

МИНИСТЕРСТВО НЕФТЯНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
ВНИИСПТ_{нефть}

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МЕТОДИКА
ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОРРОЗИОННОЙ АГРЕССИВНОСТИ
И ОЦЕНКИ СОВМЕСТИМОСТИ
С ИНГИБИТОРАМИ КОРРОЗИИ ХИМРЕАГЕНТОВ,
ПРИМЕНЯЕМЫХ В НЕФТЕДОБЫЧЕ
(РД 39 - 30 - 574 - 81)

Министерство нефтяной промышленности

УТВЕРЖДЕНА

**Первым заместителем министра
нефтяной промышленности**

В. И. Игровским

26 июня 1981 г.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

М Е Т О Д И К А

**ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОРРОЗИОННОЙ АГРЕССИВНОСТИ И
ОЦЕНКИ СОВМЕСТИМОСТИ С ИНГИБИТОРАМИ КОРРОЗИИ
ХИМРЕАГЕНТОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В НЕФТЕДОБЫЧЕ**

РД 39-30-574-81

1981

Методика предназначена для научно-исследовательских подразделений производственных объединений и предприятий, занимающихся вопросами применения химических реагентов в нефтедобыче, разработана в отделе защиты металлов от коррозии БНИИСПТнефть зав. отделом коррозии к. т. н. Низамовым К. Р., зав. лабораторией Рождественским П. Г., с. н. с. Петровым В. В., м. н. с. Дубиной Л. И.

РУКОВОДУЩИЙ ДОКУМЕНТ

Методика определения коррозионной агрессивности и оценки совместимости с ингибиторами коррозии химреагентов, применяемых в нефтедобыче
РД 39-30-574-81

Вводится впервые

Приказом Министерства нефтяной промышленности от "23" июля 1981 г. № 394

Срок введения установлен с 01.09.81

Срок действия до _____

Методика предназначена для оценки в лабораторных условиях совместимости ингибиторов коррозии с химреагентами, применяемыми в нефтедобыче. Основным параметром является изменение коррозионной агрессивности среды при доавке химреагентов.

I. ВИДЫ И ЗАДАЧИ ИСПЫТАНИЙ

I.1. Определение коррозионной агрессивности химреагентов производится с целью оценки скорости коррозии оборудования, предназначенного для их транспортировки, хранения и перекачки, а также выявления изменений коррозионной агрессивности среды, обрабатываемой химреагентом. При этом устанавливаются следующие виды испытаний.

I.1.1. Определение скорости коррозии в химреагенте в состоянии его поставки.

I.1.2. Определение скорости коррозии в рабочем растворе химреагента.

I.1.3. Оценка влияния химреагента на коррозионную активность модели сточной воды.

I.1.4. При испытаниях по п.п. I.1.1. и I.1.2. определяется скорость коррозии φ по формуле

$$\varphi = \frac{\pi}{S \tau} \left(\frac{L}{\pi^2 \eta \kappa} \right) \quad (1)$$

где \bar{M} - потери массы стального образца при испытании в химреагенте или в его рабочем растворе, г ;
 S - площадь поверхности образца, м²,
 t - продолжительность испытания, час.

1.1.5. При испытании по п. 1.1.3. определяется коэффициент влияния (K_p) по формуле

$$K_p = \frac{M_2}{M_1}, \quad (2)$$

где M_2 - потеря массы стального образца в модели сточной воды с добавкой химреагента, г ;

M_1 - потеря массы стального образца после испытания в модели сточной воды без добавки химреагента, г .

1.2. Оценка совместимости ингибиторов коррозии и химреагентов осуществляется с целью установления возможности их совместного применения и включает следующие виды испытаний.

1.2.1. Определение физической совместимости ингибиторов коррозии и химреагентов путем смешивания их в виде растворов или в состоянии поставки с последующим наблюдением за изменением цветности, осадкообразованием, газовыделением, пенообразованием, изменением температуры, коагуляцией и т.д.

