

УДК 620.197.3

DOI 10.48612/ntp/kmau-fk1h-h9t1

ОЦЕНКА ИНГИБИРУЮЩЕЙ ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛОКОНСТРУКЦИЙ РЕЗЕРВУАРОВ ОТ БИОКОРРОЗИИ ГРАВИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ КАК ФАКТОР СНИЖЕНИЯ ПОЖАРНОЙ ОПАСНОСТИ

И. Ф. ХАФИЗОВ, Р. М. СУЛТАНОВ, В. И. БИКМЕЕВ, Д. Р. БАКИРОВ, И. В. ОЗДЕН

Уфимский государственный нефтяной технический университет,
Российская Федерация, г. Уфа

E-mail: ildar.hafizov@mail.ru, sultanov55@mail.ru, vadudusbikmeev@gmail.com,
damir.bakirov.99@mail.ru, inessa_21bk.ru

В данной статье анализируется проблема коррозионного разрушения металлоконструкций резервуарного парка нефтегазового комплекса, которая представляет собой одну из основных угроз безопасной и рентабельной эксплуатации объектов хранения нефтепродуктов. Помимо значительных экономических потерь и экологических рисков, остро стоит вопрос пожарной безопасности, поскольку коррозионное истончение стенок резервуаров и трубопроводов повышает риск их разгерметизации с последующим возникновением пожаров и взрывов при контакте горючих жидкостей и газов с источниками зажигания. Ключевое влияние на снижение пожарной опасности заключается в предотвращении разгерметизации резервуара: устраняя коррозию, мы предотвращаем утечку горючей среды, тем самым ликвидируя саму возможность образования взрывоопасной паровоздушной смеси в зоне потенциальных источников зажигания.

Исследование сосредоточено на сравнительной оценке эффективности пяти ингибиторов коррозии: КОРБС-имидазолин-неонол, 1,3,5-тиадиазинан-4-тион, 1,3-бис(диметиламинометил)-тиомочевина, N'N'-бис[(тетрагидро-4Н-1,4-оксазин-4-ил)-метил]тиомочевина и реагент ПСМ-1, в условиях микробиологической коррозии при температуре 35 °С в течение 14 суток. Для определения защитных свойств применялся гравиметрический метод в соответствии с ГОСТ 9.506-87, позволяющий на основе измерения потери массы стальных образцов (сталь Ст3) в пластовой воде с ингибитором и без него рассчитать скорость коррозии и степень защиты.

Экспериментальные исследования, результаты которых представлены в виде количественных значений степени защиты, показали высокую эффективность ингибиторов ПСМ-1 (88,91 %) и 1,3,5-тиадиазинан-4-тиона (87,02 %), среднюю эффективность состава КОРБС-имидазолин-неонол (74,4 %), низкую – 1,3-бис(диметиламинометил)-тиомочевина (55,74 %). При этом некоторые комбинации ингибиторов продемонстрировали отрицательные значения степени защиты (от -33 % до 26,5 %), что свидетельствует о неэффективности смесевых составов в исследуемых условиях.

Таким образом, результаты исследования подчёркивают необходимость предварительного тестирования ингибиторов коррозии гравиметрическим методом на образцах-свидетелях перед промышленным применением, а также обосновывают рекомендацию ингибиторов ПСМ-1 и 1,3,5-тиадиазинан-4-тиона (степень защиты >87 %) для защиты внутренней поверхности резервуаров хранения нефтепродуктов от биокоррозии, что позволяет минимизировать риски аварийных ситуаций, продлить межремонтный срок службы оборудования и снизить экономические потери.

Ключевые слова: гравиметрический метод, коррозия, ингибиторы коррозии, скорость коррозии, нефтегазовое оборудование, биокоррозия, степень защиты, резервуарный парк, сталь Ст3, пожарная безопасность.

ASSESSMENT OF INHIBITORY PROTECTION OF METAL STRUCTURES OF TANKS FROM BIOCORROSION BY GRAVIMETRIC METHOD AS A FACTOR OF FIRE HAZARD REDUCTION

I. F. HAFIZOV, R. M. SULTANOV, V. I. BIKMEEV, D. R. BAKIROV, I. V. OZDEN

Ufa State Petroleum Technical University,
Russian Federation, Ufa.

E-mail: ildar.hafizov@mail.ru, sultanov55@mail.ru, damir.bakirov.99@mail.ru,
bakirov_robert@mail.ru, pcpb@mail.ru

This article analyzes the problem of corrosion destruction of metal structures in the tank farm of the oil and gas complex, which is one of the main threats to the safe and cost-effective operation of oil products storage facilities. In addition to significant economic losses and environmental risks, the issue of fire safety is acute, since the corrosive thinning of the walls of tanks and pipelines increases the risk of their depressurization, followed by fires and explosions when flammable liquids and gases come into contact with ignition sources. The key impact on reducing fire hazard is to prevent tank depressurization: by eliminating corrosion, we prevent the leakage of a combustible medium, thereby eliminating the very possibility of an explosive vapor-air mixture forming in the area of potential ignition sources.

The study focuses on a comparative assessment of the effectiveness of five corrosion inhibitors: CORBS-imidazoline-neonol, 1,3,5-thiadiazinan-4-thione, 1,3-bis(dimethylaminomethyl)-thiourea, N'N'-bis[(tetrahydro-4H-1,4-oxazine-4-yl)-methylthiourea and PSM-1 reagent, under conditions of microbiological corrosion at a temperature of 35 ° C for 14 days. To determine the protective properties, the gravimetric method was used in accordance with GOST 9.506-87, which makes it possible to calculate the corrosion rate and degree of protection based on measuring the mass loss of steel samples (St3 steel) in reservoir water with and without an inhibitor.

