляционный термостат и устанавливают температуру 40 °С.

В рабочие испытательные ячейки с помощью шприца вводят ингибитор коррозии в виде 5 % рабочего раствора согласно табл. 1.3.

Таблица 1.3

Дозировки 5 % рабочего раствора для испытаний

Концентрация товарной формы ингибитора коррозии в коррозионной среде С _и , мг/л	Дозировка 5 % водного (d = 1,00 г/мл) рабочего раствора ингибитора коррозии на 1200 мл раствора среды, Д, мл
20	0,48
30	0,72
50	1,20

В контрольную испытательную ячейку ингибитор коррозии не добавляют.

Каждую ячейку в течение одного часа продувают углекислым газом. Далее на держателях закрепляют образцы и помещают их в испытательные ячейки. Образцы выдерживают в коррозионной среде при перемешивании и непрерывном барботаже углекислого газа при температуре 40 °С в течение 6 ч. Сразу после окончания выдержки, образцы извлекают и обрабатывают в следующей последовательности:

- промывка в проточной водопроводной воде;
- протирка ватой, смоченной спиртом;
- протирка ватой, смоченной ацетоном;
- удаление продуктов коррозии механическим способом с помощью карандашной резинки;
- промывка в проточной водопроводной воде;
- протирка ватой, смоченной спиртом;
- протирка ватой, смоченной ацетоном;
- сушка в эксикаторе не менее одного часа;
- взвешивание на аналитических весах.

Обработка результатов. Защитное действие (Z), в %, рассчитывают по формуле

$$Z = \frac{(V_0 - V_1)}{V_0} \cdot 100 \%,$$

где V_0 и V_1 – скорость коррозии без ингибитора и с ингибитором соответственно, $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$; Z – защитное действие ингибитора, %.

Скорость равномерной коррозии V_k , $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$, вычисляют по формуле

$$V_k = \frac{m_1 - m_2}{S \cdot \tau},$$

где m_1 – масса образца до испытания, г; m_2 – масса образца после, испытания, г; S – площадь поверхности образца, м^2 ; τ – время испытания, ч.

Скорость коррозионного проникновения K_g , $\text{мм}/\text{год}$, вычисляют по формуле

$$K_g = V_k \cdot 1,12,$$

где 1,12 – коэффициент для перевода единиц измерения $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ в $\text{мм}/\text{год}$.

За результат измерения принимают среднее арифметическое значение скоростей коррозии не менее трех образцов.

1.4.4. Программа проведения лабораторных испытаний ингибитора коррозии электрохимическим методом в модельном водно-солевом растворе, имитирующем сточную воду Самотлорского нефтегазового месторождения (общая минерализация $M = 18,0 \text{ г}/\text{л}$)

Условия проведения испытаний:

- динамический режим близкий к турбулентному;
- температура: $40 \text{ }^\circ\text{C}$;
- давление: атмосферное;
- концентрация ингибитора коррозии: $20 \text{ мг}/\text{л}$;
- объем испытуемого раствора: 1200 мл ;
- объем газового пространства: 300 мл ;

- концентрация растворенного кислорода (КРК) не более 0,04 мг/л;
- концентрация растворенного углекислого газа: насыщенный при 40 °С.
- модельный минерализованный раствор;
- парциальное давление углекислого газа: 1 атм.;
- состав модельного солевого раствора минерализации $M = 18,0$ г/л приведен в табл. 1.4;
- кислотность: $pH = 5,9-6,2$ (при 40 °С и постоянном барботаже углекислого газа со скоростью 50 мл/мин).

Таблица 1.4

Солевой состав растворов для испытаний

Солевой состав раствора		Ионный состав раствора	
NaCl	17,0 г/л	Na ⁺	6854 мг/л
CaCl ₂	0,2 г/л	Ca ²⁺	72 мг/л
MgCl ₂	0,2 г/л	Mg ²⁺	51 мг/л
NaHCO ₃	0,6 г/л	HCO ₃ ⁻	436 мг/л
		Cl ⁻	10587 мг/л
$M_{\text{общ}}$	18,0 г/л	$M_{\text{общ}}$	18000 мг/л

Постоянство значений кислотности и КРК на протяжении всего периода испытания обеспечивается содержащимся в минерализованной воде NaHCO₃, свободным газовым объемом и непрерывным барботажем углекислого газа с расходом 50–70 мл/мин на объем испытуемого раствора 1200 мл.

Оборудование, материалы и реактивы:

- измеритель скорости коррозии Р-5035, Монитор, Эксперт 004 или импортные коррозиметры фирм: Petrolite Corporation, Magna, Rohrbac Cosasco;
- испытательная ячейка;
- электроды из стали марки Ст3 по ГОСТ 380, предназначенные для работы с коррозиметром;
- циркуляционный термостат, обеспечивающий температуру в рабочем объеме от + 25 до + 90 °С с допустимой погрешностью ± 2 °С;

- перемешивающее устройство (лабораторная магнитная мешалка со скоростью $N = 600\text{--}800 \text{ мин}^{-1}$ с размером магнитного стержня: $L = 35 - 40 \text{ мм}$, $D = 6\text{--}8 \text{ мм}$);
- блок подготовки газов БПГ-175, БПГ-38 или аналогичный прибор;
- эксикатор по ГОСТ 25336 с безводным хлористым кальцием;
- пинцет по ГОСТ 21241;
- шкурка шлифовальная водостойкая, зернистость М40 по ГОСТ 10054;
- вата медицинская гигроскопическая по ГОСТ 5556;
- спирт этиловый ректификованный по ГОСТ Р 51652;
- ацетон ч., по ГОСТ 2603;
- натрий хлористый х.ч., ГОСТ 4233;
- бикарбонат натрия х.ч., ГОСТ 4201;
- кальций хлористый, безводный ч., ТУ 6–09–4711–81;
- магний хлористый, 6-водный х.ч., ГОСТ 4209;
- кислота соляная х.ч., ГОСТ 3118, водный раствор с массовой долей 15 %;
- вода дистиллированная, ГОСТ 6709;
- двуокись углерода, жидкая, высший сорт по ГОСТ 8050.

Испытательная ячейка представляет собой стеклянную банку объемом 1500 мл с герметичной крышкой и баней для поддержания заданной температуры. В крышке предусмотрены герметизируемые отверстия для ввода стержней-держателей образцов, отверстие для ввода газа через барботер, отверстие для выхода газа и отверстие для ввода раствора ингибитора коррозии.

Подготовка к испытанию. На дистиллированной воде готовят рабочие растворы:

- NaCl , 17,0 г/л, $d^{20} = 1,010 \text{ г/см}^3$;
- CaCl_2 , 30,0 %, $d^{20} = 1,282 \text{ г/см}^3$;
- MgCl_2 , 20,0 %, $d^{20} = 1,176 \text{ г/см}^3$;
- NaHCO_3 , 5,0 %, $d^{18} = 1,035 \text{ г/см}^3$.

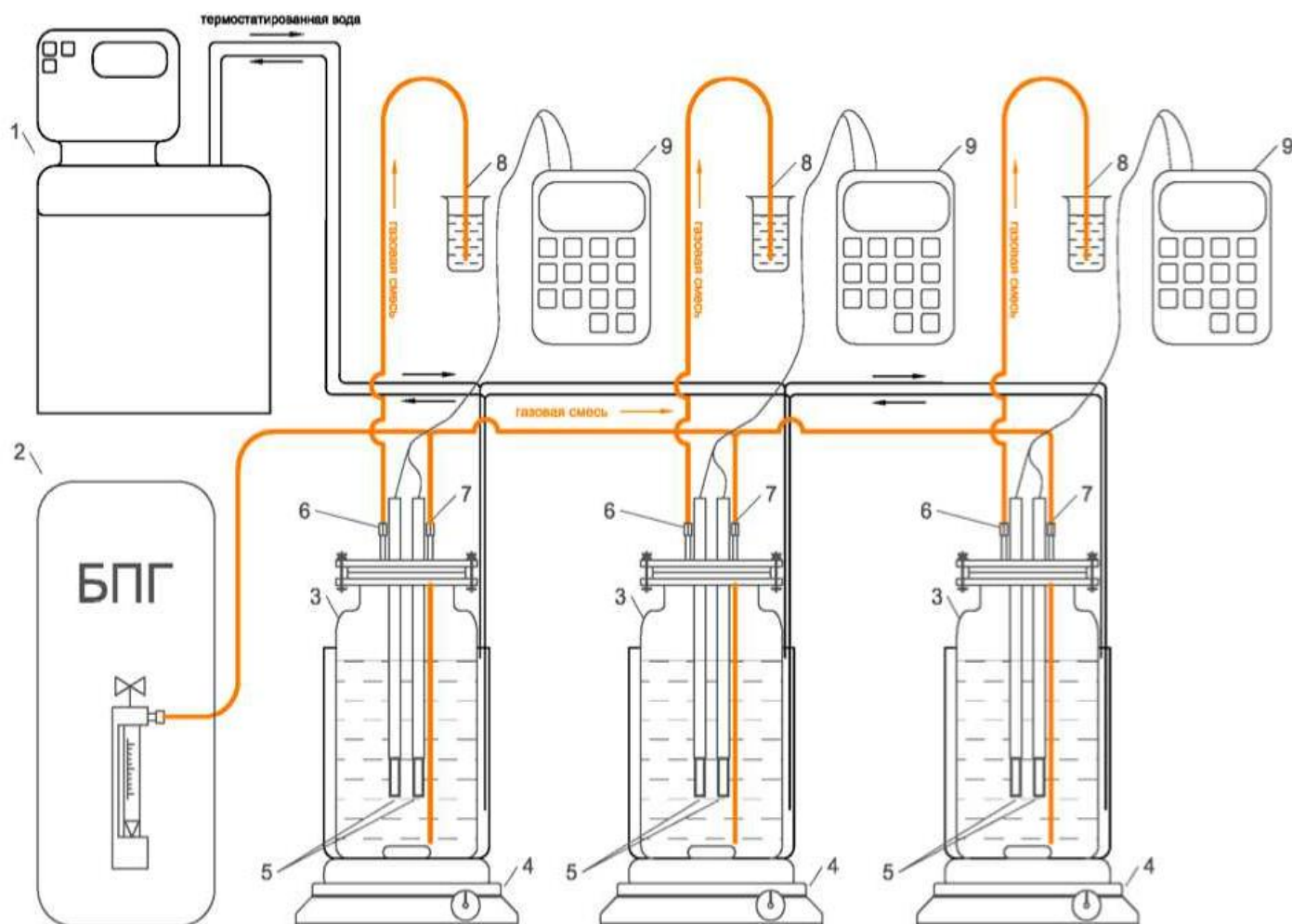
Приготовление 5 % рабочего раствора ингибитора коррозии в воде. В мерной колбе на 100 мл взвешивают $(5,00 \pm 0,02)$ г ингибитора коррозии.

Мерную колбу заполняют дистиллированной водой до метки. Полученный раствор перемешивают.

Проведение испытаний. Собирают установку для проведения испытаний как показано на рис. 1.9.

В испытательные ячейки объемом 1500 мл наливают по 1185 мл рабочего раствора NaCl (17,0 г/л) и с помощью шприца вносят 0,62 мл 30,0 % рабочего раствора CaCl₂ и 1,0 мл 20,0 % рабочего раствора MgCl₂. Содержимое перемешивают и добавляют 13,9 мл 5 % рабочего раствора NaHCO₃.

Испытательные ячейки герметично закрывают крышками, помещают на магнитные мешалки, устанавливают скорость перемешивания 600–800 мин⁻¹. С помощью БПГ устанавливают расход углекислого газа в каждую из испытательных ячеек 50–70 мл/мин и поддерживают его на протяжении всего опыта. Запускают циркуляционный термостат, устанавливают температуру 40 °С и приступают к подготовке электродов датчиков LPR.



