УДК 622.692.4.076.620.193.92.01

ЗАСТОСУВАННЯ МЕТОДУ ЛІНІЙНОЇ ПОЛЯРИЗАЦІЇ (LPR) ДЛЯ МОНІТОРИНГУ ЕФЕКТИВНОСТІ ІНГІБІТОРНОГО ЗАХИСТУ НАФТОПРОМИСЛОВОГО ОБЛАДНАННЯ

Р.М. Вишневський[1)], В.В. Григораш[1)], І.С. Кісіль[2)], М.М. Дранчук[2)], Б.Л. Литвин[1)]

[1)]Науково-дослідний і проектний інститут ВАТ "Укрнафта", Північний бульвар ім. Пушкіна, 2, м. Івано-Франківськ, 76019, тел. (8-03422) 483-35
[2)]Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу, вул. Карпатська, 15, м. Івано-Франківськ, 76019, тел. (8-03422) 460-77

Описано суть методу лінійної поляризації з метою визначення швидкості корозії металевих об'єктів в різних водних середовищах. Представлені результати досліджень корозійної агресивності пластових вод НГВУ „Охтирканафтогаз". Вказані сфери застосування методу лінійної поляризації, його переваги і недоліки.

Описана суть метода линейной поляризации с целью определения скорости коррозии металлических объектов в разных водных средах. Представлены результаты исследований коррозийной агрессивности пластовых вод НГВУ „Охтырканефтегаз". Указаны области применения метода линейной поляризации, его преимущества и недостатки.

Essence of method of linear polarization is described with the purpose of speed determination of metallic objects corrosion in different water environments. The results of researches of corrosive aggressiveness of reservoir waters of OGEM „Okhtirkanaftogaz" are presented. Application of linear polarization method, its advantage, domains and failings are indicated.

На даний час однією з основних проблем у нафтогазовидобувній промисловості є корозійне руйнування нафтопромислового обладнання, спричинене корозійноагресивними середовищами, зокрема високообводненою нафтою та високомінералізованими розсолами. Як відомо, високий вміст хлоридів, наявність агресивних газів (кисню, вуглекислого газу та сірководню) призводять до швидкого руйнування трубопроводів, якими транспортується пластова вода чи продукція. Причиною цього є утворення локальних корозійних дефектів матеріалу трубопроводів і виникнення поривів уже на ранній стадії експлуатації трубопроводу. Швидкість корозії в таких локальних зонах може сягати від 5 до 6 мм/рік, а в деяких випадках навіть 12 мм/рік. Тому постає питання усунення даного негативного явища з метою подовження терміну експлуатації нафтопромислового обладнання.

На сьогоднішній день широко застосовується метод витіснення нафти водою, яка нагнітається в пласт (система підтримання пластового тиску). Для нагнітання використовується підтоварна вода, попередньо відділена з видобутої продукції, пластова вода з водозабірних свердловин і, що є досить небезпечно для експлуатації обладнання, прісна вода, яка в більшості випадків містить розчинений кисень.

Наявність таких корозійноагресивних компонентів як кисень, діоксид вуглецю та сірководень призводить до виходу обладнання з ладу вже на ранніх етапах його експлуатації. Так, розчинений кисень спричиняє інтенсивну корозію металу, а саме: локальну корозію, яка призводить до поривів уже на 3–5 році експлуатації трубопроводів [1]. Кисень також сприяє розвитку аеробних бактерій в пласті. Діоксид вуглецю знижує *pH* води і призводить до руйнування захисних оксидних плівок на поверхні внутрішньої стінки трубопроводу, зміни механізму корозії, а також до інтенсивного руйнування металу внаслідок переважаючої локальної корозії. Сірководень, взаємодіючи з залізом, утворює тверді частинки сірчистого заліза, що виносяться потоком води, а при наявності кисню – сірчану кислоту, яка призводить до зростання агресивності води і, відповідно, до росту інтенсивності корозійних

процесів. Стічні води можуть бути забруднені і сульфатвідновлюючими бактеріями, які викликають утворення сірководню.