1.2.2. Определение влияния химреагентов на коррозионную агрессивность модели сточной воды, содержащей оптимальную концентрацию ингибитора коррозии. При этом рассчитывается коэффициент

$$K_{инр} = \frac{M_{инр}}{M_{ин}}, \quad (3)$$

где $M_{инр}$ - потери массы стального образца в модели сточной воды, содержащей оптимальную концентрацию ингибитора коррозии и добавки химреагентов в концентрациях, рекомендуемых или ожидаемых при практическом применении, г ;

$M_{ин}$ - потери массы стального образца в модели сточной воды, содержащей оптимальную концентрацию ингибитора коррозии, гр.

2. ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

2.1. Испытания по п.п. 1.1.3. и 1.2.2. проводят в динамических условиях. Для проведения испытаний используют установку (рис.1), в комплект которой входят двухгорлый стеклянный сосуд 4, электродвигатель с регулируемым числом оборотов 2, мешалка с магнитным приводом 3 и вставка 1.

Стеклянный сосуд (рис. 2) имеет емкость около 1 литра и состоит из двух цилиндрических камер, сообщаемых сверху и снизу. В камеру с большим диаметром помещается мешалка, в камеру меньшего диаметра - испытуемые образцы.

2.2. Контрольные образцы изготавливаются из холоднокатанной ленты (ГОСТ 503-71) стали марки 08КП (ГОСТ 1050-74) или 3КП (ГОСТ 380-71) в состоянии поставки. Образцы имеют прямоугольную форму и размеры 20 x 25 x 0,5 мм. Размеры по длине и ширине выдерживаются с точностью ± 1 мм. Для подвеса образцов в них сверлятся отверстия диаметром 3 мм. Образец около отверстия маркируется цифровыми клеймами с высотой цифр не более 3,5 мм. Обработка поверхности образцов до и после испытаний производится в соответствии с ГОСТ 39-099-79.

2.3. Испытания по п.п. 1.1.1. и 1.1.2. проводят в статических условиях. Для проведения испытаний используют стеклянные цилиндры емкости 1 л.

2.4. Испытания по п. 1.2.1. проводят в химических термостойких стаканах вместимостью 200 мл.

2.5. Агрессивной средой при испытаниях по п.п. 1.1.3. и 1.2.2. служат модели кислородосодержащей, или сероуглеродсодержащей сточной воды. Модель имеет следующий состав, г/л:

сернистый кальций 2-водный ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)1,4
хлористый кальций 2-водный ($CaCl_2 \cdot 2H_2O$)23,0