Experimental studies, the results of which are presented in the form of quantitative values of the degree of protection, showed high efficacy of PSM-1 inhibitors (88.91 %) and 1,3,5-thiadiazinan-4-thione (87.02 %), average efficacy of the composition of CORBS-imidazoline-neonol (74.4 %), low – 1,3-bis(dimethylaminomethyl)-thiourea (55.74 %). At the same time, some combinations of inhibitors demonstrated negative values of the degree of protection (from -33 % to 26.5 %), which indicates the ineffectiveness of the mixtures under the conditions studied.

Thus, the results of the study emphasize the need for preliminary testing of corrosion inhibitors by gravimetric method on witness samples before industrial use, and also justify the recommendation of PSM-1 and 1,3,5-thiadiazinan-4-thion inhibitors (degree of protection >87 %) to protect the internal surface petroleum product storage tanks from biocorrosion, which minimizes the risks of emergency situations, prolong repair the service life of the equipment and reduce economic losses.

Keywords: gravimetric method, corrosion, corrosion inhibitors, corrosion rate, oil and gas equipment, biocorrosion, degree of protection, tank farm, steel St3, fire safety.

Введение

Разрушение металла в результате коррозии представляет собой ключевую угрозу для безопасной и рентабельной эксплуатации объектов нефтегазового комплекса. Это явление напрямую влияет на эксплуатационную целостность технологических систем, снижая несущую способность и герметичность магистралей, емкостей и технологических аппаратов. Последствиями являются повышенные риски аварийных ситуаций, непроизводительные потери сырья, значительные расходы на восстановление и ремонт, а также вероятность экологических инцидентов. С позиций пожарной безопасности коррозионное разрушение опасно, так как даже микротрещины и сквозные дефекты в стенках резервуаров с легковоспламеняющимися жидкостями могут привести к утечке горючей среды и образованию взрывоопасных паровоздушных смесей, способных воспламениться от любого источника зажигания [12–15]. При этом важно подчеркнуть, что сам по себе розлив нефтепродукта из-за коррозии не является горением, однако он создаёт главное условие для пожара – горючую среду; устранение коррозии предотвращает утечку, тем самым ликвидируя саму возможность возникновения пожара от разлива. В этой связи задачи регулярного контроля

и достоверного определения интенсивности коррозионного износа приобретают первостепенное значение для корректного подбора конструкционных материалов, оценки их остаточного ресурса и разработки стратегий защиты.

В арсенале способов оценки коррозии гравиметрический (весовой) подход занимает позицию базового и наиболее достоверного количественного метода. Его суть заключается в точной регистрации уменьшения массы эталонного образца (свидетеля) после его выдержки в исследуемой коррозионной среде. Благодаря своей простоте, наглядности и прямой физической интерпретации, этот способ считается эталонным и широко используется для верификации данных, полученных с помощью косвенных измерительных техник, например, электрохимических или основанных на изменении электрического сопротивления [1, 3].

С помощью данного метода можно в полной мере определить скорость образования биокоррозии на металлическом оборудовании хранения нефтяных продуктов, в частности в Резервуарном парке [6, 8]. Замедление коррозии с помощью ингибиторов, оцениваемое гравиметрическим методом, напрямую увеличивает герметичность и механическую прочность резервуаров, что является одной из ключевых

мер предотвращения пожаров и взрывов на нефтегазовых объектах [10, 12]. Данный метод расчета основан на том, что скорость коррозии определяется по потере массы образцов-свидетелей, выполненных из того же металла, из которого изготовлено оборудование.

В данной работе обзор гравиметрического метода определения коррозии будет использован для определения скорости ее образования на металлических основаниях нефтяных резервуарах.

Материалы и метод исследования

В качестве объекта исследования были выбраны следующие марки ингибиторов коррозии:

- КОРБС-имидазолин-неонол;
- 1,3,5-тиадиазинан-4-тион;
- 1,3-бис(диметиламинометил) тиомочевина;
- N'N'-бис[(тетрагидро-4Н-1,4-оксазин-4-ил)-метил]тиомочевина;
- реагент ПСМ-1 «2-гидрокси-1-пергидро-(1,3,5-дйтиазин-5-ил)»;

предназначенные для защиты металлоконструкций от образования биологической коррозии [2, 5, 6].

Уточним, что предлагаемый метод ингибиторной защиты направлен на внутреннюю поверхность резервуара (изнутри), контактирующую с перекачиваемой жидкостью. Защита снаружи (наружная антикоррозийная обработка) решает задачи предотвращения атмосферной коррозии и в данной работе не рассматривается. Все дальнейшие выводы относятся исключительно к ингибированию внутренней стенки резервуара.

КОРБС-имидазолин-неонол – однородная не расслаивающаяся жидкость от светлого до темно-коричневого цвета. Композиция на основе азотсодержащих органических соединений: термически стойкого азотсодержащего органического соединения, неионогенного поверхностно-активного вещества и кубового остатка бутиловых спиртов.

Ингибитор коррозии 1,3,5-тиадиазинан-4-тион – представляет собой белый, кристаллический порошок, без резкого запаха. Растворим в воде.