Одним з основних і дешевих методів захисту нафтопромислового обладнання від корозійного руйнування є застосування інгібіторів корозії – речовин або їх сумішей, які у невеликих концентраціях призводять до різкого сповільнення корозійних процесів. Введення в агресивне середовище незначної концентрації інгібітора (25 – 200 г/м^3 транспортуючого середовища) значно знижує швидкість корозійного руйнування металу.

Однак для підбору ефективних інгібіторів корозії необхідно мати повну інформацію про корозійне середовище і ступінь його агресивності.

Існує багато методів оцінки ступеня корозійної агресивності середовищ та ефективності інгібіторів корозії, кожний з яких характеризується своїми позитивними та негативними факторами [1]. Тому комплексний підхід до вивчення ефективності інгібіторного захисту із застосуванням різних методів має велике значення для отримання достовірних результатів. До 2006 р. у ВАТ "Укрнафта" використовували два методи оцінки ступеня корозійної агресивності середовищ та ефективності інгібіторного захисту, а саме:

– гравіметричний метод, який базується на визначенні втрати маси взірців-свідків зі сталі у досліджуваному середовищі;

– визначення концентрації іонів дво- та тривалентного заліза у попутній пластовій воді.

З метою проведення досліджень корозійної агресивності вод систем підтримання пластового тиску та високообводненої продукції, а також моніторингу ефективності інгібіторного захисту трубопроводів, у 2006 р. ВАТ "Укрнафта" було придбано комплекс пристроїв марки "Монікор". Система "Монікор" дозволяє у повному обсязі проводити комплекс дослідних робіт з визначення швидкості корозійного руйнування, а отже й ефективності інгібіторного захисту у лабораторних та промислових умовах.

В основі даної системи лежить метод лінійної поляризації, який базується на вимірюванні сили струму при накладанні на електроди, поміщені в корозійноактивне середовище, невеликої різниці потенціалів з подальшою інтерпретацією його в глибинний показник швидкості корозії. Електроди датчиків виготовлені з тієї марки сталі, швидкість корозії якої в корозійному середовищі потрібно визначити.

Штерн і Гірі показали [1], що при накладанні на кородуючий електрод невеликої поляризаційної напруги (ΔU) вимірювана густина струму ($j_{зовн}$) зв'язана з густиною струму корозії наступним співвідношенням (рівняння Штерна-Гірі):

$$\frac{\Delta U}{j_{зовн}} = \frac{b_A b_K}{(2{,}303 j_{кор})(b_A + b_K)}. \qquad (1)$$

Рівняння (1) справедливо при малих значеннях ΔU, які не перевищують 20...30 мВ. Із (1) можна визначити густину струму корозії:

$$j_{кор} = \frac{I_{зовн} b_A b_K}{2{,}303 \Delta U (b_A + b_K) S_{ел}}. \qquad (2)$$

При густині струму $j_{кор}$ маса металу, яка розчиняється на електроді площею $S_{ел}$ за 1 с, визначається за законом Фарадея:

$$M(кг/с) = \frac{\mu j_{кор} S_{ел}}{z_{Me} F \times 1000}. \qquad (3)$$

Зробивши ряд перерахунків, можна визначити глибинний показник швидкості корозії сталі, який пов'язаний з поляризаційним опором наступним чином:

$$V_{кор} = 0{,}5095 \times \frac{b_a b_k}{(b_a + b_k)\Delta U} \times \frac{1}{S_{ел}} \times I_{зовн} = 0{,}5095 \times \frac{b_a b_k}{(b_a + b_k)} \times \frac{1}{R_n}, \qquad (4)$$

де b_a, b_k – нахили анодних і катодних тафелівських прямих в напівлогарифмічних координатах; ΔU – різниця потенціалів, що накладається на електроди; $I_{зовн}$ – вимірюваний зовнішній струм; $S_{ел}$ – площа електродів; R_n – поляризаційний опір.

Вимірюванню струму при накладанні поляризаційної напруги на кородуючий електрод заважає подвійний електричний шар на межі "електрод – розчин", тобто електрична ємність.

Еквівалентна електрична схема при вимірюванні швидкості корозії методом лінійної поляризації зображена на рис. 1.