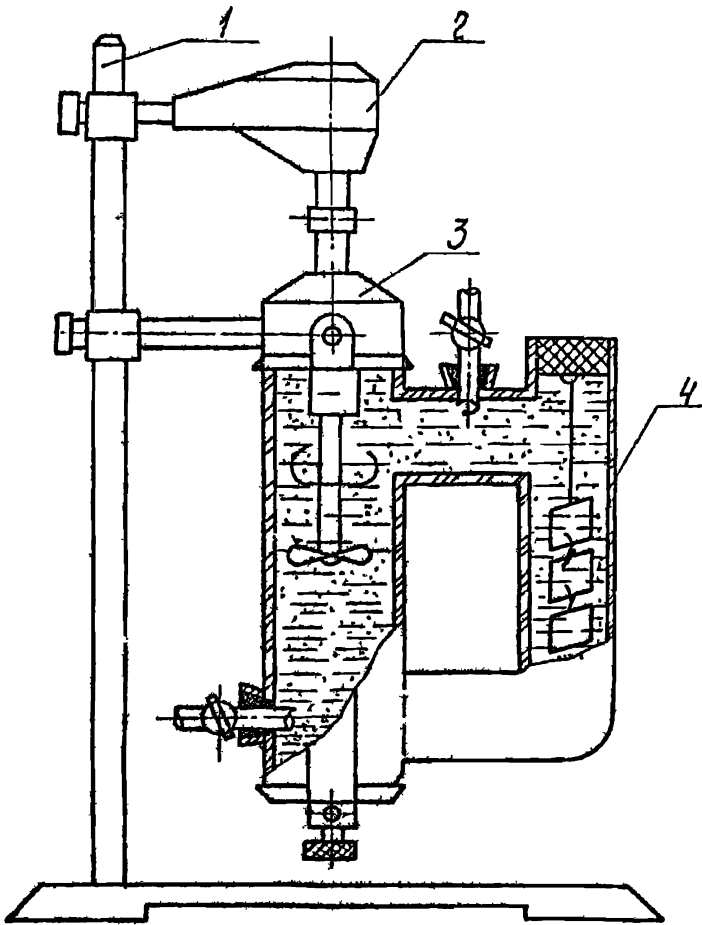


Рис. I Схема установки для коррозионных испытаний

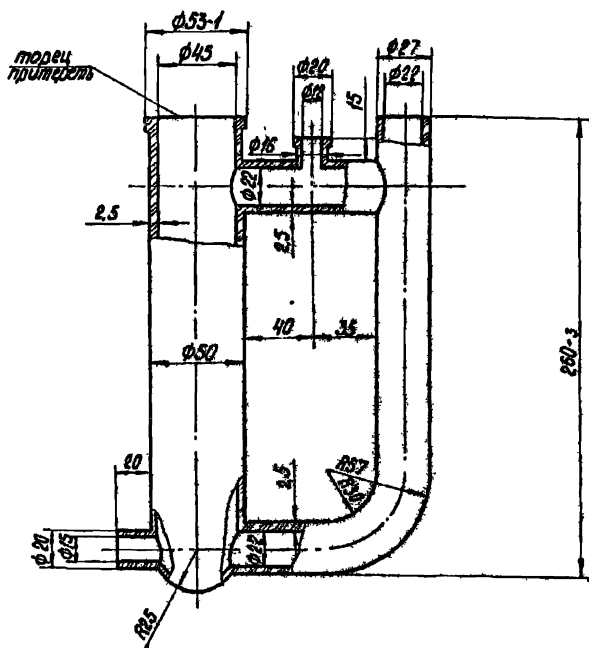


Рис. 2. Стеклоный сосуд для коррозионных испытаний.

хлористый натрий ($NaCl$)	144,3
хлористый магний 6-водный ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$)	22,0
уайт-спирит	0,5

Указанные соли растворяют в дистиллированной воде. Объем раствора доводят до 1 л. Моделью кислородосодержащей сточной воды служит приготовленный солевой раствор. Уайт-спирит добавляют перед началом испытаний.

2.6. Модель сероводородсодержащей сточной воды готовят в следующей последовательности.

2.6.1. Приготовленный по п.2.5. раствор солей помещают в герметичный сосуд с нижним тубусом. Сосуд закрывают пробкой, снабженной двумя стеклянными трубками с отводами, служащими для насыщения раствора и удаления газа.

Освобождение от кислорода осуществляют путем пропускания через раствор азота или гелия в течение 1 часа. Обескислороженный раствор насыщают сероводородом. В случае, если при насыщении модели сточной воды сероводородом до высоких концентраций происходит выпадение осадка, то производят насыщение сероводородом 1% раствора хлористого натрия. Расчетное количество насыщенного сероводородом раствора хлористого натрия добавляют к модели сточной воды для получения требуемой концентрации сероводорода.

2.6.2. Для получения сероводорода смесь 3-х весовых частей предварительно измельченной серы и 2-х весовых частей полнокристового асбеста перемешивают с пятью частями расплавленного парафина. Из полученной массы готовят шарики диаметром 20-25 мм, которые помещают в колбу Кьельдаля в количестве 4-5 штук. Колбу устанавливают в колбонагреватель. При нагреве шариков до $200^{\circ}C$ в результате реакции выделяется сероводород, которым насыщают модель сточной воды в емкости до получения концентрации сероводорода 1500-2000 мг/л. Избыток сероводорода поглощается в склянках

Дрезиеля щелочью. Определение концентрации сероводорода в воде осуществляют йодометрическим методом.

2.6.3. Насыщенный сероводородом раствор солей добавляют к обескислороженной, непосредственно в сосуде для коррозионных испытаний, модели пластовой воды в таком количестве, чтобы концентрация сероводорода в объеме смеси составляла 100 ± 10 мг/л.

2.7. Агрессивной средой при испытаниях по п.п. I.I.I. и I.I.2 служат химреагенты в состоянии поставки или их рабочие растворы.