*Рис. 1.9. Схема лабораторной установки для измерения защитного действия ингибитора коррозии электрохимическим методом:
1 – термостат; 2 – блок подготовки газов; 3 – испытательные ячейки; 4 – магнитные мешалки; 5 – датчики LPR; 6 – штуцер выхода газа; 7 – штуцер подачи газа; 8 – затворы; 9 – коррозиметры*

Рабочую поверхность электродов датчика LPR непосредственно перед испытанием зачищают водостойкой шкуркой М40 мокрым способом до однородной блестящей металлической поверхности. После зачистки шкуркой электроды промывают в проточной воде и помещают на 2 мин в раствор неингибированной соляной кислоты с массовой долей 15 %. После травления электроды тщательно промывают в проточной водопроводной воде и сразу помещают подготовленный датчик в испытательную ячейку.

После помещения датчиков LPR в испытательные ячейки, устанавливают скорость перемешивания 600–800 мин⁻¹, на БПГ устанавливают расход углекислого газа 50–70 мл/мин (в расчете на одну ячейку). Продувку среды продолжают в течение 1,5–2,0 ч при температуре 40 °С. За это время происходит стабилизация показаний коррозиметра, из системы удаляется кислород, на электродах образуются первичные продукты коррозии. Период стабилизации электродов в коррозионной среде должен продолжаться не менее 1,5 ч, считая с момента помещения датчиков LPR в коррозионную среду.

В процессе продувки среды углекислым газом и предварительной коррозии электродов производят не менее 6 измерений через каждые 15 мин.

После достижения стабилизации показаний коррозиметра, в рабочие ячейки с помощью шприца на 1 мл вводят ингибитор коррозии в виде 5 % рабочего водного раствора согласно табл. 1.5.

Таблица 1.5

Дозировки 5 % рабочего водного раствора ингибитора для испытаний

Концентрация товарной формы ингибитора коррозии в коррозионной среде Си, мг/л	Дозировка 5 % водного (d = 1,00 г/мл) рабочего раствора ингибитора коррозии на 1200 мл раствора среды Д, мл
20	0,48
30	0,72
50	1,20

В контрольную ячейку ингибитор коррозии не вводят.

Через 15 мин с момента ввода ингибитора коррозии производят замеры скорости коррозии в ингибированной среде ($K_{и}$) и в среде без ингибитора ($K_{о}$).

Последующие измерения производят через каждые 15 мин до получения стабильного значения защитного эффекта (Z), рассчитанного по формуле, приведенной далее, т. е. когда модуль разности между последующим и предыдущим значениями защитного эффекта (ΔZ) составит величину не более 0,5 %.

Обработка результатов испытаний. Защитное действие (Z), в %, при данной дозировке ингибитора коррозии определяется по формуле

$$Z = \frac{(K_{о} - K_{и}) \cdot 100}{K_{о}},$$

где Z – защитное действие ингибитора, %; $K_{о}$ – контрольная скорость коррозии в среде без ингибитора, мм/год; $K_{и}$ – скорость коррозии в среде с ингибитором, мм/год.

За значение защитного эффекта при данной концентрации ингибитора принимают первое значение (Z) при котором достигается выполнение условия:

$$\Delta Z = |Z_{(2)} - Z_{(1)}| < 0,5 \%,$$

где $Z_{(1)}$ – предыдущее значение защитного эффекта; $Z_{(2)}$ – последующее значение защитного эффекта; ΔZ – стабилизация.

Проводят не менее двух опытов и принимают среднее значение.

В качестве контрольной скорости коррозии (среда без ингибитора) допускается использовать среднее из двух последних значений показаний коррозиметра в конце 1,5–2,0-часового периода предварительной коррозии, отличающиеся между собой не более чем на 10 %.

Параллельно проводят контрольный опыт. В контрольном опыте ингибитор коррозии не добавляют. Наблюдаемое значение скорости коррозии в контрольном опыте должно оставаться стабильным на протяжении всего периода измерений (не менее 3 ч, считая с момента ввода ингибитора коррозии в рабочие ячейки).

Допустимое снижение скорости коррозии в контрольном опыте не должно превышать 20 % от начального значения за весь период времени измерений.

1.4.5. Определение защитной эффективности ингибиторов водородной коррозии

Метод основан на сравнении числа перегибов на 180°, которые выдерживают металлические образцы в исходном состоянии и после испытаний в коррозионной среде без ингибитора и с ингибитором коррозии. Количество перегибов образца определяют по ГОСТ 1579.

Для испытаний на перегиб используется прибор ИХ5111 или машина ИХ5128.

Контрольные образцы изготавливаются в виде проволоки или ленты. Рекомендуется использование проволоки из стали СВ-08А диаметром 2–4 мм, длиной 90–150 мм.

Обезжиренные образцы в количестве 3–7 штук подвергают коррозионным испытаниям в соответствии с методиками 6 и 7. После окончания коррозионных испытаний образцы вынимают из коррозионной среды, ополаскивают дистиллированной водой, просушивают фильтровальной бумагой и испытывают на перегиб, пользуясь инструкциями на средства испытания и ГОСТ 1579. Недостатком метода может являться заметный разброс данных. Одной из основных его причин является высокая диффузионная подвижность внедряющегося в металл водорода. Поэтому метод имеет ограничение, связанное с промежутком времени от окончания коррозионных испытаний до начала испытаний на перегиб. Длительность этого промежутка должна быть по возможности минимальной, а его величина должна фиксироваться, быть одинаковой в каждой серии испытаний и указываться вместе с результатом испытаний на перегиб с целью сопоставимости с другими.

Степень охрупчивания (N , %) образцов рассчитывается по формулам

$$N = \frac{(n_0 - n) \cdot 100}{n_0},$$

$$N = \frac{(n_0 - n_u) \cdot 100}{n_0}.$$

Степень защиты (Z , %) от охрупчивания металла испытуемым ингибитором рассчитывается по формуле

$$Z = \frac{(n_H - n_0) \cdot 100}{(n_0 - n)},$$

где n_0 – среднеарифметическое число перегибов до разрушения исходных образцов; n – среднеарифметическое число перегибов до разрушения образцов, испытанных в агрессивной среде без ингибитора; n_i – среднеарифметическое число перегибов до разрушения образцов, испытанных в агрессивной среде в присутствии ингибитора.

1.4.6. Определение защитной эффективности ингибиторов коррозии с помощью автоклавных испытаний

Испытания ингибиторов коррозии проводятся в газовой фазе. Преимуществом автоклавных испытаний является возможность создать реальные условия эксплуатации оборудования по температуре и давлению и варьировать их значения в зависимости от поставленной задачи.

Испытания проводят в специальных автоклавах, предназначенных для коррозионных испытаний. Оценка скорости коррозии и эффективности ингибирования проводят гравиметрическим методом.

Нанесение ингибиторной пленки производят методом «смачивания». Металлические образцы после взвешивания помещают в 10 % метанольный раствор ингибитора коррозии на 15 мин, затем их сушат при 30 °С в течение 15 мин. Далее образцы крепят на держателях и помещают в агрессивную среду.

Крепеж образцов на держателях необходимо производить с помощью пинцета во избежание срыва защитной пленки ингибитора. Металлические образцы могут быть подвешены на держателях в крышке, если конструкция автоклава это позволяет, или установлены в индивидуальной ячейке (стакане) таким образом, чтобы не соприкасались друг с другом и со стенкой коррозионной ячейки. Продолжительность испытания должна быть не менее 24 ч.

После завершения испытания проводят мероприятия в соответствии с методикой по определению защитного эффекта ингибиторов коррозии при лабораторном тестировании гравиметрическим методом.

1.5. Определение температуры застывания ингибиторов коррозии

Ингибитор коррозии в жидкой товарной форме должен иметь температуру застывания ниже минимально возможной температуры окружающей среды района. Допускается, по согласованию с нефтяной компанией, поставка и применение ингибиторов коррозии, имеющих высокую температуру застывания, при условии применения технологии, позволяющей разогревать ингибиторы при сохранении ими физико-химических и технологических свойств.

Ингибитор коррозии в жидкой товарной форме должен иметь температуру застывания не выше $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (для условий Поволжской группы месторождений), $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ (для условий Западно-Сибирской и Центрально-Сибирской группы месторождений).

Температура застывания реагента имеет большое значение для условий хранения ингибитора коррозии и условий его закачки. В случае несоответствия температуры застывания ингибитор коррозии может попросту застыть, что доставит определенные и очевидные трудности по его закачке и использованию.

Температуру застывания ингибиторов коррозии обычно определяют по ГОСТ 20287–91 методом Б.

Для упрощения и ускорения процедуры, описанной в ГОСТ, метод модифицируют, определяя температуру застывания без обезвоживания и предварительного нагревания.

1.6. Определение кинематической вязкости ингибиторов коррозии

Вязкость жидкого ингибитора коррозии при применении не должна быть выше указанной в паспортных характеристиках дозирочных насосов, используемых на объектах планируемого применения.

Вязкость ингибиторов коррозии определяют по ГОСТ 33–2016.

Сущность метода заключается в измерении калиброванным стеклянным вискозиметром времени истечения в секундах определенного объема испытуемой жидкости под влиянием силы тяжести при

известной и постоянно контролируемой температуре. Кинематическая вязкость является произведением измеренного времени истечения на постоянную вискозиметра.

Вязкость имеет значение при расчете режима дозирования ингибитора коррозии.

От вязкости также зависят энергозатраты на перекачку ингибитора коррозии и необходимая мощность насоса.

1.7. Определение плотности ингибиторов коррозии

Плотность ингибитора коррозии используется для технологических расчетов при его применении и в связи с этим подлежит обязательному измерению и декларированию.

Также плотность реагента важна для расчета массы реагента при его транспортировке в цистернах, кубах и бочках.

$$m_{\text{брутто}} = m_{\text{химреагента}} + m_{\text{тары}},$$

$$m_{\text{химреагента}} = V \times \rho,$$

где V – объем тары; ρ – плотность химреагента.

Некоторыми химическими реагентами не рекомендуется заполнять весь объем тары. В этом случае фактическая масса реагента зависит от коэффициента заполнения тары и рассчитывается по формуле

$$m_{\text{химреагента}} = V \times \rho \times k,$$

где V – объем тары; ρ – плотность химреагента; k – коэффициент заполнения.

В зависимости от прозрачности ингибитора коррозии плотность измеряют ареометрами общего назначения или ареометрами для нефти и нефтепродуктов.

Определение плотности проводят по ГОСТ 3900–85 или ГОСТ 18995.1–75 с помощью ареометров или пикнометров.

1.8. Определение массовой доли активной основы ингибиторов коррозии

Количество эффективной составляющей ингибитора коррозии выражается в процентах от общей массы.

Массовую долю активной основы в большинстве случаев определяют методом высушивания по ГОСТ 31939–2012, прописывая в технических условиях на продукцию условия испытаний: температуру, время, критерий достижения постоянства массы.

Высушивание химреагентов возможно осуществлять в сушильных шкафах или с помощью автоматических анализаторов влажности.

Активная основа может быть определена и другими способами. Поскольку в ингибиторе коррозии зачастую активной основой являются азотсодержащие реагенты, то содержание активной основы оценивают по аминному числу или титруемому азоту, методы испытания которых рассмотрены в следующих разделах данной главы.

1.9. Определение растворимости и диспергируемости ингибитора в минерализованной воде и нефти

По типу взаимодействия с водной и углеводородной фазами ингибиторы коррозии подразделяются:

- на водорастворимые;
- вододиспергируемые;
- углеводородорастворимые.

Растворимость ингибитора коррозии важна для определения совместимости химреагента с защищаемой средой.