Наявність електричної ємності на межі "електрод – розчин" приводить до того, що в перший момент після накладання поляризаційної напруги на кородуючий електрод величина струму $I_{зовн}$ значно

перевищує її значення в стаціонарному режимі. Якщо виміряти в цей момент $I_{зовн}$, то, очевидно, і швидкість корозії, розрахована за формулою (4), буде вища за реальну при стаціонарному режимі. Тому правильне значення $I_{зовн}$ і, відповідно, швидкість корозії залежить від періоду часу Δ, який пройшов від моменту подачі поляризаційної напруги. Ємність подвійного електричного шару визначається електрохімічними властивостями системи "електрод – розчин", природою електроліту, наявністю в електроліті поверхнево-активних речовин тощо, і може змінюватися в широких межах. Відповідно, в широких межах змінюється і періоду часу Δ, необхідний для отримання коректних значень $I_{зовн}$ – від кількох секунд до десятків хвилин [1].

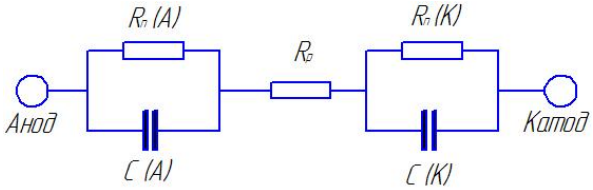


Рисунок 1 – Еквівалентна електрична схема методу лінійної поляризації

Протягом 2007 р. даний метод впроваджено в лабораторії антикорозійних досліджень НДПІ ВАТ "Укрнафта" .

З метою визначення ефективності методу лінійної поляризації для систем ВАТ "Укрнафта" зроблено порівняння результатів, отриманих цим методом, з гравіметричними дослідженнями.

В табл. 1 наведено порівняльні дослідження ефективності ряду інгібіторів корозії гравіметричним та електрохімічним (з використанням системи "Монікор") методами.

Як видно з наведених даних (табл. 1), методом лінійної поляризації (LPR) отримано дещо вищі показники фонової швидкості корозії. З досвіду впровадження моніторингу ефективності інгібіторного захисту шляхом встановлення взірців-свідків (гравіметричний метод) встановлено, що корозійна агресивність високомінерізованих розсолів, яка отримана гравіметричним методом, є заниженою. Щодо ступеня ефективності, то обидва методи дають приблизно співвимірні результати і незначні відхилення можуть допускатися, якщо враховувати, що корозиметри "Монікор-1" та "Монікор-2 л" є індикаторами швидкості корозії.

Таблиця 1– Порівняльні дослідження ряду інгібіторів корозії гравіметричним та електрохімічним методами

Інгібітор корозії	Фонова швидкість		Ступінь захисту, %	
	метод LPR	гравіметричний метод	метод LPR	гравіметричний метод
"Рена-Нафтохім-8"	0,356	0,295	82	87
ОР-2К	0,322	0,286	68	75
Dodikor V4712	0,289	0,212	78	85
КорМастер 1045	0,312	0,274	81	82

Як відомо, більшість інгібіторів корозії містять діючі речовини на основі азотовмісних ациклічних чи гетероциклічних ПАР, які, завдяки наявності електронодонорних атомів азоту та гідрофобної частини (вуглеводневий ланцюг), утворюють на поверхні металу стійку плівку, що захищає його від дії агресивного середовища, зменшуючи при цьому швидкість корозійного руйнування металу [2]. Як показали дослідження, ефективність таких інгібіторів в присутності кисню є дуже низькою (не більше 50 %). Продування середовища азотом з метою видалення кисню значно збільшує ефективність інгібіторів корозії, що пояснюється відсутністю кисневої деполяризації.

В лабораторії протикорозійних досліджень НДПІ ВАТ "Укрнафта" проведено комплексні дослідження впливу розчиненого кисню на адсорбційні властивості і на ефективність інгібіторів корозії, які на даний час використовуються структурними одиницями ВАТ "Укрнафта".