Таблица 1. Исходные данные для ингибитора КОРБС-имидазолин-неонол

Масса образца до испытания (г)		Масса образца после испытания (г)		Разность массы образцов (г)	
m5	6,9332	m5	6,9288	Δm_5	0,0044
m1	6,4335	m1	6,4307	Δm_1	0,0028
m9	7,0712	m9	7,0707	Δm_9	0,0005
m12	7,0424	m12	7,0414	Δm_{12}	0,0010
m7	6,9332	m7	6,9284	Δm_7	0,0048
m11	6,7087	m11	6,7080	Δm_{11}	0,0007

Таблица 2. Исходные данные для ингибитора 1,3,5-тиадиазинан-4-тион

Масса образца до испытания (г)		Масса образца после испытания (г)		Разность массы образцов (г)	
m5	6,8907	m5	6,8873	$\Delta 5$	0,0034
m7	6,6419	m7	6,6386	$\Delta 7$	0,0033
m12	7,0057	m12	7,0039	$\Delta 12$	0,0018
m7*	6,2103	m7*	6,2026	$\Delta 7^*$	0,0077
m3	6,8138	m3	6,8113	$\Delta 3$	0,0025
m9	7,0415	m9	7,0380	$\Delta 9$	0,0035

Ингибитор коррозии 1,3-бис(диметиламинометил)-тиомочевина – представляет собой белый порошок с резким запахом. В воде не растворяется, при растворении в этиловом спирте дает осадок. Растворение без осадка в диметилсульфоксиде.

Ингибитор коррозии N'N'-бис[(тетрагидро-4Н-1,4-оксазин-4-ил)-

метил]тиомочевина – реагент представляет собой белые кристаллы с резким запахом. Растворим в воде.

Ингибитор коррозии ПСМ-1 «2-гидрокси-1-пергидро-(1,3,5-дйтиазин-5-ил)» – реагент представляет собой светло-красную жидкость. Растворим в воде.

Таблица 3. Исходные данные для ингибитора 1,3-бис(диметиламинометил)-тиомочевина

Масса образца до испытания (г)		Масса образца после испытания (г)		Разность массы образцов (г)	
m5	6,8655	m5	6,8610	Δm_5	0,0045
m7	6,6173	m7	6,6152	Δm_7	0,0021
m12	6,7915	m12	6,7907	Δm_{12}	0,0008
m7*	6,1650	m7*	6,1636	Δm_{7^*}	0,0015
m3	6,9816	m3	6,9798	Δm_3	0,0018
m9	7,0137	m9	7,0122	Δm_9	0,0015

Таблица 4. Исходные данные для ингибитора N'N'-бис[(тетрагидро-4Н-1,4-оксазин-4-ил)-метил]тиомочевина

Масса образца до испытания (г)		Масса образца после испытания (г)		Разность массы образцов (г)	
m5	6,9332	m5	6,9328	Δm_5	0,0004
m7	6,6781	m7	6,6748	Δm_7	0,0033
m3	6,8499	m3	6,8467	Δm_3	0,0035
m7*	6,2635	m7*	6,2593	Δm_{7^*}	0,0042
m1*	7,2155	m1*	7,2135	Δm_{1^*}	0,0020
m4	7,1788	m4	7,1773	Δm_9	0,0015

Таблица 5. Исходные данные для ингибитора ПСМ-1 «2-гидрокси-1-пергидро-(1,3,5-дитиазин-5-ил)»

Масса образца до испытания (г)		Масса образца после испытания (г)		Разность массы образцов (г)	
m5*	6,9030	m5	6,9026	Δm_5	0,0004
m7	6,6762	m7	6,6756	Δm_7	0,0006
m3	6,8243	m3	6,8233	Δm_3	0,0010
m7*	6,2667	m7*	6,2655	Δm_{7^*}	0,0012
m1*	7,2056	m1*	7,2049	Δm_{1^*}	0,0007
m4	7,1567	m4	7,1558	Δm_9	0,0009

Метод заключается в определении потери массы металлических образцов за время их пребывания в ингибированной и неингибированной испытуемых средах с последующей оценкой защитной способности ингибитора по изменению скорости коррозии. Коррозионные испытания проводят на пластинах из стали марки Ст3 в ячейках объемом 100 мл при комнатной температуре в течение 6 часов (рис. 1), после чего их помещают в Термостат, отстаиваться в среде с воздействием на них микроорганизмов при температуре 35 градусов в течение 14 суток.



Рис. 1. Подготовка образцов

Образцы готовились к испытанию по ГОСТ 9.506-87¹. Поверхности пластин шлифуют и обезжиривают ацетоном. Для активации поверхности образца перед испытанием его погружают на 1 мин в раствор 15%-ной соляной кислоты, затем тщательно промывают проточной и дистиллированной водой, высушивают фильтровальной бумагой, упаковывают в нее, выдерживают в эксикаторе с влагопоглотителем в течение 1 ч и взвешивают на аналитических весах².

В исследуемые среды дозируют необходимое количество ингибитора: 0,0015 мг на 100 мл пластовой воды. Подготовленные образцы помещают в аппарат с испытуемой средой и выдерживают в течение 6 часов.

После этого, испытуемые образцы, находящиеся в агрессивной среде, помещаются в Термостат на 14 суток.

Сразу после испытаний образцы подвергают визуальному осмотру: определяют наличие и цвет продуктов коррозии, после снятия продуктов коррозии – характер коррозии (рис. 2).