Аппаратура, реактивы, материалы:

- весы аналитические с погрешностью измерения 0,0002 г по ГОСТ Р 53228;
- натрия хлорид по ГОСТ 4233;
- магния хлорид 2-водный по ГОСТ 4209;
- кальция хлорид безводный по ГОСТ 4460;
- натрия сульфат по ГОСТ 4166;

- натрий углекислый кислый по ГОСТ 4201;
- барий хлористый 2-водный по ГОСТ 4108;
- кальций сернокислый по ТУ 6–09–706–76;
- колбы 2-1000-2 по ГОСТ 1770;
- вода дистиллированная по ГОСТ 6709;
- пробирки П 2-25-14/23 ХС по ГОСТ 1770 или пробирки П 2-20-14/23 ХС по ГОСТ 1770;
- микрошприц типа МШ-1 по ТУ 6.2000 5Е2.833.105 ТУ.

Допускается использование аналогичных реактивов и аппаратуры, выпускаемых по другой документации.

Проведение испытания:

1. Растворимость/диспергируемость в минерализованной воде.

Испытание проводят на моделях пластовой воды следующего состава: в мерную колбу вместимостью 1 дм³ помещают 11,36 мг кальция сернокислого; 78,12 мг натрия углекислого кислого; 138600 мг хлористого натрия; 41600 мг хлористого кальция; 40700 мг двухводного хлористого магния; 560 мг двухводного хлористого бария и растворяют в дистиллированной воде. Объем раствора в колбе доводят до метки дистиллированной водой. При наличии осадка отфильтровывают.

Пластовая вода в количестве 10 мл помещается в стандартную мерную пробирку, снабженную притертой стеклянной пробкой. Образец ингибитора в количестве 100 мкл, что примерно соответствует его 1 % концентрации, осторожно добавляется на поверхность воды в пробирке с помощью микрошприца. Пробирка закрывается пробкой, после чего содержимое пробирки перемешивается однократным переворачиванием.

Если после однократного перемешивания содержимое пробирки остается прозрачным, то ингибитор считается водорастворимым. Появление опалесценции говорит об образовании микроэмульсии. Такой ингибитор относится к категории самодиспергируемых.

Если после однократного переворачивания пробирки ингибитор не образует раствор или микроэмульсию, то содержимое пробирки перемешивается более энергично пятикратным переворачиванием. Если после пятикратного перемешивания содержимое пробирки приобретает слабоокрашенное «молочное» состояние, которое сохраняется не менее 12 ч, то такой ингибитор считается диспергируемым. Если после пятикратного переворачивания эмульсия либо не образуется вовсе, либо расслаивается в течение одного часа, то ингибитор считается недиспергируемым в пластовой воде.

2. *Растворимость/диспергируемость в нефти.* В качестве модели нефти используется смесь керосина, газойля и ксилола в соотношении 1:1:1. Модель нефти в количестве 10 мл помещается в стандартную мерную пробирку, снабженную притертой пробкой. Образец ингибитора в количестве 200 мкл, что примерно соответствует его 2 % концентрации, осторожно добавляется на поверхность углеводородов в пробирке с помощью микрошприца. Пробирка закрывается пробкой. Содержимое пробирки перемешивается однократным переворачиванием.

Если после однократного перемешивания содержимое пробирки остается прозрачным, то ингибитор считается нефтерастворимым. Если после однократного перемешивания содержимое пробирки опалесцирует в проходящем свете, то реагент образует микроэмульсию и считается самодиспергируемым. Если после однократного переворачивания пробирки реагент не образует раствор или микроэмульсию, то содержимое пробирки перемешивается более энергично пятикратным переворачиванием.

Если после пятикратного перемешивания содержимое пробирки приобретает состояние эмульсии, которое сохраняется не менее 12 ч, то ингибитор считается диспергируемым. Если содержимое пробирки расслаивается в течение 1–12 ч, то ингибитор считается слабо диспергируемым. В случае если после пятикратного переворачивания эмульсия либо не образуется вовсе, либо расслаивается в течение одного часа, то ингибитор считается недиспергируемым в нефти.

1.10. Определение концентрации азотсодержащих ингибиторов коррозии в пластовых и пресных водах и в нефтяной фазе

Методика определения концентрации азотсодержащих ингибиторов коррозии в пластовых и пресных водах. Данная методика адаптирована и включает в себя порядок определения концентрации азотсодержащих ингибиторов коррозии в нефтяной фазе согласно ASTM D2327.

Данный аналитический метод используется для качественного и количественного (в мг/л) определения азотсодержащих ингибиторов

коррозии в пластовых водах. Этот метод чувствителен к органическим азотным соединениям.

Для количественного определения ингибиторов коррозии в пластовых водах применяется метод, использующий индикатор бромкрезоловый красный. Однако этот метод чувствителен к присутствию:

– H_2S в воде. H_2S взаимодействует с буфером, вследствие чего происходит экстракция окрашивающего ингибитор комплекса в хлорированный растворитель;

– углеводородов в воде. Многие нефти и конденсаты взаимодействуют с комплексообразующими формами. Требуется очень тщательное проведение работ, чтобы уменьшить это влияние;

– двухвалентных катионов в воде (в больших количествах). При $\text{pH} = 5,2$ в пластовой воде с высоким содержанием Ca^{2+} , Mg^{2+} и HCO_3^- образуются карбонатные соли (осадки). Эти осадки влияют на экстракционные процессы.

В настоящее время в соответствии с ASTM D2327 разработана более упрощенная и приемлемая методика, в которой используется индикатор – метилоранжевый, имеющий следующие преимущества:

– окрашенный комплекс индикатор/ингибитор образуется в буферном растворе при $\text{pH} = 3,75$. При данном значении pH ни ионы, ни сульфиды не влияют на результаты анализа.

– для чистой, не содержащей нефти воды, коэффициент распределения комплексов достаточно высок, т. е. достаточно однократной экстракции в дихлорэтаноле. В предыдущем методе требовалась дальнейшая экстракция в едком натре (NaOH) для достижения требуемой чувствительности.

Необходимые материалы и реагенты:

1) Реагенты:

– буферный раствор. В 500 мл дистиллированной воды растворить 125 г KCl и 70 г ацетата натрия ($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Добавить 300 мл ледяной уксусной кислоты и довести объем до 1 л. Довести pH до 3,75, используя при необходимости $\text{HCl}_{\text{конц}}$ или NaOH ;

– раствор индикатора. Растворить 0,05 г метилоранжевого индикатора в дистиллированной воде и довести объем до 100 мл. Этот раствор можно комбинировать с ацетатным буфером, и эта смесь является стабильной;

– дихлорэтан ($\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$) или хлороформ. Данные растворители в обязательном порядке должны быть трехкратно промыты дистиллированной водой из расчета 1 л дихлорэтана или хлороформа на 200 мл

воды. Органический растворитель и воду энергично встряхивают в течение 3 мин, затем на делительной воронке данную смесь разделяют;

- пропанол-2 (изопропиловый спирт) ($[\text{C}_3\text{H}_7]\text{OH}$);
- ингибитор коррозии, применяемый на месторождении.

2) Оборудование:

- делительные воронки (минимум 6 штук) со шлифовыми краниками без смазки;
- набор лабораторной посуды: мерные цилиндры, проградуированные колбы, лабораторные стаканы и т. п.;
- устройство для дозированного отбора/ввода жидкостей;
- спектрофотометр, например, НАСН серии DR, или любой другой, способный работать на длине волны 430 нм. В качестве раствора сравнения необходимо использовать подготовленный дихлорэтан или хлороформ;
- рН-метр с электродами.

Методика определения:

1. Аккуратно приготовить 1 % рабочий раствор ингибитора коррозии в дистиллированной воде (для водорастворимых продуктов) или в гептане или изопропиловом спирте (для нефтерастворимых продуктов).

2. Затем тщательно приготовить калибровочные растворы (используя рабочий раствор), например с концентрациями 0; 4; 8; 12; 16 и 20 г/т. Для калибровочных растворов используется чистая, отфильтрованная, не имеющая в своем составе ингибитор коррозии пластовая вода (где это возможно) или модель пластовой воды с примерно такой же ионной силой. Разница в эффективности стадии экстракции между пластовой водой и искусственной незначительна.

Последовательность действий при калибровке спектрофотометра:

1. Налить по 4 мл буферного раствора и по 2 мл раствора метилоранжевого в чистые делительные воронки. Аккуратно поворачивать их так, чтобы смочить их внутреннюю поверхность (это предупредит образование пленки ингибитора коррозии на стекле).

2. Аккуратно ввести 50 мл калибровочного раствора в делительную воронку. Закрывать ее и несильно взболтать в течение 1 мин (для образования комплекса).

3. Ввести 25 мл дихлорэтана в делительную воронку. Закрывать и энергично взболтать в течение 1 мин.

4. Дать отстояться жидкости в течение 3 мин с тем, чтобы органическая фаза полностью отделилась. Для ускорения процесса разделения можно использовать теплый воздух (фен).

5. Слить нижний слой в чистую емкость и плотно закрыть ее для предотвращения испарения.

6. Повторить п. 3 и 4 и добавить органическую фазу (второй экстракт) в первый экстракт. Этот второй экстракт должен быть практически бесцветен.

7. Повторить пп. от 2 до 6 для каждого калибровочного раствора (все шесть обычно анализируются одновременно).

8. Записать показания коэффициента поглощения при длине волны 430 нм для каждого калибровочного раствора (при 0 г/т прибор калибруется на 0-е значение) и построить калибровочную кривую: коэффициент поглощения – концентрация ингибитора коррозии.

Проботбор. Внутреннюю поверхность емкости для отбора образца исследуемой жидкости необходимо смочить изнутри буферным раствором для предотвращения потери ингибитора коррозии на стенках емкости. Емкость для отбора образца необходимо ополоснуть как минимум трехкратным объемом жидкости, проверяемой на содержание в ней ингибитора коррозии. Рекомендуется производить анализ в тот же день, но не позднее чем через 48 ч после отбора пробы. В случае если проведение испытаний по определению остаточного содержания ингибитора коррозии будет производиться в более поздний срок, чем одни сутки, то пробу образца необходимо законсервировать буферным раствором из расчета 5 мл буферного раствора на 500 мл образца.

Проведение анализа:

1. Следовать пп. 1–6 калибровки, используя для каждого образца свою делительную воронку.

2. Установить коэффициент поглощения при длине волны 430 нм и по калибровочной кривой определить соответствующую ему концентрацию ингибитора коррозии.

Необходимо отметить следующее:

– в случае вододиспергируемых ингибиторов коррозии в п. 1 введите 1 мл изопропилового спирта (на стадиях калибровки и анализа);

– вся стеклянная посуда перед ее контактом с образцом (перед п. 2) должна быть промыта буферным раствором для предупреждения образования пленки ингибитора коррозии на ее внутренней поверхности.

Необходимо обратить внимание, что при $pH = 3,37$ вода, содержащая сульфид-ионы, будет выделять H_2S . Следовательно, перед

добавлением воды в буферный раствор необходимо обеспечить адекватную вентиляцию или использовать индивидуальные средства защиты (химический респиратор с патронами класса А1).

Некоторые экстракты дихлорэтана могут быть мутными вследствие присутствия взвешенной воды или дихлорэтана. В этом случае необходимо ввести по 1 мл изопропилового спирта в каждый образец и встряхнуть емкость. При необходимости можно ввести большее количество изопропилового спирта, но в таком случае то же количество изопропилового спирта должно быть введено в каждый стандартный и анализируемый образец (для того, чтобы коэффициент разбавления был постоянной величиной).

Высокое содержание ионов Fe^{3+} в воде может влиять на результаты анализов. Обычно ионы Fe^{3+} не присутствуют в нефтепромысловых водах. Однако в некоторых случаях может произойти окисление кислородом воздуха Fe^{2+} до Fe^{3+} . Добавление незначительного количества раствора бисульфита натрия (NaHSO_3) в образец с водой приводит к тому, что растворенное в воде железо остается в форме Fe^{2+} .

Образцы, показывающие содержание ингибитора коррозии выше, чем в калибровочной кривой, перед анализом должны разбавляться. Можно также построить новую калибровочную кривую с более широким диапазоном концентраций ингибитора коррозии.

