



УДК 622

РАЗРАБОТКА УНИВЕРСАЛЬНОГО ИНГИБИТОРА КОРРОЗИИ



DEVELOPMENT OF THE UNIVERSAL CORROSION INHIBITOR

Исмаилов Орхан Довлет оглы

помощник вице-президента
по разработке месторождений,
Государственная нефтяная компания
Азербайджанской Республики (SOCAR)
orxan.d.ismayilov@socar.az

Ismayilov Orxan Dovlet oglu

Assistant to the Vice President
for Field Development,
State Oil Company
of the Azerbaijan Republic (SOCAR)
orxan.d.ismayilov@socar.az

Аннотация. На основе продуктов конденсации аминоэтилэтаноламина и жирных кислот разработан универсальный бактерицид-ингибитор для предотвращения коррозии.

Исследованы бактерицидные свойства разработанного ингибитора. Проведен химический и микробиологический анализ пластовой воды в скважинах, эксплуатируемых на платформах НГДУ им. 28 Мая SOCAR. Влияние исследуемого ингибитора на число бактериальных клеток и степень подавления их жизнедеятельности свидетельствует о его преимущественном бактерицидном действии.

Annotation. A general-purpose biocides and corrosion inhibitor has been developed based on the condensation products of aminoethylethanolamine and fatty acids.

The bactericidal properties of the developed inhibitor were investigated. Chemical and microbiological analysis of reservoir water in wells operated on platforms of «28 May» OGP, SOCAR, was performed. The effect of the inhibitor under investigation on the number of bacterial cells and the degree of suppression of their activity indicates its predominant bactericidal action.

Ключевые слова: коррозия, нефтепромысловое оборудование, ингибиторная защита.

Keywords: corrosion, oilfield equipment, inhibitor protection.

В поздней стадии разработки месторождения характеризуются значительными осложнениями в процессах добычи, сбора и подготовки нефти, связанными с коррозионным разрушением оборудования и нефтепроводов. Наиболее эффективным и технологически несложным защитным мероприятием является ингибиторная защита.

Однако, различие в коррозионной агрессивности рабочих сред и изменение условий эксплуатации оборудования и сооружений на разных этапах разработки выдвигают новые требования к выбору ингибиторов и совершенствованию технологии ингибиторной защиты и поиск новых эффективных ингибиторов является актуальной задачей, не теряющей своей значимости в настоящее время [1–3].

Целью настоящей работы явилась разработка и исследование эффективных ингибиторов комплексного действия с учетом специфики коррозионной ситуации на промыслах.

Для достижения указанной цели были поставлены следующие задачи:

- проведение системного анализа состава технологических сред и зараженности продуктивных пластов микроорганизмами, сбор статистических данных по отказам коррозионного состояния промышленного оборудования;

- разработка универсальных ингибитор-бактерицидов на основе азотсодержащих соединений;
- исследование физико-химических, защитных и бактерицидных свойств разработанных ингибиторов;

- выдача рекомендации по их внедрению в практику противокоррозионной защиты скважинного оборудования, трубопроводов систем поддержания пластового давления и транспорта нефти.

Наличие в технологических системах нефтепромыслов значительного количества пластовой воды способствует развитию ряда серьезных осложнений в процессах извлечения и подготовки нефти, которые приводят к нарушению нормального режима эксплуатации оборудования. Высокая агрессивность технологических жидкостей связана с присутствием в них растворенных газов (H_2S , CO_2 и O_2), механических примесей, ионов солей (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , SO_4^{2-} , Cl^-), водорастворимых нефтяных и минеральных кислот и оснований, а также микроорганизмов, продукты жизнедеятельности которых вызывают активную биокоррозию металла.

Разработка и практическое использование средств противокоррозионной защиты позволяет не только уменьшить потери металла и средств, но и увеличить эксплуатационный период, а также, в целом уменьшить себестоимость и повысить рентабельность оборудования.