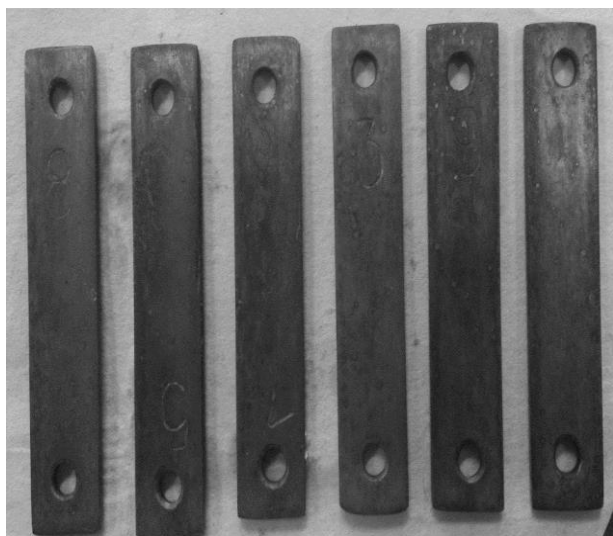


Рис. 2. Образцы после испытания

Для определения потери массы образцов их поверхность должна быть очищена в следующей последовательности:

1) рыхлые продукты коррозии удаляют шпателем, щеткой и одним из растворителей: бензином, керосином или уайт-спиритом;

2) при наличии плотной пленки из продуктов коррозии допускается их удаление

¹ ГОСТ 9.506-87 (СТ СЭВ 5340-85). Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Методы испытаний ингибиторов коррозии металлов в водных системах. Введ. 1989-01-01. М.: Изд-во стандартов, 1988. 14 с.

растворами, не взаимодействующими с основным металлом;

3) образцы промывают водопроводной и дистиллированной водой, высушивают фильтровальной бумагой, обезжиривают ацетоном, упаковывают в фильтровальную бумагу, выдерживают в эксикаторе с влагопоглотителем в течение 1 ч и взвешивают на аналитических весах [2].

Результаты исследования и их обсуждение

В ходе исследования расчет проводился по следующим формулам [1, 3]:

Скорость коррозии (V_k) в $\text{г}\cdot\text{м}^2\cdot\text{ч}^{-1}$ вычисляют по формуле:

$$V_k = \frac{m_1 - m_2}{S \cdot \tau}, \quad (1)$$

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.

Степень защиты (Z) в процентах вычисляют по формуле:

$$Z = \frac{V_{k0} - V_{k1}}{V_{k0}} \cdot 100, \quad (2)$$

где V_{k0} – скорость коррозии образцов в неингибированной среде, $\text{г}\cdot\text{м}^2\cdot\text{ч}^{-1}$;

V_{k1} – скорость коррозии образцов в ингибированной среде, $\text{г}\cdot\text{м}^2\cdot\text{ч}^{-1}$.

Для пояснения термина: под защитной способностью ингибитора в данной статье понимается комплексный показатель, характеризующий эффективность подавления электрохимической коррозии, выражаемый в процентах и рассчитываемый по формуле (2). Иными словами, это доля (в процентах), на которую ингибитор снижает скорость разрушения металла. Значение $Z > 90\%$ соответствует высокой защитной способности.

Степень защиты ингибитора КОРБС-имидазолин-неонол

Время проведения опыта: 6 часов.

Для проведения испытания было взято: две колбы с раствором ингибитора, в которые поместили пластины 12–9, 1*–11; одна колба с чистой пластовой водой, в которую поместили пластины 7*–5.

² ГОСТ 9.905-2007. Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Методы коррозионных испытаний. Общие требования. Введ. 2009-01-01. М.: Стандартинформ, 2008. 12 с.

Таблица 6. Площадь поверхности пластин

Номер пластины	Площадь пластины (мм ²)	Номер пластины	Площадь пластины (мм ²)
m5	1,4378608	m1*	1,2001216
m7	1,4178854	m9	1,6316246
m3	1,4378608	m11	1,619895
m7*	1,2340246	m12	1,6402854

Рассчитываем скорость коррозии по формуле (1):

$$V_{12-9} = 0,0008 / (0,016360 \cdot 3) = 0,1629992 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1};$$

$$V_{1^*-11} = 0,0018 / (0,0141 \cdot 3) = 0,04255319 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1};$$

$$V_{7^*-5} = 0,0046 / (0,01336 \cdot 3) = 0,11477046 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}.$$

Рассчитываем степень защиты от коррозии по формуле (2):

$$Z_{12-9} = ((0,11477046 - 0,1629992) / 0,11477046) \cdot 100\% = 85,8\%;$$

$$Z_{1^*-11} = ((0,11477046 - 0,04255319) / 0,11477046) \cdot 100\% = 63\%;$$

$$Z_{\text{ср}} = (Z_{12-9} + Z_{1^*-11}) / 2 = (85,8 + 63) / 2 = 74,4\%.$$

Результаты эксперимента приведены на рис. 3.

Вывод: среднее значение степени защиты 74,4 %, относится к среднеэффективным ингибиторам.

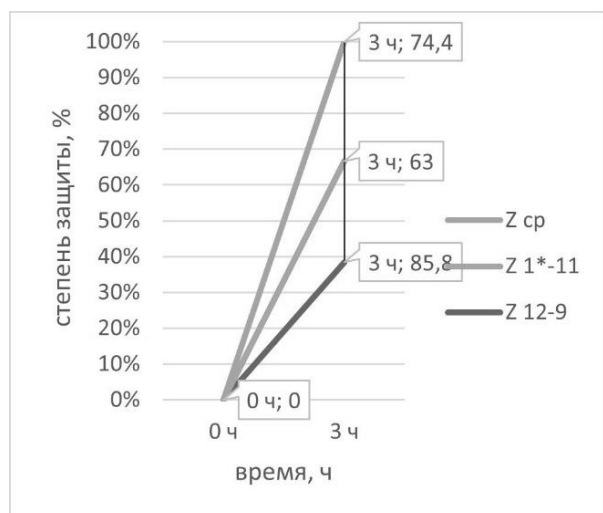


Рис. 3. График зависимости эффективности ингибитора КОРБС-имидазолин-неонол от времени испытания

Степень защиты ингибитора 1,3,5-тиадиазинан-4-тион

Время проведения опыта: 6 часов.

Для проведения испытания было взято: две колбы с раствором ингибитора, в которые поместили пластины 9–3, 12–7; одна колба с чистой пластовой водой, в которую поместили пластины 7*–5.