Определение концентрации азотсодержащих ингибиторов коррозии в нефтяной фазе. Методика определения концентрации азотсодержащих ингибиторов коррозии в нефтяной фазе аналогична приведенной методике для водной фазы. Используется та же калибровка, что и для определения концентрации ингибитора в пластовых и пресных водах.

Методика определения отличается процедурой «Анализ образцов». Для каждого измерения потребуется две делительные воронки (№ 1 – для экстракции ингибитора из нефти в дистиллированную воду, содержащую индикатор; № 2 – для повторной экстракции ингибитора из дистиллированной воды в дихлорэтан).

1. Налить 4 мл буферного раствора и 2 мл раствора метилоранжевого в делительную воронку № 1. Аккуратно поворачивать ее так, чтобы смочить ее внутреннюю поверхность (это предупредит образование пленки ингибитора коррозии на стекле).

2. Аккуратно ввести 50 мл дистиллированной воды в делительную воронку № 1 и перемешать с буферным раствором и индикатором. Добавить 50 мл пробы нефти, в которой необходимо определить концентрацию ингибитора коррозии. Закрывать воронку № 1 и взболтать

в течение 1 мин (для перехода ингибитора коррозии в дистиллированную воду и образования комплекса). Поставить плотно закрытую воронку № 1 в тепло (например, стакан с горячей водой) и подождать несколько минут до полного расслоения смеси. Охладить воронку № 1 в струе воды для нормальной работы сливного краника. Слить водную фазу в чистую делительную воронку № 2. Категорически нельзя допускать попадания нефти в воронку № 2.

3. Ввести 25 мл дихлорэтана в делительную воронку № 2, содержащую водный экстракт. Закрывать и энергично перемешивать в течение 1 мин.

4. Дать отстояться жидкости в течение 3 мин с тем, чтобы органическая фаза полностью отделилась.

5. Слить нижний слой в чистую емкость и плотно закрыть ее для предотвращения испарения.

6. Повторить пп. 3 и 4 и добавить органическую фазу (второй экстракт) в первый экстракт. Этот второй экстракт должен быть практически бесцветен.

7. Записать показания коэффициента поглощения при длине волны 430 нм для органической фазы, применяя ту же калибровку, что и для определения концентрации ингибитора в пластовых и пресных водах.

1.11. Методика количественного определения содержания ингибитора коррозии фотометрическим методом в водной фазе водонефтяной смеси

Метод основан на взаимодействии катионных поверхностно-активных (КПАВ) азотсодержащих соединений (в том числе и имидазолинового типа) с метиловым оранжевым ($pK = 3,7$) в водном растворе при $pH = 3,5-4,1$ с образованием окрашенного в желтый цвет ($\lambda_{max} = 430$ нм) комплекса. Комплекс преимущественно растворим в хлороформе, чем в водно-солевом растворе. Его экстрагируют в хлороформ и фотометрируют. Содержание ингибитора определяют по предварительно построенному калибровочному графику.

Диапазон определяемых концентраций 0–1000 мг/л. Чувствительность метода 1–2 мг/л. Погрешность определения не превышает 20 отн. %. Продолжительность определения 30 мин.

Мешающие факторы – другие азотсодержащие органические вещества (амины, аминокамиды, аминокислоты), серо- и фосфорсодержащие КПАВ, образующие комплексы с метилоранжем в кислой среде.

Метод крайне чувствителен к присутствию органических азотистых соединений, поэтому обязательным требованием является чистота стеклянной посуды и применяемых реактивов, особенно хлороформа.

Аппаратура и реактивы:

– спектрофотометр типа Spesol-11, ФЭК-57, КФК-3 с погрешностью определения оптической плотности $\pm 0,001$;

– весы аналитические ВЛР-200 с погрешностью взвешивания 0,0002 г;

– перемешивающее устройство ПЭ-6410М «ЭКРОС» с частотой колебаний 250 кол./мин;

– рН-метр лабораторного типа;

– автоматические пипетки «Ленпипет» объемом от 0 до 40 мкл и от 40 до 200 мкл или микрошприцы для газовой хроматографии (типа Hamilton) объемом от 0 до 50 мкл и от 0 до 200 мкл;

– колбы мерные емкостью 1000, 250, 25 см³ по ГОСТ 1770;

– делительные воронки емкостью 100 см³ с шлифованным краником;

– воронки конические диаметром 40 мм;

– колбы конические, емкостью 100 см³, со стеклянным шлифом;

– фильтр бумажный диаметром 70 мм;

– тригидрат ацетата натрия осч., ТУ–6–09–1567–78;

– хлористый калий ч.д.а., ГОСТ 4234;

– уксусная кислота ледяная х.ч., ГОСТ 61;

– метиловый оранжевый, ТУ–6–09–4530–77;

– изопропиловый спирт х.ч., ТУ 2632–015–11291058–95;

– хлороформ ч.д.а., ТУ 2631–020–11291058–96;

– дистиллированная вода.

Требования безопасности. При выполнении измерения должны быть соблюдены следующие требования безопасности:

– все работы, связанные с ледяной уксусной кислотой, хлороформом или дихлорэтаном должны проводиться в вытяжном шкафу в защитных очках и резиновых перчатках;

– при попадании кислоты на кожу – смыть обильной струей воды.

Проведение анализа. Приготовление буферного раствора (рН 3,5–4,1) с индикатором. Растворяют 100 г КСl и 59 г тригидрата ацетата натрия в 500 мл дистиллированной воды, добавляют 200 мл ледяной уксусной кислоты и переносят в мерную колбу на 1 л.

Растворяют 0,2 г метилоранжа в 50 мл дистиллированной воды и прибавляют к раствору в колбе. Раствор в колбе перемешивают и доводят объем дистиллированной водой до 1 л.

Полученный буферный раствор фильтруют на складчатом фильтре.

Приготовление раствора ингибитора коррозии в изопропанол, с содержанием ингибитора 10000 мг/л (10 г/л). В мерную колбу на 50 мл на аналитических весах взвешивают ($5,00 \pm 0,02$) г ингибитора коррозии. Добавляют изопропанол до метки. Полученный раствор перемешивают.

Подготовка минерализованной воды. При приготовлении стандартных растворов ингибитора, которые используются при построении калибровочного графика, применяют минерализованную воду данного конкретного направления, где планируется проведение анализов. Пробу водонефтяной смеси (2–5 л, в зависимости от обводненности) не содержащую ингибитор коррозии и дезмульгатор (отбор производят выше точки ввода химреагентов) отстаивают, отделяют чистый водный слой и фильтруют его на складчатом бумажном фильтре от остатков нефтепродуктов и взвешенных частиц. Количество подготовленной таким образом минерализованной воды должно составлять не менее 1 л. Допускается применение минерализованной воды, моделирующей состав пластовой воды данного направления.

Последовательность действий при калибровке спектрофотометра. Приготовление стандартных растворов ингибитора коррозии в минерализованной воде для построения калибровочного графика.

Берут 5 нумерованных мерных колб объемом 100 мл и с помощью микрошприца в колбы дозируют 0; 30; 50; 100; 200; 300 мкл раствора ингибитора, что соответствует концентрациям 0; 3; 5; 10; 20; 30 мг/л ингибитора коррозии в минерализованной воде.

Интенсивно встряхивают и оставляют растворы на 5–10 мин до полного растворения.

Полученные растворы перед проведением процедуры калибровки фильтруют на складчатом фильтре $D = 7$ см. Первую порцию фильтрата (15–20 мл) отбрасывают.

Берут 5 конических колб объемом 100 мл с пришлифованными пробками. В каждую колбу вносят по 30 мл стандартных растворов ингибитора коррозии в минерализованной воде, добавляют 10 мл буферного раствора с индикатором, закрывают пробкой и несильно встряхивают 1 мин для образования комплекса.

В каждую колбу добавляют по 15 мл хлороформа¹, закрывают пробками и помещают на перемешивающее устройство. Встряхивание на платформе производят в течение 2 мин с интенсивностью 200–250 колебаний в минуту.

После встряхивания содержимое колб переносят на расслоение в делительные воронки до полного отделения нижнего слоя (3–5 мин).

Фильтруют нижний хлороформенный слой через складчатый фильтр $D = 7$ см в чистые сухие колбы объемом 50 мл и закрывают пробками.

Через 10–15 мин измеряют оптическую плотность полученных растворов относительно хлороформа на длине волны 430 нм в кюветах с толщиной слоя 10 мм.

По результатам измерений строят калибровочный график в координатах D (оптическая плотность) – $C_{\text{ингибитора}}$ (мг/л).

Пробы образцов отбирают из трубопровода через специальный пробоотборник с нижней образующей трубы. Забор проб производит подготовленный оператор, прошедший инструктаж по методике отбора и консервации проб водонефтяной смеси для анализа на остаточное содержание ингибитора коррозии.

Пробы отбирают в чистые сухие стеклянные бутылки объемом 500 мл с завинчивающимися крышками. Отбор проб жидкости производят в следующей последовательности:

– промывка пробоотборника в течение 1–1,5 мин жидкостью, вытекающей из трубопровода;

– промывка бутылки для образца жидкостью, вытекающей из пробоотборника (заполняют бутылку не менее чем на $\frac{3}{4}$, закрывают пробкой, интенсивно встряхивают 15–20 с и выливают в слив). Операцию промывки бутылки производят дважды;

– забор пробы. Объем пробы должен быть не менее 400 мл.

Пробу после отбора герметично закрывают, указывают дату и время отбора и доставляют в лабораторию для проведения анализа. Рекомендуются производить анализ в тот же день, но не позднее чем через 48 ч после отбора пробы.

Делительную воронку предварительно ополаскивают 20 мл анализируемой пробы. В подготовленную делительную воронку помещают 150–200 мл анализируемой пробы, отделяют водный слой

¹ Хлороформ, поступающий в продажу в качестве стабилизатора, содержит этиловый спирт, повышенные концентрации которого приводят к появлению окраски в холостой пробе. С целью удаления этанола рекомендуется производить предварительную промывку хлороформа дистиллированной водой. На 1 л хлороформа берут 100 мл дистиллированной воды. Хлороформ с дистиллированной водой интенсивно встряхивают 2–3 мин, после чего на делительной воронке отделяют хлороформ, а водный слой отбрасывают. Промывку производят три раза.

и фильтруют его на складчатом фильтре $D = 7$ см. Первую порцию фильтрата (15–20 мл) отбрасывают. В две конические колбы на 100 мл с пришлифованными пробками помещают по 30 мл отфильтрованного анализируемого раствора, вводят по 10 мл буферного раствора с индикатором, закрывают и несильно встряхивают 1 мин для образования комплекса.

В каждую колбу добавляют 15 мл хлороформа, закрывают пробками и помещают на перемешивающее устройство. Встряхивание на платформе производят в течение 2 мин с интенсивностью 200–250 колебаний в минуту.

После встряхивания содержимое колб переносят на расслоение в делительные воронки до полного отделения нижнего слоя (3–5 мин).

Фильтруют нижний хлороформенный слой через складчатый фильтр $D = 7$ см в чистые сухие колбы объемом 50 мл и закрывают пробками.

Через 10–15 мин измеряют оптическую плотность полученных растворов относительно хлороформа на длине волны 430 нм в кюветах с толщиной слоя 10 мм.

Измерив величину оптической плотности рабочего раствора, по калибровочному графику находят концентрацию ингибитора коррозии в анализируемом растворе.

За результат анализа принимают среднее арифметическое значение как минимум двух параллельных определений, расхождение между которыми не должно превышать 20 отн. %.

1.12. Определение совместимости (взаиморастворимости) ингибитора коррозии с другими реагентами

В стеклянные 100 мл лабораторные цилиндры со шлифом наливаются товарные формы проверяемых химических реагентов, цилиндры закрываются пробками и встряхиваются вручную в течение 2 мин.

Если сразу при встряхивании (или после) в какой-либо смеси наблюдается появление взвеси, хлопьев, осадка, которые не исчезают после 20–40 мин отстоя с небольшим перебалтыванием, то реагенты считаются несовместимыми.