2.8. Испытания по п.п. I.I.3. и I.2.2. могут проводиться в пробах пластовой или сточной воды. Испытания по п. 2.8. проводят после испытаний в моделях кислорододержащей или сероводородсодержащей сточной воды.

3. ПРОВЕДЕНИЕ ИСПЫТАНИЙ. ОЦЕНКА РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1. Для проведения испытаний по п.п. I.I.I. и I.I.2. в стальной цилиндр вместимостью 1 л заливает химреагент или его рабочий раствор в количестве 0,95 л. После этого в цилиндр погружают 3-4 контрольных образца, закрепленных на капроновой леске так, что образцы располагались в средней части цилиндра. По истечении 30 суток образцы извлекают, обрабатывают (см. п.п. 2.2.) и определяют скорость коррозии по формуле (1). Оценку коррозионной агрессивности проводят в соответствии с ГОСТ 13819-68.

3.2. Испытания по п. I.I.3. проводят в следующей последовательности. Стеклоянный сосуд установки (рис.1) заполняют модель сточной воды таким образом, чтобы уровень жидкости доходил до середины пат-тубка верхнего перетока. Включают электродвигатель и устанавливают скорость вращения мешалки 650-700 об/мин. Добавляют в воду расчетное количество уайт-спирита, после чего на капроновой леске погружают 3-4 контрольных образца. Продолжительность опыта

в непрерывном движении среды - 6 час. Температура - комнатная, окончаниями испытания образцы вынимают, обрабатывают (п.2.2.) и делают поправку на потерю их массы (P_1).

Для определения потери массы в среде с хлорреагентом (P_2), в туд перед погружением образцов добавляют исследуемый хлорреагент концентрации, ожидаемой или применяемой на практике. Расчеты производят по формуле (2). Результаты испытания оценивают по следующей шкале.

Таблица I

**ШКАЛА ДЛЯ ОЦЕНКИ КОРРОЗИОННОЙ АГРЕССИВНОСТИ
ХЛОРРЕАГЕНТОВ**

Оценки эффективности	Характер влияния хлорреагента на коррозионную агрессивность модели питьевой воды
$K_p > 0,94$	не влияет
$K_p > 1,06$	увеличивает
$K_p < 0,94$	проявляет защитный эффект

3.3. При испытании по п. 1.2.1. в химическом термостойком ящике вместимостью 200 мл при постоянном перемешивании производят смешивание растворов ингибитора коррозии и хлорреагента при различных концентрациях. (Рабочие растворы готовятся в растворителях, рекомендованных техническими условиями на исследуемые вещества). Рекомендуемые концентрации растворов - 1%, 10%, 25%, 50%, 100%. При смешивании необходимо добавлять растворы низкой концентрации, вливая раствор хлорреагента к раствору ингибитора небольшими порциями.

II

При обнаруживании признаков химической реакции или существенного изменения физических свойств испытания прекращают. Ингибитор и химвагент признаются несовместимыми. В то же время отсутствие признаков химической реакции или изменения физических свойств не дает оснований считать ингибитор и химвагент совместимыми.

3.4. Испытание по п. 1.2.2. включает следующие этапы.

3.4.1. Определение потери массы контрольных образцов в модель сточной воды без ингибитора по п. 3.2. (Π_1).

3.4.2. Определение потери массы контрольных образцов в модель сточной воды при различных концентрациях ингибитора (Π_2); ход определения по п. 3.2. Перед погружением образцов в сосуд добавляет ся ингибитор коррозии в заданной концентрации.

3.4.3. Расчет степени защиты (Z) при каждой испытанной концентрации ингибитора (C) по формуле:

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

Степень защиты должна быть более 90% как минимум при одной из испытанных концентраций.

3.4.4. Построение графика зависимости $Z=f(C)$, согласно ГОСТ 39-099-79.

3.4.5. Нахождение по графику $Z=f(C)$ концентрации ингибитора соответствующей степени защиты 90%.