Рассчитываем скорость коррозии по формуле (1):

$$V_{12-7} = 0,00255 / (1,5290854 \cdot 10^{-2} \cdot 6) = 0,00279 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1};$$

$$V_{3-9} = 0,003 / (1,534555 \cdot 10^{-2} \cdot 6) = 0,00935 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1};$$

$$V_{7^*-5} = 0,00375 / (1,3359427 \cdot 10^{-2} \cdot 6) = 0,0468 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}.$$

Рассчитываем степень защиты от коррозии по формуле (2):

$$Z_{12-7} = ((0,0468 - 0,00279) / 0,0468) \cdot 100\% = 94,03\%;$$

$$Z_{3-9} = ((0,0468 - 0,00935) / 0,0468) \cdot 100\% = 80\%;$$

$$Z_{\text{ср}} = (Z_{12-7} + Z_{3-9}) / 2 = (94,03 + 80) / 2 = 87,02\%.$$

Результаты эксперимента приведены на рис. 4.

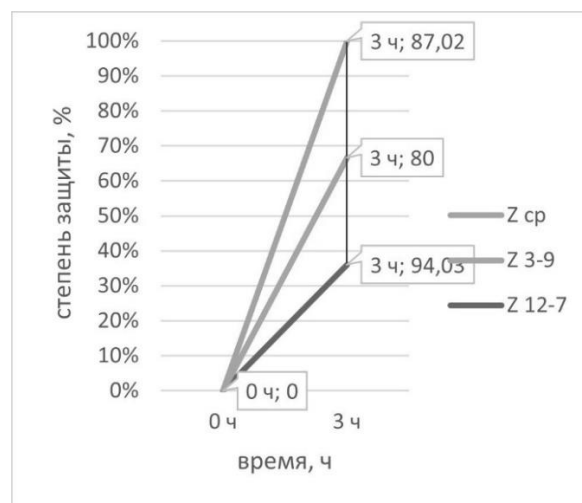


Рис. 4. График зависимости эффективности ингибитора 1,3,5-тиадиазинан-4-тион от времени испытания

Вывод: среднее значение степени защиты 87,02 %, относится к высокоэффективным ингибиторам.

Степень защиты ингибитора

1,3-бис(диметиламинометил)-тиомочевина

Время проведения опыта: 6 часов.

Для проведения испытания было взято: две колбы с раствором ингибитора, в которые поместили пластины 7–3, 12–9; одна колба с чистой пластовой водой, в которую поместили пластины 7*–5.

Рассчитываем скорость коррозии по формуле (1):

$$V_{12-9} = 0,00161 / (1,635955 \cdot 10^{-2} \cdot 6) = 0,01640 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1};$$

$$V_{3-7} = 0,00145 / (1,427685 \cdot 10^{-2} \cdot 6) = 0,01693 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1};$$

$$V_{7^*-5} = 0,003 / (1,3359427 \cdot 10^{-2} \cdot 6) = 0,03743 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}.$$

Рассчитываем степень защиты от коррозии по формуле (2):

$$Z_{12-9} = ((0,03743 - 0,01640) / 0,03743) \cdot 100\% = 56,18\%;$$

$$Z_{3-7} = ((0,03743 - 0,01693) / 0,03743) \cdot 100\% = 54,76\%;$$

$$Z_{\text{ср}} = (Z_{12-9} + Z_{3-7}) / 2 = (56,18 + 54,76) / 2 = 55,74\%.$$

Результаты эксперимента приведены на рис. 5.

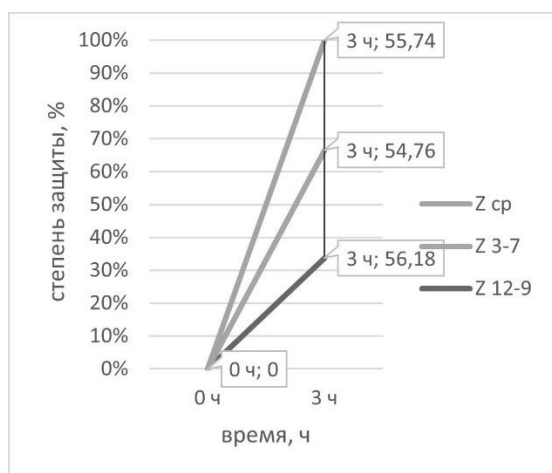


Рис. 5. График зависимости эффективности ингибитора 1,3-бис(диметиламинометил)-тиомочевина от времени испытания

Вывод: среднее значение степени защиты 55,74 %, относится к низкоэффективным ингибиторам.

Степень защиты ингибитора N'N' бис[(тетрагидро-4Н-1,4-оксазин-4-ил)-метил] тиомочевина

Время проведения опыта: 6 часов.

Для проведения испытания было взято: две колбы с раствором ингибитора, в которые поместили пластины 1*–4, 3–7; одна колба с чистой пластовой водой, в которую поместили пластины 7*–5.

Рассчитываем скорость коррозии по формуле (1):

$$V_{1^*-4} = 0,00175 / (1,0787475 \cdot 10^{-2} \cdot 3) = 0,00054 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1};$$

$$V_{3-7} = 0,0034 / (1,4276854 \cdot 10^{-2} \cdot 3) = 0,0008 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1};$$

$$V_{7^*-5} = 0,0023 / (1,3359427 \cdot 10^{-2} \cdot 3) = 0,0006 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}.$$

Рассчитываем степень защиты от коррозии по формуле (2):

$$Z_{1^*-4} = ((0,0006 - 0,00054) / 0,0006) \cdot 100\% = -10\%;$$

$$Z_{3-7} = ((0,0006 - 0,0008) / 0,0006) \cdot 100\% = -33,3\%;$$

$$Z_{\text{ср}} = (Z_{1^*-4} + Z_{3-7}) / 2 = (-33,3 + 10) / 2 = -21,5\%.$$

Результаты эксперимента приведены на рис. 6.