Если сразу при встряхивании (или после) в какой-либо смеси наблюдается некоторое помутнение, даже появление взвеси, которое

исчезает после 20–40 мин отстоя с небольшим взбалтыванием, то исследования продолжают дальше.

Цилиндры со смешанными реагентами помещаются в водяную баню и выдерживаются в течение 2–3 ч при температуре 30 °С. В течение времени выдержки также проверяется появление взвеси, хлопьев, осадка.

Если смеси реагентов продолжают оставаться прозрачными, то выполняется их постепенное охлаждение в течение 2–3 ч до температуры –30 °С. Охлаждение осуществляется путем охлаждения цилиндров в насыщенном водном растворе хлористого кальция CaCl_2 или выдержкой в криостате. Охлажденные смеси реагентов выдерживаются не менее одного часа.

Рекомендуется выполнить 2–3 цикла «нагрева – охлаждения».

Если после выполнения цикла (циклов) «нагрева – охлаждения» смеси реагентов продолжают оставаться прозрачными, без появления взвеси, хлопьев, осадка, то реагенты считаются совместимыми (взаиморастворимыми) и могут применяться в технологическом цикле нефтепромысла путем закачки с одного БРХ.

1.13. Определение аминного числа ингибитора коррозии

Метод заключается в потенциометрическом титровании продукта уксуснокислым раствором хлорной кислоты.

Оборудование, материалы, реактивы:

- иономер универсальный ЭВ-74 со стеклянным и хлорсеребряным электродами;
- мешалка магнитная с магнитом, заправленным в стекло или тефлон (ТУ 25–11–834–80);
- весы лабораторные общего назначения по ГОСТ Р 53228 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г;
- набор гирь F1 (массой от 1 мг до 200 г), по ГОСТ OIML R 111-1;
- линейка измерительная по ГОСТ 427;
- бюретки 1–2–2–10–0,02 и 1–32–10–0,05 по ГОСТ 29251;
- стакан Н-2-50 ТХС по ГОСТ 25336;
- кислота уксусная по ГОСТ 61;

– уксуснокислый раствор хлорной кислоты молярной концентрации $C(\text{HClO}_4) = 0,1$ моль/дм³ (0,1Н), готовят по ГОСТ 25794.3 п. 2.3 без добавления уксусного ангидрида.

Проведение анализа. Определяют массу пустого стаканчика путем взвешивания с точностью до четвертого десятичного знака. В стаканчик помещают пробу продукта массой 0,1–0,2 г и взвешивают. Результаты взвешивания в граммах записывают с точностью до четвертого десятичного знака. К пробе в стаканчике добавляют 20 см³ уксусной кислоты, помещают в стаканчик якорь магнитной мешалки и устанавливают электроды. Титруют при перемешивании уксуснокислым раствором хлорной кислоты молярной концентрации $C(\text{HClO}_4) = 0,1$ моль/дм³. Вначале титрант прибавляют порциями по 0,2 см³. При приближении к точке эквивалентности продолжают титрование по 0,1 см³.

Обработка результатов. Объем уксуснокислого раствора хлорной кислоты, израсходованный на титрование, определяют графическим способом – построением кривой титрования зависимости потенциала E (мВ) от объема титранта V (см³).

Аминное число (А. ч.) в мг HClO_4 /г вычисляют по формуле

$$\text{А. ч.} = \frac{C \times 100,5 \times V}{m},$$

где C – точная концентрация хлорной кислоты, установленная по ГОСТ 25794.3 п. 2.3 без добавления уксусного ангидрида; 100,5 – молярная масса эквивалента хлорной кислоты концентрации $C(\text{HClO}_4) = 0,1$ моль/дм³, г/моль; V – объем раствора хлорной кислоты концентрации точно 0,1 моль/дм³, израсходованный на титрование, см³; m – масса навески продукта, г.

За результат измерений принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, расхождение между которыми не превышает значения допускаемого расхождения, равного $\pm 2,5$ мг HClO_4 /г при доверительной вероятности $P = 0,95$.

1.14. Определение содержания титрируемого азота

Общее содержание титрируемого азота в процентах определяют по следующей методике.

Оборудование, материалы, реактивы:

– весы аналитические равноплечие с пределом взвешивания 200 г, ценой деления не более 0,0001 г, не ниже 2-го класса по ГОСТ Р 53228;

– стаканы В-2-100ТКС по ГОСТ 25336;

– прибор для проведения потенциометрического титрования – иономер ЭВ-74, или И-120, И-130 или рН-метр типа рН-150М, или рН-4100 с рабочим диапазоном значений рН от 0 до 14 со стеклянным и хлорсеребряным электродами по ГОСТ 22261;

– мешалка магнитная ТУ 25–11–834–80;

– цилиндр 2-50 по ГОСТ 1770;

– колба мерная 2-1000-2 по ГОСТ 25336;

– микробюретка с автоматическим нулем объемом 10 мл с ценой деления 0,02 мл, 2-й класс точности, ТУ 25–11–834–80;

– бюкс СВ 19/9 по ГОСТ 25336;

– кислота уксусная х.ч., ГОСТ 61;

– кислота хлорная х.ч. Раствор молярной концентрации $C = 0,1 \text{ моль/дм}^3$ (0,1 М) в уксусной кислоте;

– бифталат калия ч.д.а.

Приготовление раствора хлорной кислоты в уксусной кислоте концентрацией $C = 0,1 \text{ моль/дм}^3$. В мерную колбу объемом 1000 см³ добавляют 500 см³ ледяной уксусной кислоты и постепенно, при перемешивании добавляют 12,4 см³ хлорной кислоты плотностью 1,479 г/см³ (55 % вес.). Полученный в колбе раствор доводят до метки ледяной уксусной кислотой. Точную концентрацию раствора хлорной кислоты в уксусной кислоте устанавливают по бифталату калия, предварительно высушенному при температуре 120 °С в течение 2 ч. Навеска бифталата калия массой – 0,09–0,11 г. Проводят не менее трех определений по описанному далее способу.

Точную концентрацию раствора хлорной кислоты (моль/л) рассчитывают по формуле

$$C = \frac{g \cdot 1000}{V_T \cdot M},$$

где g – навеска бифтала калия, г; M – молекулярная масса бифталата калия, равная 204,224; V_T – эквивалентный объем раствора хлорной кислоты, см³, пошедший на титрование навески пробы.

Проведение анализа. Навеску продукта 0,07–0,15 г помещают в бюкс, закрытый плотно притертой крышкой, и взвешивают на

аналитических весах с точностью до четвертого знака. В бюкс добавляют 40 см³ уксусной кислоты, ставят бюкс на магнитную мешалку и перемешивают до полного растворения навески продукта. В полученный раствор погружают стеклянный и хлорсеребряный электроды, подсоединенные к измерительному прибору для проведения потенциометрического титрования.

Титрование проводят 0,1 М раствором хлорной кислоты в уксусной кислоте порциями по 0,2 см³. Добавив порцию раствора хлорной кислоты из бюретки в контрольный раствор и выждав 0,5 мин, в рабочий журнал записывают объем раствора титра, пошедший на титрование, и соответствующую ЭДС по прибору. Титрование проводят до тех пор, пока величина ЭДС не будет изменяться после добавления очередной порции титра на величину не более 7 мВ.

Точку эквивалентности находят по кривой титрования (графику зависимости измеренного потенциала от добавленного объема титранта или второй производной потенциала от объема титранта).

Общее содержание титрируемого азота (%) рассчитывают по формуле

$$\%N = \frac{1,4 \cdot V_T \cdot C_T}{g},$$

где V_T – эквивалентный объем раствора хлорной кислоты, см³, пошедший на титрование аминных групп, см³; C_T – точная концентрация раствора хлорной кислоты, моль/дм³; g – масса навески продукта, г.

За результат анализа принимают среднее арифметическое как минимум двух параллельных определений, расхождения между которыми не превышают 5 % относительно среднего значения.

1.15. Определение концентрации водородных ионов (рН)

Оборудование, реагенты, материалы:

– рН-метр или иономер универсальный ЭВ-74 со стеклянным и хлорсеребряным электродами;

– стакан В-1(2) – 100ТХС по ГОСТ 25336;

– мешалка магнитная с магнитом, заплавленным в стекло или тефлон;

– вода дистиллированная по ГОСТ 6709, свежeproкипяченная в течение 30 мин, с рН 6,2–7,2 при 20 °С;

– растворы буферные для рН-метрии, готовят по ГОСТ 4919.2.

Подготовка к испытанию. рН-метр и электроды подготавливают к работе в соответствии с инструкцией, прилагаемой к прибору. Затем прибор настраивают по буферному раствору, рН которого отличается от предполагаемого значения не более чем на 2 ед. рН по буферному раствору проверяют ежедневно перед измерением и после его проведения.

Определение рН проводят либо у товарной формы реагента, либо у его рабочего раствора определенной концентрации. Для приготовления раствора навеску реагента, взвешенную с точностью до четвертого десятичного знака, растворяют в точно измеренном количестве растворителя (вода, спирт и т. д.). Концентрация раствора w в массовых процентах рассчитывают по формуле

$$w = m_{\text{реаг}} / (m_{\text{реаг}} + m_{\text{р-ля}}) \cdot 100 \%,$$

где $m_{\text{реаг}}$ – масса реагента, г; $m_{\text{р-ля}}$ – масса растворителя, г.

Измерения следует выполнять не позднее, чем через 30 мин после приготовления раствора.

Глава 2. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

Поскольку методы испытаний, изложенные в гл. 1, применяются в промышленности и иногда сложно реализуемы в условиях обучения студентов высших учебных заведений навыкам лабораторных работ, то авторы предлагают упрощенные методы проведения испытаний ингибиторов коррозии для проведения лабораторных занятий.

Лабораторная работа 1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТИ КОРРОЗИИ ГРАВИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Цель работы: определить скорость коррозии металла по изменению массы образца в коррозионной среде.

Краткие теоретические сведения

Сущность гравиметрического метода заключается в определении потери массы металлических образцов за время их пребывания в испытываемой среде. При гравиметрическом методе скорость коррозии характеризуется массовым показателем K_m (г/м²·ч):

$$V = (m_0 - m_1) / S \cdot \tau,$$

где m_0 и m_1 – масса образца до и после опыта соответственно, г; S – площадь поверхности образца, м²; τ – время проведения опыта, ч.

Метод определения скорости коррозии по потерям массы имеет ряд недостатков: трудно полностью удалить все продукты коррозии, не затрагивая основной металл, невозможно оценивать неравномерную коррозию и межкристаллитное коррозионное разрушение.

Образцы, предназначенные для гравиметрических измерений, могут иметь разнообразную форму, но для получения быстрых и точных результатов необходимо, чтобы они обладали максимальной площадью

для испытаний при минимальной массе, что связано с разрешающей способностью аналитических весов. Потеря массы по величине должна быть на один порядок выше разрешающей способности весов, т. е. образцы должны быть как можно более тонкими. Поверхность образцов должна иметь высокий и одинаковый класс шероховатости, так как у образцов с неровной поверхностью реальная площадь может намного превышать геометрическую, что приводит к погрешностям в расчетах.

Марка стали Ст3. Сталь 3 – это универсальный конструкционный материал. Она применяется для изготовления различных элементов для сварных и несварных конструкций, а также деталей, работающих при положительных температурах.

Химический состав. Марку Ст3 относят к углеродистым конструкционным сталям обыкновенного качества. В состав входят следующие химические элементы:

- углерод – до 0,22 %;
- кремний – до 0,17 %;
- марганец – до 0,65 % и многие другие, в том числе хром и никель.

Методика проведения эксперимента

Перед проведением опыта металлическую пластинку зачищаем наждачной бумагой, тщательно обезжириваем органическими растворителями, промываем водой. Обезвреживание считается законченным, если при промывке водой вся поверхность образца смачивается равномерно. Подготовленный сухой образец высушиваем и взвешиваем на аналитических весах с точностью до 0,0002 г. Затем образец погружаем в раствор и выдерживаем стальную пластину в этом растворе 24 ч. После этого Ст3 извлекаем из раствора, зачищаем стирательной резинкой, промываем водой, высушиваем фильтровальной бумагой и снова взвешиваем.