3.4.6. Определение потери массы контрольных образцов в модель сточной воды, содержащей оптимальную концентрацию ингибитора коррозии и химвагент в концентрации ожидаемой или рекомендуемой при практическом применении (Π_{opt}).

3.4.7. Расчет Π_{opt} по формуле $\Pi_{opt} = 0,1 \Pi_1$.

3.4.8. Расчет коэффициента Кирк по формуле (3).

3.4.9. Оценка совместимости ингибитора коррозии с химвагентом осуществляется по данным табл.2.

Таблица 2

**ШКАЛА ДЛЯ ОЦЕНКИ СОВМЕСТИМОСТИ ИНГИБИТОРОВ
КОРРОЗИИ С ХИМРЕАГЕНТАМИ**

- $I, I_9 \geq K_{икр} \geq 0,8I$ ингибитор совместим с химреагентом
 $K_{икр} > I, I_9$ ингибитор не совместим с химреагентом
 $K_{икр} < 0,8I$ ингибитор совместим с химреагентом с
 синергическим эффектом

Шкала оценки совместимости может быть использована при испытании в различных коррозионных средах.

4. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

4.1. Все работы с химреактивами, а также операции по обработке поверхности контрольных образцов до и после испытаний необходимо проводить в шкафах с вытяжной вентиляцией.

4.2. Помещение, где проводятся работы с химреактивами, должны быть обеспечены противопожарными средствами и общесменной приточно-вытяжной вентиляцией.

4.3. При работе с химреактивами должны соблюдаться правила техники безопасности, изложенные в специальных инструкциях, ГОСТах, ТУ на исследуемые вещества.

Приложение I

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ХИМРЕАГЕНТА НА
КОРРОЗИОННУЮ АКТИВНОСТЬ МОДЕЛИ
СТОЧНОЙ ВОДЫ

Дезумульгатор	Концентрация дезумульгатора, мг/л	Потеря массы образца в сре-де с дезумульгатором, г (Π_2)	Потеря массы образца в модели сточной во-ды, г (Π_1)	Коэффициент влияния (Кр)
I	2	3	4	5
	50	0,0030		0,99
Проксанол 186			0,0033	
	70	0,0028		0,85

При концентрации 50 мг/л Проксанол 186 не увеличивает коррозионной агрессивности модели сточной воды, но и не обладает защитой т.к. $I,06 > 0,99 > 0,94$.

При концентрации 70 мг/л наблюдается незначительный защитный эффект т.к. $0,85 < 0,94$.

ОЦЕНКА СОВМЕСТИМОСТИ ИНГИБИТОРОВ
КОРРОЗИИ С ХИМРЕАГЕНТАМИ, ПРИМЕНЯЕ-
МЫМИ В НЕФТЕДОБЫЧЕ

Определение совместимости деэмульгатора Проксапол 186 с инги-
биторами коррозии ИКБ-4-В.

Концентрация Проксапола 186, мг/л	70
Концентрация ИКБ-4-В, мг/л	100
Потеря массы образцов при оптимальной кон- центрации ингибитора коррозии, г (Пик)	0,0004
Потеря массы образцов при оптимальной кон- центрации ингибитора коррозии и деэмульга- тора, г. (Пикр)	0,0026
Квкр	6,5

Проксапол 186 несовместим с ингибитором коррозии ИКБ-4-В,
.. Квкр > 1, 19.

СОДЕРЖАНИЕ

1. Общие положения. Виды и задачи испытаний
2. Оборудование, материалы, реактивы
3. Проведение испытаний Оценка результатов
4. Требования безопасности
5. Приложение I
6. Приложение 2

М Е Т О Д И К А
ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОРРОЗИОННОЙ АГРЕССИВНОСТИ И ОЦЕНКИ
СОВМЕСТИМОСТИ С ИНГИБИТОРАМИ КОРРОЗИИ ХИМРЕАГЕН-
ТОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В НЕФТЕДОБЫЧЕ

РД 39-30-574-81

ВНИИСПнефть

450055, Уфа-55, просп. Октября, 144/3

дписано к печати 16.10.1981 ПО 8498
60x90 1/16. Уч.-изд л. 0,7 Тираж 135 экз.
Заказ 211

Ротапринт ВНИИСПнефти