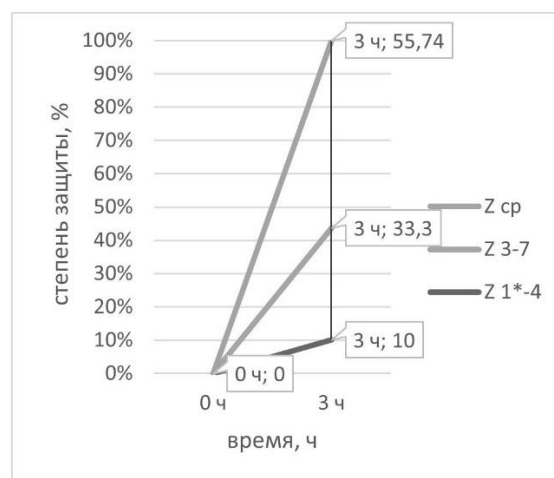


Рис. 6. График зависимости эффективности ингибитора N'N' бис[(тетрагидро-4Н-1,4-оксазин-4-ил)-метил] тиомочевина от времени испытания

Вывод: среднее значение степени защиты минус 12,5 %, относится к неэффективным ингибиторам.

Степень защиты ингибитора 1,3,5-тиадиазинан-4-тион с добавлением КОРБС-имидазолин-неонола

Время проведения опыта: 6 часов.

Для проведения испытания было взято: две колбы с раствором ингибитора, в которые поместили пластины 7*-5, 3-9; одна колба с чистой пластовой водой, в которую поместили пластины 7-12.

Рассчитываем скорость коррозии по формуле (1):

$$V_{7^*-5} = 0,001 / (1,3359247 \cdot 10^{-2} \cdot 6) = 0,000125 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1};$$

$$V_{3-9} = 0,0018 / (1,534555 \cdot 10^{-2} \cdot 6) = 0,000195 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1};$$

$$V_{7-12} = 0,002 / (1,5290854 \cdot 10^{-2} \cdot 6) = 0,000218 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}.$$

Рассчитываем степень защиты от коррозии по формуле (2):

$$Z_{7^*-5} = ((0,000218 - 0,000125) / 0,000218) \cdot 100 \% = 10,5 \%;$$

$$Z_{3-9} = ((0,000218 - 0,000195) / 0,000218) \cdot 100 \% = 42,7 \%;$$

$$Z_{\text{ср}} = (Z_{7^*-5} + Z_{3-9}) / 2 = (10,5 + 42,7) / 2 = 26,5 \%.$$

Результаты эксперимента приведены на рис. 7.

Вывод: среднее значение степени защиты 26,5 %, смесь относится к неэффективным ингибиторам.

Степень защиты ингибитора ПСМ

Время проведения опыта: 6 часов.

Для проведения испытания было взято: две колбы с раствором ингибитора, в которые поместили пластины 7*-5, 3-9; одна колба с чистой пластовой водой, в которую поместили пластины 7-12.

$$V_{12-7} = 0,00255 / (1,5290854 \cdot 10^{-2} \cdot 6) = 0,00467 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1};$$

$$V_{3-9} = 0,003 / (1,534555 \cdot 10^{-2} \cdot 6) = 0,01135 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1};$$

$$V_{7^*-5} = 0,00375 / (1,3359247 \cdot 10^{-2} \cdot 6) = 0,0568 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}.$$

Рассчитываем степень защиты от коррозии по формуле (2):

$$Z_{12-7} = ((0,0568 - 0,00467) / 0,0568) \cdot 100 \% = 93,81 \%;$$

$$Z_{3-9} = ((0,0568 - 0,01135) / 0,0568) \cdot 100 \% = 84,01 \%;$$

$$Z_{\text{ср}} = (Z_{12-7} + Z_{3-9}) / 2 = (94,03 + 80) / 2 = 88,91 \%.$$

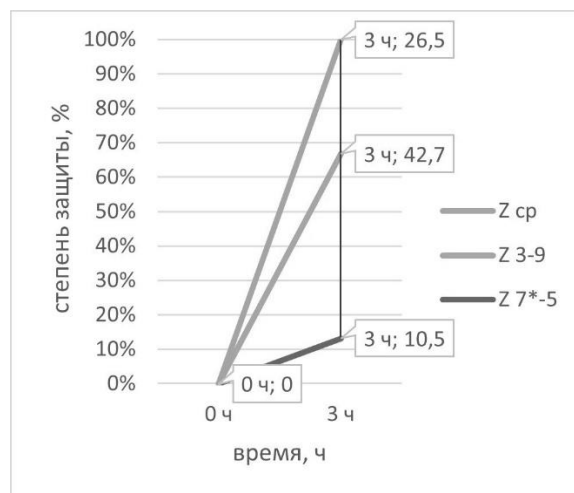


Рис. 7. График зависимости эффективности ингибитора 1,3,5-тиадиазинан-4-тион с добавлением КОРБС-имидазолин-неонола от времени испытания

В табл. 7 приведены результаты экспериментов.