Скорость коррозии рассчитываем по формуле

$$V = (m_0 - m_1) / S \cdot \tau,$$

где m_0 и m_1 – масса образца до и после опыта соответственно, г; S – площадь поверхности образца, m^2 ; τ – время проведения опыта, ч.

Площадь поверхности образца рассчитываем по формуле

$$S = (2 \cdot a \cdot b),$$

где a , b – длины сторон прямоугольного образца.

Лабораторная работа 2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ ПО РАЗНОСТИ СКОРОСТЕЙ КОРРОЗИИ В ИНГИБИРОВАННОЙ И НЕИНГИБИРОВАННОЙ СРЕДАХ ГРАВИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Цель работы: оценить эффективность действия ингибитора коррозии по изменению скорости коррозии металла в коррозионной среде с добавлением ингибитора и без добавления.

Краткие теоретические сведения

Ингибиторы коррозии – химические соединения, которые, присутствуя в коррозионной системе в достаточной концентрации, уменьшают скорость коррозии без значительного изменения концентрации любого коррозионного реагента. Содержание ингибиторов в коррозионной среде должно быть небольшим. Ингибитором коррозии может быть как одно соединение, так и смесь нескольких соединений. Эффективность ингибиторов оценивается степенью защиты (в %), которая при полной защите равна 100 %.

Количественная оценка действия ингибитора на скорость коррозионного процесса характеризуется коэффициентом ингибирования, называемым также защитным действием Z . Коэффициентом ингибирования называется отношение скорости коррозии металла в среде, не содержащей ингибитора, к скорости коррозии того же металла после введения в эту среду ингибитора.

Методика проведения эксперимента

Готовим модельный раствор, имитирующий промышленную воду, следующего состава:

- $\text{CaSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 0,14 г/л;
- NaCl – 163 г/л;
- $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 17 г/л;
- $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 34 г/л.

Наливаем промышленную воду в два стакана. В один стакан добавляем ингибитор коррозии в концентрации 50–150 г/л.

Перед проведением опыта металлическую пластинку зачищаем наждачной бумагой, тщательно обезжириваем органическими растворителями, промываем водой. Обезвреживание считается законченным, если при промывке водой вся поверхность образца смачивается равномерно. Подготовленный сухой образец высушиваем и взвешиваем на аналитических весах с точностью до 0,0002 г. Затем один образец погружаем в промышленную воду без ингибитора, а другой – в промышленную воду с ингибитором, выдерживаем стальную пластину 24 ч. После этого Ст3 извлекаем из среды, зачищаем стиральной резинкой, промываем водой, высушиваем фильтровальной бумагой и снова взвешиваем.

Скорость коррозии рассчитываем по формуле

$$V = (m_0 - m_1) / S \cdot \tau,$$

где m_0 и m_1 – масса образца до и после опыта соответственно, г; S – площадь поверхности образца, m^2 ; τ – время проведения опыта, ч.

Площадь поверхности образца рассчитываем по формуле

$$S = (2 \cdot a \cdot b),$$

где a , b – длины сторон прямоугольного образца.

Полученные данные записываем в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Результаты эксперимента

№ опыта	Материал образца	Среда	Площадь образца, m^2	Время опыта, ч	Масса образца, г		Скорость коррозии, $г/(m^2 \cdot ч)$
					До опыта	После опыта	
1	Сталь 3	Промысловая вода		24			
2	Сталь 3	Промысловая вода + ингибитор		24			

Защитное действие ингибитора определяем по следующей формуле:

$$Z = [(V_0 - V_1) / V_0] \times 100\% ,$$

где V_0 и V_1 – скорость коррозии без ингибитора и с ингибитором соответственно, $г/(m^2 \cdot ч)$; Z – защитное действие ингибитора, %.

Лабораторная работа 3

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ

Цель работы: определить эффективность ингибиторов коррозии на установке, имитирующей динамическую среду.

Методика проведения эксперимента

Оценку и сравнение эффективности ингибиторов производят по их защитному действию. Эта операция сводится к сравнению скорости коррозии металлических образцов в коррозионной среде без ингибитора со скоростью коррозии в той же среде при наличии в ней ингибитора определенной концентрации.

Приготовление агрессивной среды:

- $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 0,14 г;
- CaCl безв. – 15,4 г;
- NaCl – 163 г;
- $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 17 г;
- Бензин – 100 мг;
- ПАВ (водорастворимый) – 25 мг/л.

Составляющие компоненты растворяем в дистиллированной воде и фильтруем.

Приготовление раствора ингибитора. Для испытания реагента на ингибирующую способность в мерной колбе готовим 1 % растворы в воде (если ингибитор водорастворим) или в керосине (если ингибитор углеводородорастворим).

Подготовка контрольных пластинок. Пронумерованные стальные пластинки из Ст3 очищаем канцелярской резинкой, обезжириваем спиртом, измеряем их размеры штангенциркулем и взвешиваем на аналитических весах. После обезжиривания пластинку разрешается брать только с помощью пинцета или фильтровальной бумаги.

Определение защитного эффекта осуществляем в непрерывно вращающихся стеклянных бутылочках емкостью 200 мл со вставленными

в них металлическими пластинами Ст3 (рис. 2.1). Вращающийся агрегат устанавливаем в термошкаф.

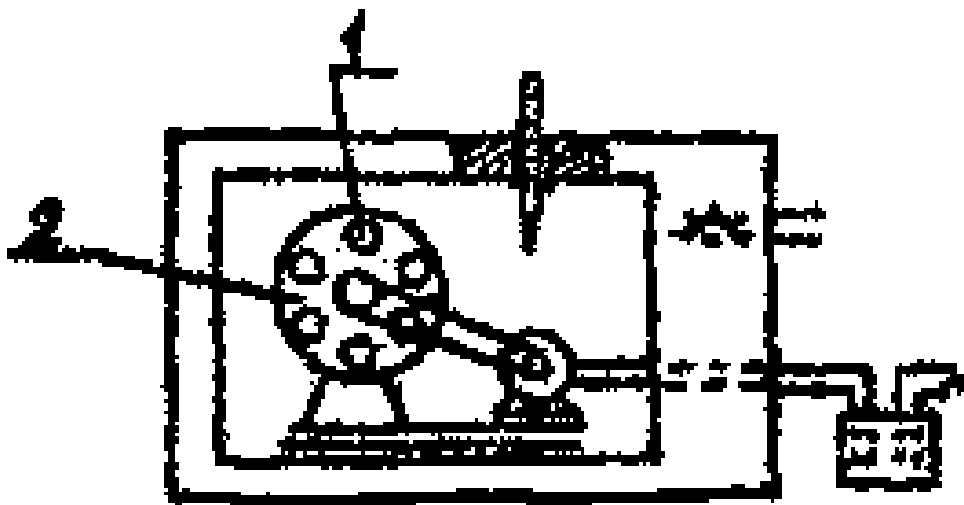


Рис. 2.1. Установка испытания ингибиторов коррозии: 1 – пузырьки с агрессивной средой и стальными пластинами; 2 – вращающийся диск

В стеклянные пронумерованные сосуды наливаем агрессивную среду (по 175 см^3), вставляем металлические пластины, закрываем пробкой и устанавливаем в диск прибора. При испытании ингибитора коррозии в сосуды добавляем расчетное количество раствора ингибитора коррозии. Агрегат помещаем в шкаф, проверяем сосуды на герметичность и осторожно включаем мотор, вращающий диск со склянками. Число оборотов диска в минуту должно быть 60. Температура опыта $20\text{--}30^\circ\text{C}$. Опыт проводится в течение 6 ч. После опыта пластины вынимаем из агрессивной среды, осматриваем и определяем характер коррозии (общая, локальная, язвенная). Для определения потери массы образцов после испытания их поверхность должна быть полностью очищена от продуктов коррозии в следующей последовательности:

1) Удаляем продукты коррозии деревянным шпателем со специальным раствором травления следующего состава (г/л):

- северная кислота (98 %) – 84;
- лимоннокислый аммоний – 100;
- тиомочевина – 10;
- дистиллированная вода – 800.

2) Затем образцы зачищаем карандашной резинкой, протираем ацетоном и взвешиваем на аналитических весах.

Расчет скорости коррозии по контрольным образцам производим по формуле

$$P = \frac{m_1 - m_2}{S \cdot \tau} \cdot 10000,$$

где P – скорость коррозии, $\text{г}/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$; m_1 – масса образца до испытания; m_2 – масса образца после испытания, г ; S – площадь поверхности образца, см^2 ; τ – продолжительность опыта, ч .

Защитное действие ингибиторов коррозии определяем по формуле

$$Z = \frac{P_0 - P}{P_0} \cdot 100\%,$$

где Z – защитное действие, %; P_0 – скорость коррозии образцов в отсутствие ингибиторов, $\text{г}/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$; P – скорость коррозии в присутствии ингибитора, $\text{г}/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$.

Скорость коррозии (P и P_0) рассчитываем для каждой пластинки, а в формулу расчета защитного действия подставляем среднее арифметическое значение двух параллельных определений. Допускаемое расхождение между параллельными определениями скорости коррозии не должно превышать для P $0,2 \text{ г}/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$, для P_0 – $0,6 \text{ г}/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$.

Для упрощенных расчетов защитное действие ингибиторов коррозии (в %) определяем по следующей формуле:

$$Z = \frac{\Pi_1 - \Pi_2}{\Pi_1} \cdot 100\%,$$

где Π_1 – потеря массы металлического образца после испытания в неингибированной среде, г ; Π_2 – потеря массы металлического образца после испытания в ингибированной среде, г .

Защитное действие ингибитора в коррозионной среде вычисляем как среднее арифметическое из результатов двух параллельных определений потери массы металлических образцов. Результаты испытаний записываем в табл. 2.2.

Испытание ингибиторов коррозии

№ образца	Ингибитор	Дозировка		Размер образца, мм	Поверхность образца, см ²	Вес образца, г		Потеря в весе, г	Скорость коррозии образца, г/м ² ·ч	Защитный эффект Z, %
		г/т	мл			До испытания	После испытания			

Примечание. Агрегат имеет 8 стеклянных сосудов, при проведении опыта можно использовать для холостого опыта 2 сосуда, остальные 6 – по указанию преподавателя. Можно изменить количество ингибитора коррозии или проверить разные реагенты.

Лабораторная работа 4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТИ КОРРОЗИИ В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ НА КОРРОЗИМЕТРЕ «ЭКСПЕРТ-004»

Цель работы: определить скорость коррозии различных сред с помощью коррозиметра «ЭКСПЕРТ-004».

Методика проведения эксперимента

Для измерения скорости коррозии используем коррозиметр «ЭКСПЕРТ-004».

Тип датчика – двухэлектродный. Датчики электрода зачищаем наждачной бумагой и ополаскиваем дистиллированной водой. В работе используем различные растворы.

Экспериментальная установка представлена на рис. 2.2. Результаты эксперимента записываем в табл. 2.3.