В качестве ингибиторов коррозии используются индивидуальные соединения или композиции ряда веществ, способствующие резкому снижению коррозионных потерь металла в жестких условиях, связанных с присутствием в технологических средах, помимо солей, агрессивных газов (H_2S , CO_2 , O_2).

Несмотря на то, что на сегодняшний день разработано большое количество ингибиторов коррозии, ассортимент реагентов, которые эффективно решали бы проблему защиты стали в средах, содержащих сероводород, а также подавляющих жизнедеятельность сульфатовосстанавливающих бактерий (СВБ)



весьма ограничен. Поэтому целесообразна разработка универсальных ингибиторов, замедляющих сероводородную и микробиологическую коррозию, что существенно улучшит существующие составы.

Экспериментальная часть

В качестве рабочего раствора исследовалась модель минерализованной пластовой воды плотностью 1.12 г/см³ состава, г/дм³:

Кальций хлористый 6-водный	– 34,00
Магний хлористый 6-водный	– 17,00
Натрий хлористый по	– 163,00
Кальций сернокислый 2-водный	– 0,14

Коррозионные испытания проводились на образцах стали Ст 20 с составом, масс. %:

C – 0,17–0,24; Mn – 0,35–0,65; Si – 0,17–0,37; P – 0,035; S – 0,04; Cr – 0,30; Ni – 0,25; Cu – 0,20.

В качестве ингибитора исследован разработанный универсальный бактерицид-ингибитор. Ингибиторная композиция была разработана на основе имидазолинов и амидоаминов, полученных из аминоэтил-этанолamina (АЭЭА) и жирных кислот (ЖК).

Жирные кислоты были получены из Соапстока, образующийся в результате щелочного рафинирования растительных масел и жиров, Бакинского Маслоперерабатывающего Завода Азерсун Холдинга. Для выделения свободных жирных кислот из соапстока его обрабатывали щелочью (для омыления нейтрального жира) и нейтрализовали минеральными кислотами с последующей дистилляцией.

Для синтеза ингибитора была выбрана химическая реакция конденсации АЭЭА с кислотами с образованием соединений, проявляющих высокую ингибирующую способность [4]. По результатам испытаний проведения реакции при различных условиях и соотношениях реагентов были получены наиболее оптимальные параметры осуществления конденсации: при интенсивном перемешивании и температуре 130 °С небольшими порциями в колбу приливают при мольном соотношении АЭЭА:ЖК = 1,0:3,0. Смесь перемешивают в течение 2-х часов. При температуре 180 °С, полученный карбоксамид превращается в имидазолин с выделением воды. Следует отметить, что как ингибитор, имидазолин применяется в водорастворимой форме. Поэтому были получены соли имидазолина с уксусной кислотой при соотношении 1:1.

Использовали прямоугольные пластины размером 50x50x0,3 мм, которые зачищали и полировали на шлифовальных кругах разных размеров. Перед испытаниями образцы обезжировали ацетоном, сушили и взвешивали на аналитических весах с точностью до 5–10⁻⁵ г. Объем раствора составлял не менее 10 см³ на 1 см² площади образца. Продолжительность опытов – 6–24 часов.

После экспозиции образцы протравливались 15 %-ым раствором HCL, содержащим 1 г/л уротропина и 1 г/л KL, после чего промывались водой, высушивались фильтровальной бумагой и обрабатывались мягким ластиком. Скорость коррозии оценивали по потерям массы образцов по данным шести параллельных опытов. Защитный эффект ингибитора (Z) рассчитывался по формуле:

$$Z, \% = 100[(K_0 - X_{инг})/K_0]$$

где K₀ и X_{инг} – скорость коррозии в неингибированном и ингибированном растворах соответственно.