Таблица 7. Результаты экспериментов

Ингибитор коррозии	Время испытания, ч	Степень защиты, %
КОРБС-Имидазолин-Неонол	6	74,4
1,3,5-тиадиазинан-4-тион	6	87,02
1,3-бис(диметиламинометил)-тиомочевина	6	56
N'N' бис[(тетрагидро-4Н-1,4-оксазин-4-ил)-метил] тиомочевина	6	-33
1,3,5-тиадиазинан-4-тион с добавлением КОРБС-имидазолин-неонола	6	26
ПСМ	6	88,91

Для выбора эффективной защиты резервуаров хранения нефтепродуктов от коррозии необходимо проводить исследования и подбирать наиболее технологически и экономически эффективные ингибиторы коррозии, учитывая новые их виды и технологии применения [2, 5, 8]. По результатам проведенных исследований высокую степень защиты 88,91 % проявил ингибитор ПСМ. Ингибитор может быть рекомендован к промышленным испытаниям, если при проверке в водной части водно-нефтяной среды степень защиты составляет не менее 80 % [8, 9].

Рекомендуется проводить обработку ингибиторами коррозии резервуары сразу после ввода с целью повышения сроков эксплуатации.

Заключение

Проведенный обзор гравиметрического метода определения скорости коррозии и результаты экспериментальных исследований позволяют сделать ряд обоснованных выводов. Гравиметрический метод, как показано в работе, остается наиболее достоверным и наглядным способом количественной оценки коррозионных потерь металлов. Его применение для моделирования условий эксплуатации нефтегазового оборудования дает возможность с высокой точностью определять скорость коррозионного разрушения и оценивать эффективность средств антикоррозионной защиты. Несмотря на относительную трудоемкость и длительность подготовки образцов, данный метод является базовым для верификации результатов, полученных с помощью экспресс-методов, и сохраняет свою актуальность как инструмент фундаментальных исследований и обоснованного выбора материалов.

В ходе экспериментальных исследований с использованием гравиметрического подхода были оценены пять составов ингибиторов коррозии на образцах стали Ст3 в среде пластовой воды. Полученные результаты позволили классифицировать исследуемые реагенты по степени защитной эффективности:

1. Высокоэффективные ингибиторы (степень защиты > 80 %): ингибитор ПСМ (88,91 %) и 1,3,5-тиадиазинан-4-тион (87,02 %). Данные составы обеспечивают наиболее надежную защиту металла в условиях воздействия агрессивной среды и микробиологической коррозии.

2. Среднеэффективные ингибиторы (степень защиты 70–80 %): КОРБС-имидазол-ин-неонол (74,4 %).

3. Низкоэффективные и неэффективные составы: 1,3-бис(диметиламинометил)-тиомочевина (55,74 %) показала низкую защитную способность, а смесь 1,3,5-тиадиазинан-4-тиона с КОРБС-имидазол-ин-неонолом (26,5 %) и композиция N'N'-бис[(тетрагидро-4Н-1,4-оксазин-4-ил)-метил]тиомочевина (отрицательные значения) не только не замедляют, но в ряде случаев стимулируют коррозионный процесс.

Таким образом, гравиметрический метод успешно применен для дифференциации ингибиторов по эффективности. Наибольшую защитную способность в исследуемых условиях продемонстрировал ингибитор ПСМ (88,91 %), который может быть рекомендован для проведения промышленных испытаний и последующего внедрения с целью защиты внутренней поверхности резервуарного парка и другого нефтегазового оборудования. Применение таких высокоэффективных ингибиторов позволяет не только продлить межремонтный срок службы оборудования, но и существенно снизить вероятность аварийной разгерметизации, которая является одной из основных причин пожаров на объектах хранения и транспорта углеводородов. Результаты работы подчеркивают необходимость предварительного тестирования средств защиты на образцах-свидетелях гравиметрическим методом, что позволяет минимизировать риски аварийных ситуаций, включая взрывопожароопасные инциденты, продлить межремонтный срок службы оборудования и снизить экономические потери от коррозии.

Список литературы

1. Николаенко В. Г., Гончарова Е. А. Определение скорости коррозии гравиметрическим методом // Коррозия материалов и защита от коррозии. 2015. № 2. С. 21–25.

2. Андреев Н. Н., Кузнецов Ю. И. Ингибиторы коррозии металлов: учебное пособие. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2017. 220 с.

3. Семенова И. В., Флорианович Г. М., Хорошилов А. В. Коррозия и защита от коррозии. 4-е изд. М.: Физматлит, 2010. 416 с.

4. Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия: учебник. М.: Высшая школа, 1984. 519 с.

5. Кузнецов Ю. И. Прогресс в области создания ингибиторов коррозии металлов // Коррозия: материалы, защита. 2018. № 1. С. 1–11.