Экспериментальная установка для определения скорости коррозии

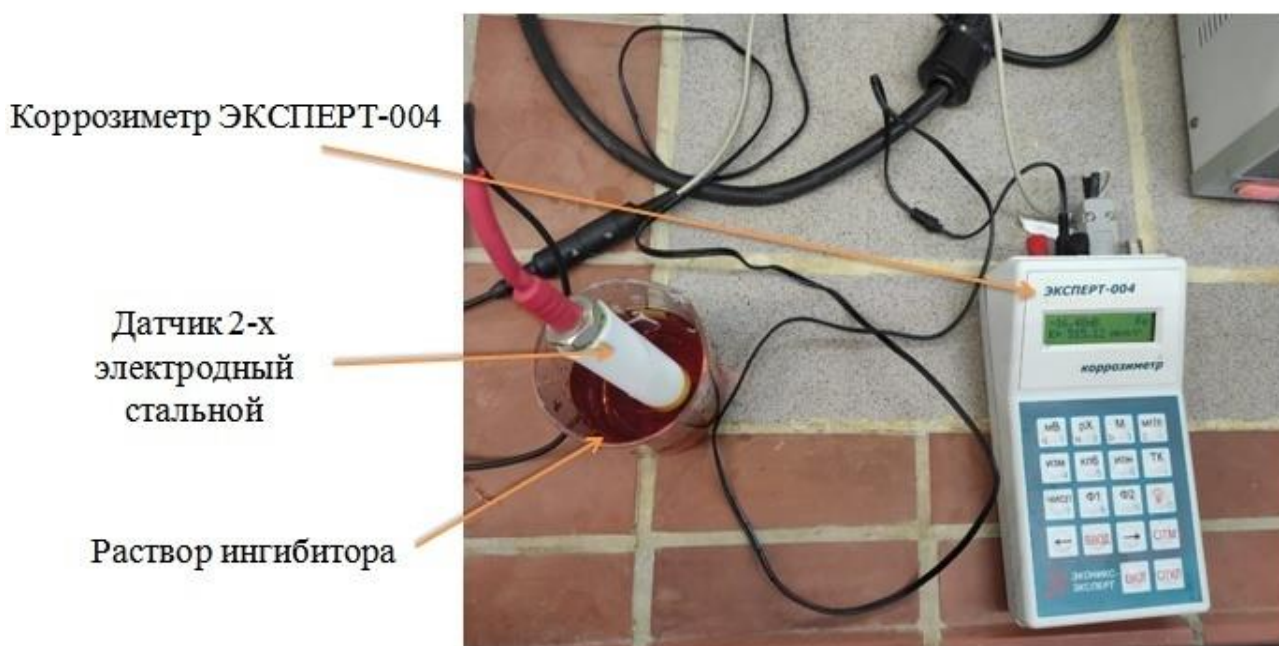


Рис. 2.2. Экспериментальная установка

Таблица 2.3

Результаты измерений скорости коррозии

Состав коррозионной среды	V_0 , мкм/год
H ₂ SO ₄ 0,5 М	
H ₂ SO ₄ + уротропин	
Промысловая вода	
1М HCl	
HCl	
HCl + пром ингибитор	
Нефть 1	
Нефть 2	
Нефть 3	

Лабораторная работа 5

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ НА КОРРОЗИМЕТРЕ ЭКСПЕРТ-004

Цель работы: определить эффективность ингибиторов коррозии с помощью коррозиметра «ЭКСПЕРТ-004».

Методика проведения эксперимента

Для измерения скорости коррозии используем коррозиметр «ЭКСПЕРТ-004».

Тип датчика – двухэлектродный. Датчики электрода зачищаем наждачной бумагой и ополаскиваем дистиллированной водой. Готовим растворы различных сред. Результаты испытаний заносим в табл. 2.4.

Таблица 2.4

Таблица записи результатов испытаний

Состав коррозионной среды	V_0 , мкм/год	V_1 , мкм/год	Z , %
H ₂ SO ₄ 0,5 М			
H ₂ SO ₄ + уротропин			
Промысловая вода			
Промысловая вода + ИК			
1М HCl			
HCl			
HCl + ИК			
Нефть			
Нефть + ИК			

Лабораторная работа 6

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАЗЛИЧНЫХ ИНГИБИТОРОВ КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ НА КОРРОЗИМЕТРЕ «ЭКСПЕРТ-004»

Цель работы: определить эффективность ингибиторов кислотной коррозии и подобрать наиболее эффективный ингибитор.

Оборудование: химические стаканы; 10 % раствор HCl; промышленный ингибитор (например, марки Atren IC); свежеприготовленный раствор KI; раствор уротропина; коррозиметр «ЭКСПЕРТ-004».

Методика проведения эксперимента

В химический стакан наливаем необходимое для измерения количество соляной кислоты, опускаем электроды коррозиметра и записываем полученный результат в табл. 2.5.

Далее в стакан с соляной кислотой добавляем уротропин и записываем полученный результат. Приготовив новый раствор с содержанием HCl и 1 мл промышленного ингибитора, измеряем скорость коррозии, записываем результат. К этому раствору прибавляем по 1 мл промышленного ингибитора два раза и после каждого добавления измеряем результат. Добавляем 1 мл KI и измеряем скорость коррозии. Готовим новый раствор соляной кислоты и 1 мл KI, измеряем результат, к этому раствору добавляем еще 1 мл KI и записываем получившийся результат.

После каждого измерения зачищаем коррозиметр наждачной бумагой.

Степень защиты Z рассчитываем по формуле

$$Z = \frac{(V_0 - V_1)}{V_0} \times 100 \%,$$

где V_0 и V_1 – скорость коррозии без ингибитора и с ингибитором соответственно, г/(м²·ч); Z – защитное действие ингибитора, %;

Таблица 2.5

Экспериментальные и расчетные данные

Раствор	Скорость коррозии K , мкм/год	Степень защиты Z , %
HCl 10 %		–
HCl 10 % + 1 мл уротропин		
HCl 10 % + 1 мл ИК		
HCl 10 % + 2 мл ИК		
HCl 10 % + 3 мл ИК		
HCl 10 % +3 мл ИК + 1 мл KI		
HCl 10 % + 1 мл KI		
HCl 10 % +2 мл KI		

Лабораторная работа 7

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ/ДИСПЕРГИРУЕМОСТИ ИНГИБИТОРА КОРРОЗИИ В НЕФТИ И ПЛАСТОВОЙ ВОДЕ

Цель работы: определить растворимость ингибитора коррозии в модели минерализованной пластовой воды и модели нефти.

В лабораторной работе используем модель минерализованной пластовой воды следующего состава, г/дм³:

- CaSO₄·6H₂O – 0,14;
- NaCl – 163;
- MgCl₂·6H₂O – 17;
- CaCl₂·6H₂O – 34.

Используем нефть или модель нефти и промышленный ингибитор коррозии.

Методика проведения эксперимента

Отмеряем с помощью мерного цилиндра 50 см³ подготовленной пластовой воды и имитата нефти. Полученный объем помещаем в лабораторную емкость с плотно закрывающейся крышкой. Образец реагента в количестве 0,5 см³ осторожно добавляем на поверхность воды (смеси углеводородов). Лабораторную емкость плотно закрываем пробкой. Содержимое перемешиваем однократным переворачиванием. Затем оцениваем способность реагента к образованию прозрачного раствора или дисперсии.

Если после однократного перемешивания содержимое лабораторной емкости остается прозрачным, то реагент считается растворимым. Если после однократного перемешивания содержимое лабораторной емкости опалесцируется (опалесценция – рассеяние света коллоидными растворами или чистыми веществами в критических состояниях; свечение жидкости под действием падающего света из-за его

рассеяния на мелких частицах или неоднородностях среды в проходящем свете), то реагент образует микроэмульсию и считается самодиспергируемым.

Если после однократного переворачивания реагент не образует раствор или микроэмульсию, то в этом случае оценивается способность реагента образовывать эмульсию. Для этого содержимое емкости перемешивают более энергично пятикратным переворачиванием. Если после этого содержимое лабораторной емкости приобретает слабоокрашенное молочное состояние, которое сохраняется в течение 12 ч и более, то реагент считается диспергируемым. Если содержимое емкости расслаивается в течение 1–12 ч, то реагент считается слабо диспергируемым. Если после пятикратного переворачивания эмульсия либо не образуется вовсе, или расслаивается в течение 1–2 ч, то реагент считается недиспергируемым.

На рис. 2.3 и 2.4 представлены примеры результатов испытаний.

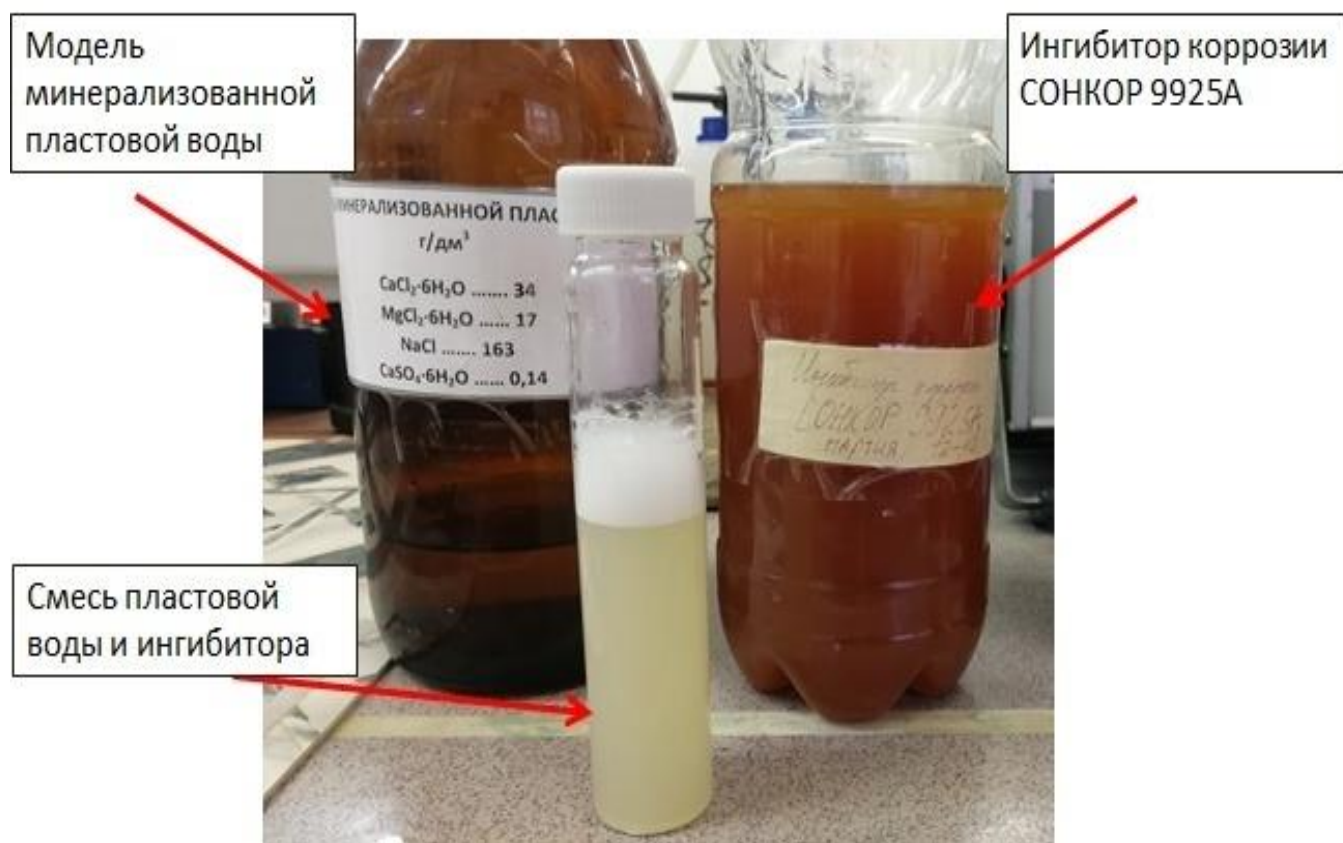


Рис. 2.3. Определение растворимости/диспергируемости ингибитора коррозии в пластовой воде



Рис. 2.4. Определение растворимости/диспергируемости ингибитора коррозии в нефти

Результаты испытаний анализируем и записываем в рабочую тетрадь с описанием визуального наблюдения. В случае сравнения нескольких химических реагентов составляем сводную таблицу растворимости/диспергируемости химических реагентов.