На рис. 2 зображено динаміку зміни корозійної агресивності моделі пластової води КНС Анастасівського родовища після додавання інгібітора корозії КорМастер 1045 у середовище з вмістом розчиненого кисню та без нього. Видалення розчиненого кисню з середовища здійснювалось шляхом продування його азотом протягом однієї години. Заміри фонової швидкості корозії визначались індикатором швидкості корозії "Монікор-2 л" впродовж 60 хвилин в автономному режимі, заміри швидкості корозії після дозування інгібітора проводились протягом 4 годин. Періодичність замірів становила 10 хвилин.

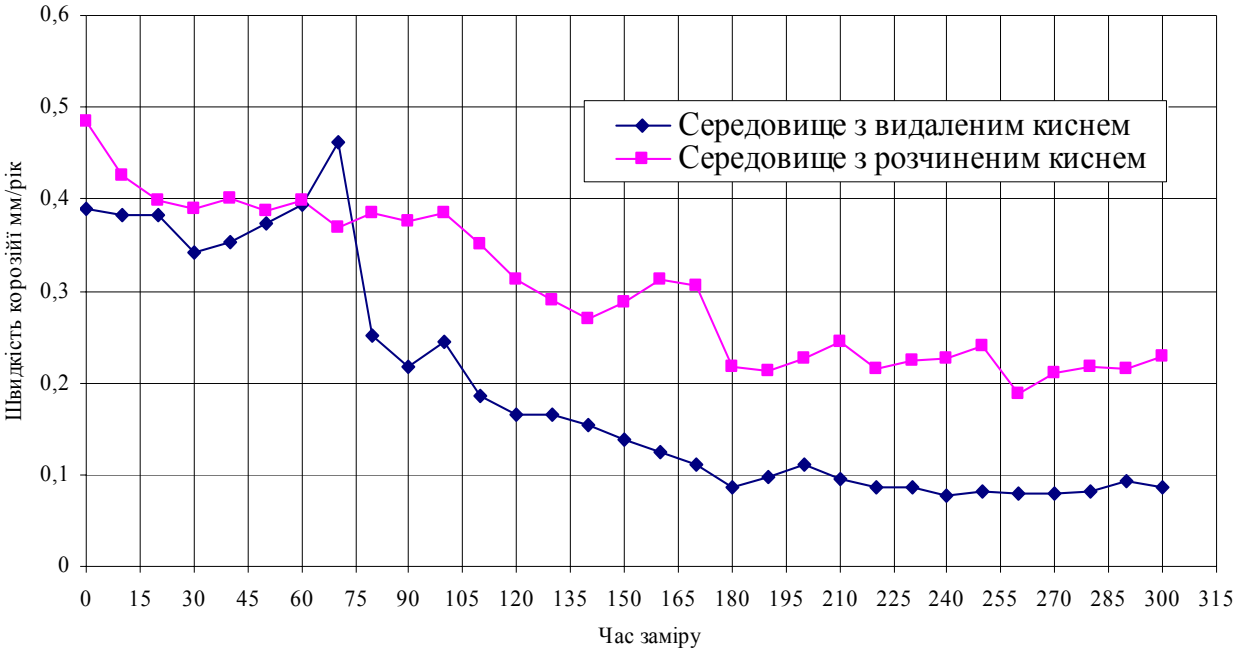


Рисунок 2 – Адсорбційні властивості інгібітора корозії КорМастер 1045 у середовищах з вмістом розчиненого кисню та без нього

Як видно з рис. 2, швидкість корозії електродів після додавання інгібітора у середовище, яке продувалося азотом, знижується в 5,5 рази (ступінь захисту 81,8 %), у середовищі без продування – в 2,1 рази (ступінь захисту 52,3 %). Отже, наявність розчиненого кисню значно погіршує адсорбційні властивості азотовмісних гетероциклів. Тому дослідження інгібіторів корозії для закритих систем потрібно проводити у середовищах, з яких попередньо видалений розчинений кисень.

З використанням системи "Монікор" впроваджено методику визначення ступеня переходу інгібітора з вуглеводневої у водну фазу в умовах розшарованої водно-нафтової суміші.