6. Абдуллин И. Г., Цыганкова Л. Е. Биокоррозия нефтепромыслового оборудования и методы защиты // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17, № 20. С. 267–271.
7. Баранов Д. А., Шарифуллин И. С. Анализ причин аварий резервуаров от коррозии // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. 2019. № 3 (117). С. 121–129.
8. Фахретдинов И. Х., Милинич А. В. Применение ингибиторов коррозии для защиты оборудования нефтегазового комплекса // Нефтегазовое дело. 2016. Т. 14, № 4. С. 78–83.
9. Кац Н. Г., Парфенов К. В., Ибатуллин И. Д. Анализ продуктов коррозии протекторного сплава // Нефтяное хозяйство. 2025. № 4. С. 104–106. DOI: 10.24887/0028-2448-2025-4-104-106.
10. Тимофеева С. В., Иванов А. В. Опасности, возникающие при эксплуатации резервуаров // Современные наукоемкие технологии. 2015. № 12. С. 87–91.
11. Новицкий Д. В. Анализ процесса коррозионного разрушения резервуаров-отстойников подготовки высоковязкой нефти к транспорту по магистральным нефтепроводам // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. 2019. № 2. С. 52–58. DOI: 10.31660/0445-0108-2019-2-52-58.
12. Бледнова Ж. М., Вотинов А. В. Оценка параметров безопасности резервуаров для хранения нефтепродуктов при наличии дефектов // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. 2006. № 3. С. 31–38.
13. Аммосов А. П., Аммосов Г. С., Аминов Т. Ш. Коррозионная повреждаемость сварных соединений резервуаров // Сварочное производство. 2008. № 7. С. 24–28.
4. Antropov L. I. Teoreticheskaya elektrokimiya: uchebnik [Theoretical electrochemistry: a textbook]. Moscow: Vysshaya shkola Publ., 1984, 519 p.
5. Kuznetsov Yu. I. Progress v oblasti sozdaniya ingibitorov korrozii metallov [Progress in the creation of metal corrosion inhibitors]. *Korroziya: materialy, zashchita*, 2018, issue 1, pp. 1–11.
6. Abdullin I. G., Tsygankova L. E. Biokorroziya neftepromysloвого oborudovaniya i metody zashchity [Biocorrosion of oilfield equipment and protection methods]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2014, vol. 17, issue 20, pp. 267–271.
7. Baranov D. A., Sharifullin I. S. Analiz prichin avariyy rezervuarov ot korrozii [Analysis of the causes of tank accidents from corrosion]. *Problemy sbora, podgotovki i transporta nefiti i nefteproduktov*, 2019, vol. 3 (117), pp. 121–129.
8. Fakhretdinov I. H., Milinich A. V. Primeneniye ingibitorov korrozii dlya zashchity oborudovaniya neftegazovogo kompleksa [Application of corrosion inhibitors to protect equipment of the oil and gas complex]. *Neftegazovoye delo*, 2016, vol. 14, issue 4, pp. 78–83.
9. Katz N. G., Parfenov K. V., Ibatullin I. D. Analiz produktov korrozii protekornogo splava [Analysis of corrosion products of a protective alloy]. *Neftyanoye khozyaystvo*, 2025, issue 4, pp. 104–106. DOI: 10.24887/0028-2448-2025-4-104-106.
10. Timofeeva S. V., Ivanov A. V. Opasnosti, vznikayushchiye pri ekspluatatsii rezervuarov [Hazards arising during tank operation]. *Sovremennyye naukoymkiye tekhnologii*, 2015, issue 12, pp. 87–91.
11. Novitsky D. V. Analiz protsessy korrozionnogo razrusheniya rezervuarov-otstoinikov podgotovki vyazkoy nefiti k transportu po magistral'nym nefteprovodam [Analysis of the process of corrosion destruction of settling tanks for the preparation of high-viscosity oil for transport via main oil pipelines]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Neft' i gaz*, 2019, issue 2, pp. 52–58. DOI: 10.31660/0445-0108-2019-2-52-58.
12. Blednova Zh. M., Votinov A. V. Otsenka parametrov bezopasnosti rezervuarov dlya khraneniya nefteproduktov pri nalichii defektov [Assessment of safety parameters of tanks for storing petroleum products in the presence of defects]. *Ekologicheskiy vestnik nauchnykh tsentrov Chernomorskogo ekonomicheskogo sotrudnichestva*, 2006, issue 3, pp. 31–38.
13. Ammosov A. P., Ammosov G. S., Aminov T. Sh. Korrozionnaya povrezhdayemost' svarynykh soyedineniy rezervuarov [Corrosion damage of welded joints of tanks]. *Svarochnoye proizvodstvo*, 2008, issue 7, pp. 24–28.

References

Хафизов Ильдар Фанилевич

Уфимский государственный нефтяной технический университет,
Российская Федерация, г. Уфа

доктор технических наук, профессор

e-mail: ildar.hafizov@mail.ru

Khafizov Ildar Fanilevich

Federal State Budget Educational Establishment of Higher Education

«Ufa State Petroleum Technical University»,

Russian Federation, Ufa

doctor of technical sciences, professor

e-mail: ildar.hafizov@mail.ru

Султанов Рифкат Мухатьярович

Уфимский государственный нефтяной технический университет,
Российская Федерация, г. Уфа

доктор химических наук, профессор

e-mail: sultanov55@mail.ru

Sultanov Rifkat Mukhatyarovich

Federal State Budget Educational Establishment of Higher Education

«Ufa State Petroleum Technical University»,

Russian Federation, Ufa

doctor of chemical sciences, professor

e-mail: sultanov55@mail.ru

Бикмеев Вадим Ильфирович

Уфимский государственный нефтяной технический университет,
Российская Федерация, г. Уфа

аспирант

e-mail: vadudusbikmееv@gmail.com

Bikmееv Vadim Ilfirovich

Federal State Budget Educational Establishment of Higher Education

«Ufa State Petroleum Technical University»,

Russian Federation, Ufa

postgraduate student

e-mail: vadudusbikmееv@gmail.com

Бакиров Дамир Робертович

Уфимский государственный нефтяной технический университет,
Российская Федерация, г. Уфа

аспирант

e-mail: damir.bakirov.99@mail.ru

Bakirov Damir Robertovich

Federal State Budget Educational Establishment of Higher Education

«Ufa State Petroleum Technical University»,

Russian Federation, Ufa

postgraduate student

e-mail: damir.bakirov.99@mail.ru

Озден Инна Владимировна

Уфимский государственный нефтяной технический университет,
Российская Федерация, г. Уфа

кандидат технических наук, доцент

e-mail: inessa_21bk.ru

Ozden Inna Vladimirovna

Federal State Budget Educational Establishment of Higher Education

«Ufa State Petroleum Technical University»,

Russian Federation, Ufa

candidate of technical sciences, associate professor

e-mail: inessa_21bk.ru