Список литературы

1. Абрамзон, А. А. Поверхностно-активные вещества: синтез, анализ, свойства, применение / А. А. Абрамзон, Л. П. Зайченко, С. И. Файнгольд. – Ленинград: Химия, 1988. – 200 с.
2. Алцыбеева, А. А. Ингибиторы коррозии металлов: справочник / А. А. Алцыбеева, С. П. Левин. – Ленинград: Химия, 1968. – 264 с.
3. Ахметова, А. Н. Коррозионный мониторинг состояния поверхности нержавеющей стали в хлоридных растворах / А. Н. Ахметова, С. С. Виноградова // Коррозия: материалы, защита. – 2019. – № 8. – С. 42–48.
4. Богданова, Т. И. Ингибированные нефтяные материалы для защиты от коррозии / Т. И. Богданова, Ю. Н. Шехтер. – Москва: Химия, 1984. – 248 с.
5. Вагапов, Р. К. Об ингибиторной защите оборудования добывающих нефтяных скважин / Р. К. Вагапов // Коррозия: материалы, защита. – 2007. – № 10. – С. 9–13.
6. Вигдорович, В. И. Критерии оценки защитной эффективности ингибиторов коррозии / В. И. Вигдорович, К. О. Стрельникова // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2011. – Т. 13. – № 1. – С. 24–28.
7. Виноградова, С. С. Комплексная оценка коррозионной агрессивности грунтов участка магистрального нефтепровода / С. С. Виноградова, А. А. Зигангирова, И. А. Щербаков // Вестник технол. ун-та. – 2017. – Т. 20. – № 18. – С. 30–35.
8. Защита нефтепромыслового оборудования от коррозии: учеб. пособие для рабочих / Э. М. Гутман, К. Р. Низамов, М. Д. Гетманский [и др.]. – Москва: Недра, 1983.
9. Дресвянников, А. Ф. Контроль и управление качеством материалов / А. Ф. Дресвянников, М. Е. Колпаков. – Москва: Ленанд, 2013. – 440 с.
10. Дресвянников, А. Ф. Основы качественного анализа / А. Ф. Дресвянников, Н. Н. Умарова, С. Ю. Мамыкина. – Казань: Изд-во КГТУ, 2011. – 88 с.
11. Контроль качества материалов и изделий / А. Ф. Дресвянников, М. Е. Колпаков, Е. А. Ермолаева, Е. В. Петрова. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2019. – 80 с.

12. Дресвянников, А. Ф. Базовые понятия, определения и приемы расчетов показателей качества материалов и изделий / А. Ф. Дресвянников, М. Е. Колпаков, И. Д. Сорокина. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2015. – 184 с.
13. Зиневич, А. М. Защита трубопроводов и резервуаров от коррозии / А. М. Зиневич, В. И. Глазков, В. Г. Котик. – Москва: Недра, 1975. – 288 с.
14. Ибрагимов, Г. З. Применение химических реагентов для интенсификации добычи нефти: справочник / Г. З. Ибрагимов, К. С. Фазлутдинов, Н. И. Хисамутдинов. – Москва: Недра, 1991. – С. 22–32.
15. Иванов, Е. С. Ингибиторы коррозии металлов в кислых средах: справочник / Е. С. Иванов. – Москва: Metallurgia, 1986. – 175 с.
16. Ившин, Я. В. Азотфосфорсодержащие ингибиторы коррозии нефтепромыслового оборудования / Я. В. Ившин, О. В. Угрюмов. – Казань: Изд-во Казан. гос. ун-та, 2009. – 213 с.
17. Ившин, Я. В. Ингибиторы коррозии на основе гетероциклических аминов. 1. Влияние структуры молекулы на защитные свойства / Я. В. Ившин, О. В. Угрюмов, О. А. Варнавская // Вестник технол. ун-та. – 2015. – Т. 18. – № 2. – С. 77–80.
18. Ингибиторы коррозии на основе гетероциклических аминов. 2. Влияние оксиэтильных групп и арил радикалов на защитные свойства / Я. В. Ившин, О. В. Угрюмов, О. А. Варнавская, Л. Р. Джанбекова // Вестник технол. ун-та. – 2015. – Т. 18. – № 10. – С. 108–111.
19. Ившин, Я. В. Ингибиторы коррозии на основе гетероциклических аминов. 3. Влияние концентрации ингибитора и состава коррозионной среды на защитные свойства / Я. В. Ившин, О. В. Угрюмов, Л. Р. Джанбекова // Вестник технол. ун-та. – 2015. – Т. 18. – № 18. С. 125–126.
20. Ившин, Я. В. Экологичные ингибиторы коррозии и солеотложения для систем водяного охлаждения. Ч. 1. Ингибирование процесса коррозии / Я. В. Ившин, А. Н. Горшков, Д. И. Хасанова // Вестник технол. ун-та. – 2017. – Т. 20. – № 24. – С. 32–35
21. Ившин, Я. В. Экологичные ингибиторы коррозии и солеотложения для систем водяного охлаждения. Ч. 2. Ингибирование процесса солеотложений / Я. В. Ившин, А. Н. Горшков, Д. И. Хасанова // Вестник технол. ун-та. – 2017. – Т. 20. – № 24. – С. 44–47.
22. Ингибиторы коррозии нефтепромыслового, нефтехимического и химического оборудования. Аналитический обзор. – Баку, 1984.

23. Ингибиторы коррозии. В 2 т. Т. 2. Диагностика и защита от коррозии под напряжением нефтегазового промышленного оборудования / под ред. Д. Е. Бугай и Д. Л. Рахманкулова. – Москва: Химия, 2002. – 367 с.

24. Кузнецов, Ю. И. Возможности ингибирования коррозии оборудования трубопроводов в нефтегазовой промышленности / Ю. И. Кузнецов, Р. К. Вагапов, М. Д. Гетманский // Коррозия: материалы, защита. – 2007. – № 3. – С. 9–13.

25. Левашова, В. И. Разработка ингибиторов сероводородной коррозии нефтедобывающего оборудования / В. И. Левашова, В. А. Антипова // Нефтехимия. – 2003. – Т. 43. – № 1. – С. 60–64.

26. Лестев, А. Е. Защита оборудования ингибиторами коррозии в нефтяной отрасли : учеб. пособие / Я. В. Ившин, А. Е. Лестев; под ред. А. Ф. Дресвянникова. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2021. – 112 с.

27. Влияние степени раскисления на скорость коррозии углеродистой стали в кислотных составах для обработки скважин / А. Е. Лестев, Е. А. Курамшина, П. В. Богомолов [и др.] // Вестник технол. ун-та. – 2021. – Т. 24. – № 6. – С. 60–63.

28. Образование легколетучих хлорорганических соединений при первичной перегонке нефти в результате разложения химических реагентов, содержащих соли четвертичных аммониевых соединений / А. Е. Лестев, А. Н. Крикун, А. В. Синев [и др.] // ПРОНЕФТЬ. Профессионально о нефти. – 2019. – № 4(14). – С. 63–69.

29. Пожаро- и взрывоопасные свойства брейкеров, используемых для интенсификации процессов нефтедобычи / А. Е. Лестев, А. Н. Крикун, И. В. Ермолаева, Н. В. Лобакин // Нефть. Газ. Новации. – 2020. – № 7. – С. 67–69.

30. Оценка содержания хлорорганических соединений в химических реактивах, применяемых в производственных процессах добычи, подготовки и транспортировки нефти / А. Е. Лестев, А. В. Фролова, Е. В. Миронова [и др.] // Инженерная практика. – 2020. – № 9. – С. 80–82.

31. Лестев, А. Е. Правовая аналитика об оценке и минимизации рисков при проведении научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ / А. Е. Лестев, Р. Ф. Степаненко // Мониторинг правоприменения. – 2020. – № 2(35). – С. 74–77. DOI: 10.21681/2226–0692–2020–2–74–77.

32. Маркин, А. Н. Нефтепромышленная химия: практическое руководство / А. Н. Маркин, Р. Э. Низамов, С. В. Суховерхов. – Владивосток: Дальнаука, 2011. – 288 с.

33. Маркин, А. Н. Нефтепромысловая химия: аналитические методы / А. Н. Маркин, С. В. Суховерхов, А. В. Бриков. – Южно-Сахалинск: Сахалинская областная типография, 2016. – 212 с.
34. Межевич, Ж. В. Электрохимические критерии и способы защиты от коррозии технических материалов и конструкций / Ж. В. Межевич, О. И. Григорьева. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2018. – 176 с.
35. Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии; под ред. К. Миттел: пер. с англ. М. Г. Гольдфельда. – Москва: Мир, 1980. – 598 с.
36. Негреев В. Ф. Коррозия оборудования нефтяных промыслов / В. Ф. Негреев. – Баку: Азнефтеиздат, 1951. – 180 с.
37. Исследование возможности применения ингибитора «Ф» для защиты от коррозии и солеотложений оборудования нефтепродуктообеспечения / И. В. Понурко, З. Н. Костина, С. А. Крылова [и др.] // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования. – 2011. – № 1. – С. 112–114.
38. Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества: справочник / под ред. А. А. Абрамзона, Е. А. Щукина. – Ленинград: Химия, 1984. – 392 с.
39. Ингибиторы коррозии. Основы технологии производства отечественных ингибиторов коррозии / Д. Л. Рахманкулов, В. Н. Зенцов, Н. А. Гафаров [и др.]. – Москва: Интер, 2005. – Т. 3. – 346 с.
40. Ребиндер, П. А. Поверхностные явления в дисперсных системах / П. А. Ребиндер // Физико-химическая механика. – Москва: Наука, 1979. – 384 с.
41. Электродные реакции на латунном и медном электродах в растворах ингибиторов коррозии на основе фосфоновых кислот / В. Н. Стацюк, Л. А. Фогель, С. Айт, А. Б. Иманбаева // Вестник ТГУ. – 2013. – Т. 18. – № 5. – С. 2325–2329.
42. Ткачева, В. Э. Локальная СО₂-коррозия нефтепромыслового оборудования: учеб. пособие / В. Э. Ткачева, А. Н. Маркин. – Уфа: РН-БашНИПИнефть, 2022. – 296 с.
43. Уорф, Р. А. Оценка коррозионной активности сред Салымских нефтяных месторождений с точки зрения возможности вызывать сульфидное растрескивание промысловых трубопроводов и оборудования / Р. А. Уорф, А. Б. Киченко // Практика противокоррозионной защиты. – 2012. – № 1 (63). – С. 42–49.

44. Физико-химические основы применения поверхностно-активных веществ / под ред. А. С. Садыкова, Г. И. Фукса. – Ташкент: Фан, 1977. – 315 с.

45. Цыганкова, Л. Е. Ингибиторы коррозии металлов / Л. Е. Цыганкова. – Тамбов: Изд-во ТГУ, 2001.

46. Шехтер, Ю. Н. Маслорастворимые поверхностно-активные вещества / Ю. Н. Шехтер, С. Э. Крейн, Л. Н. Тетерина. – Москва: Химия, 1978. – 304 с.

47. Применение композиций поверхностно-активных веществ при эксплуатации скважин / Н. М. Шерстнев, Л. М. Гурвич, И. Г. Булина [и др.]. – Москва: Недра, 1988. – 184 с.

УЧЕБНОЕ ИЗДАНИЕ

*Яков Васильевич Ившин
Антон Евгеньевич Лестев*

ЗАЩИТА
НЕФТЕГАЗОВОГО ОБОРУДОВАНИЯ
ИНГИБИТОРАМИ КОРРОЗИИ
МЕТОДЫ
ИСПЫТАНИЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ
И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ
ПАРАМЕТРОВ ИНГИБИТОРОВ
КОРРОЗИИ

Редактор Л. А. Муравьева

Подписано в печать 08.09.2022

Бумага офсетная
5,75 уч.-изд. л.

Печать цифровая
Тираж 400 экз.

Формат 60×84 1/16
5,34 усл. печ. л.
Заказ 141/22

Издательство Казанского национального исследовательского
технологического университета

Отпечатано в офсетной лаборатории Казанского национального
исследовательского технологического университета

420015, Казань, К. Маркса, 68