Для дослідження були взяті інгібітори корозії виробництва ТОВ "Енергохімсервіс": Akumer 2000 та Akumer 3100.

Дослідження проводилися на підтоварній воді системи підтримування пластового тиску (ППТ) Північно-Долинського родовища. Попередньо було визначено ефективність інгібітора в підтоварній воді. Потім вивчалася ефективність у водо-нафтовій суміші. Дозування інгібітора корозії проводили у вуглеводневу фазу. Електроди знаходилися у водній фазі.

Виходячи з даних досліджень (табл. 2), видно, що ефективність інгібітора корозії у водо-нафтовій суміші мало відрізняється від ефективності у підтоварній воді. У зв'язку з цим зроблено висновок про високий ступінь перерозподілу інгібітора з вуглеводневої у водну фазу. Отже, методом лінійної поляризації можна проводити роботи з підбору інгібіторів корозії для систем нафтозбору та нафтопроводів.

Таблиця 2 – Тест на розподіл інгібітора з вуглеводневої у водну фазу

Інгібітор	Концентрація, г/м^3	Ступінь захисту, %	
		підтоварна вода	підтоварна вода (75 %) + нафта (25 %)
Akumer 2000	50	70,0	67,7
Akumer 3100	50	74,5	73,2

На основі методу лінійної поляризації розроблено та впроваджено методику дослідження виносу інгібітора корозії з водозабірних та експлуатаційних свердловин, що дало змогу визначити оптимальний період нагнітання продукту в затрубний простір. Дані досліджень подані у табл. 3.

Таблиця 3 – Результати промислових досліджень виносу інгібітора корозії АКС із свердловини 151 Анастасівського родовища

	Швидкість корозії, мм/рік								
	Перед закачкою АКС	Після закачки АКС, годин							
		4	23	43	91	139	187	211	430
Швидкість корозії, мм/рік	0,181	0,112	0,078	0,112	0,162	0,178	0,247	0,186	0,187
Ефективність захисту, %	-	38,2	56,8	38,2	12,2	0	0	0	0

Дослідження проводили шляхом відбору проб та вимірювання корозійної агресивності пластової води до закачки та після закачки інгібітора корозії. Для дослідження було взято інгібітор корозії АКС, який на даний час використовується для захисту підземного обладнання та викидних ліній водозабірних свердловин НГВУ "Охтирканафтогаз". Як видно з отриманих даних, основна маса інгібітора корозії АКС виноситься протягом 2 діб. В цей період ефективна концентрація реагента перевищує регламентовану норму (100 г/м^3 рідини) у кілька разів, оскільки основна маса інгібітора виноситься в перші 2-3 доби після закачки. Однак і при такій концентрації інгібітор не забезпечує ефективного захисту (згідно ТУ не менше 90 %, зменшення швидкості корозії в 5 разів). При періодичній подачі інгібітор має забезпечувати не менше 80 % захисту (зменшення швидкості корозії в 5 разів). Як видно вже через 4 доби ефективність захисту падає до нуля, що свідчить про недостатню кількість реагента у затрубному просторі або повну його відсутність.

Система "Монікор" дає можливість проводити постійний моніторинг корозійної агресивності середовища, ефективності інгібіторного захисту на об'єктах ВАТ "Укрнафта", підбирати нові ефективніші інгібітори корозії. Тому актуальним є визначення ступеня корозійної агресивності середовищ (підтоварних вод, пластових вод з водозабірних свердловин, а також прісних вод, які використовуються в окремих системах ППТ.

Дослідження ступеня корозійної агресивності вод проводились із застосуванням стендової установки в проточній комплектації, а також шляхом замірів швидкості корозії давачами високого тиску, встановлених на нагнітальних лініях систем ППТ. Дослідження корозійної агресивності пластової води системи ППТ Анастасівського родовища НГВУ "Охтирканафтогаз" зображено на рис. 4.

Стендову установку під'єднували до трубопроводу, забезпечуючи при цьому проточну комплектацію та злив води в каналізацію. Заміри проводили протягом 1,5–3 год. до стабілізації показника швидкості корозії корозиметром "Монікор-2л".



Рисунок 4 – Дослідження корозійної агресивності середовища за допомогою пілотної установки "Монікор-стенд"

Результати стендових досліджень показали, що корозійна агресивність пластових вод систем ППТ НГВУ "Охтирканафтогаз" є наступною:

– ППТ Анастасівського родовища – 0,17-0,19 мм/рік;

– ППТ Анастасівського родовища – 0,056-0,082 мм/рік;

– ППТ Бугруватівського родовища – 0,112-0,235 мм/рік;

– ППТ Перекопівського родовища – 0,183-0,220 мм/рік.

Виходячи з вищенаведеного, можна зробити висновок, що пластові води родовищ НГВУ "Охтирканафтогаз" суттєво відрізняються

корозійною агресивністю. Тому у вирішенні питань протикорозійного захисту потрібно індивідуально підходити до кожного об'єкту і підбір інгібіторів корозії та технологію його використання проводити для кожної системи окремо.

Однак, за результатами впровадження системи "Монікор" у ВАТ "Укрнафта" можна зробити висновок, що впроваджена система "Монікор", яка базується на методі лінійної поляризації електродів, задовольняє поставленим завданням визначення швидкості корозійного руйнування обладнання та ефективності інгібіторного захисту в умовах ВАТ "Укрнафта".

При цьому метод лінійної поляризації може бути успішно використаний для:

– визначення ступеня корозійної агресивності середовищ (вод систем ППТ, технічних вод, високообводненої продукції);

– дослідження ефективності інгібіторного захисту систем ППТ, систем нафтозбору (ефективності всієї довжини системи, від точки подачі реагенту);

– підбору ефективних інгібіторів корозії для конкретних середовищ;

– дослідження сумісної дії інгібіторів корозії з іншими реагентами, які використовуються в нафтовій промисловості (інгібітори солевідкладень, біоциди, деемульгатори);

– визначення ступеня перерозподілу інгібітора корозії з вуглеводневої у водну фазу, з метою підбору ефективних інгібіторів для захисту нафтопроводів від корозійного руйнування;

– дослідження виносу інгібітора корозії із свердловин після закачки його в затрубний простір та розподілу його по довжині викидної лінії.

Основним недоліком методу лінійної поляризації є неможливість застосування його для оцінки корозійної активності продукції з низьким вмістом води (нафтопроводи), оскільки даний метод дає достовірні результати тільки в середовищах, які добре проводять електричний струм (пластова вода, високообводнена нафта). Іншим недоліком системи "Монікор" є неможливість дослідження локальних корозійних пошкоджень, які є основною причиною поривів трубопроводів. В даний час вже розроблені новітні корозиметри, які здатні вимірювати швидкість локальної корозії. Використання таких приладів дозволить досліджувати вплив середовища, а також хімічних продуктів, які використовуються у ВАТ "Укрнафта" на піттингові процеси і, відповідно, підбирати ефективні інгібітори корозії, які не будуть сприяти утворенню точкових корозійних дефектів, що є основною причиною поривів трубопроводів.

ВИСНОВОК

Метод лінійної поляризації дозволяє визначити швидкість корозії металевих об'єктів в різних водних середовищах. Система „Монікор", яка реалізує метод лінійної поляризації, дає можливість здійснювати постійний моніторинг корозійної агресивності водних середовищ на різних об'єктах нафтогазової промисловості.

Література

1. Маркин А.Н., Низамов Р.Э. СО2 – коррозия нефтепромыслового оборудования. – М.: ОАО "ВНИИОЭНГ", 2003.–187 с.

2. Вишневський Р.М. Хіноїдні похідні бензотриазолу як нові інгібітори корозії металів у кислих середовищах / Р.М. Вишневський, Б.Л. Литвин, А.Л.Романюк, О.В.Шийчук // Нафт. і газова пром-сть. – 2006. – № 2. – С. 48-50.

Рекомендована до друку Оргкомітетом 5-ої Міжнародної н/т конференції „Сучасні прилади, матеріали і технології для неруйнівного контролю і технічної діагностики машинобудівного і нафтогазопромислового обладнання", яка відбулася в ІФНТУНГ 02–05.12.2008р