В таблицах 1 и 2 приведены данные по скорости коррозии стали Ст20 и защитному эффекту Z разработанного ингибитора в зависимости от концентрации H₂S в модельном растворе, полученные в результате 6-часовых и суточных испытаний. Из таблицы 1 следует, что защитный эффект Z возрастает с увеличением концентрации H₂S в растворе и уже при содержании ингибитора 100 мг/л достигается скорость коррозии, близкая 0,04 г/(м²·ч), что соответствует величине порядка 0,05 мм/год, которая предлагается в качестве эталона для характеристики достаточной эффективности ингибитора.

Таблица 1 – Влияние концентрации H₂S в растворе на скорость коррозии стали Ст20 и защитный эффект Z ингибитора при t = 6 ч

CH ₂ S, мг/л Син., мг/л	100 мг/л		400 мг/л	
	K, г/м ² ч	Z, %	K, г/м ² ч	Z, %
0	0,18	–	0,40	–
25	0,07	59	0,07	83
50	0,06	67	0,06	86
100	0,04	76	0,04	90
200	0,03	85	0,02	94

В таблице 2 представлены результаты суточных коррозионных испытаний. Сопоставление результатов 6-часовых и суточных коррозионных испытаний показывает, что скорость коррозии стали снижается во времени как в ингибированных, так и в неингибированных растворах, а рост концентрации H₂S способствует повышению защитного эффекта ингибитора при той и другой продолжительности испытаний.



Таблица 2 – Влияние концентрации H₂S в растворе на скорость коррозии стали Ст20 и защитный эффект 2 ингибитора при t = 24 ч

С _{инг.} , мг/л	100 мг/л		400 мг/л	
	K, г/м ² ч	Z, %	K, г/м ² ч	Z, %
0	0,040	–	0,100	–
25	0,028	30	0,034	66
50	0,013	68	0,017	83
100	0,012	69	0,013	87
200	0,009	77	0,001	90

Бактерицидные свойства составов по отношению к СБВ изучены по NACE TM0194-2014. (Field Monitoring of Bacterial Growth in oil and Gas Systems). Состав среды, Постгейт В, г/л: NH₄CL – 1,0; K₂HP04 – 0,5; MgSO₄·7H₂O – 2,0; CaSO₄ – 1; FeSO₄·7H₂O – 0,5; NaCL – 25, экстракт дрожжей – 1; лактат Na (60 %) – 3,5 мл; аскорбиновая кислота – 0,1 г; тиогликолевая кислота 0,1 г.

Исследование бактерицидных свойств разработанного ингибитора показало, что он эффективно подавляет рост числа СБВ в питательной среде Постгейта, т.е. в наиболее комфортных условиях для их развития и жизнедеятельности (рис.). Если при концентрации ингибитора 50 мг/л численность СБВ на 7-е сутки, что соответствует жизненному циклу бактерий в замкнутой системе, снижается примерно вдвое, то при С_{инг.} = 100 мг/л коэффициент подавления их числа приближается к 90 %, а при 200 мг/л превышает и эту величину.

Характер влияния исследуемого ингибитора на число бактериальных клеток и степень подавления их жизнедеятельности свидетельствует о его преимущественном бактерицидном действии. Имидазолины и амидоамины, входящие в состав ингибирующей композиции, очевидно, угнетают ферментативные реакции, отвечающие за восстановление сульфатов.

Для опытно-промышленного испытания ингибитора проведен химический и микробиологический анализ пластовой воды в скважинах, эксплуатируемые на платформах НГДУ им. 28 Мая SOCAR. В результате проведенных исследований выявлены первостепенные причины коррозии оборудования. Основным фактором, влияющим на коррозионную активность агрессивной среды, является соотношение нефти и воды. Как установлено экспериментами, пластовая вода, контактирующая с нефтью, представляет собой минерализованную среду, содержащую до 50 г/л минеральных дисперсных частиц (глина, песок и др.); 9–38 г/л ионов хлора (Cl⁻); 0,04–2,1 г/л кальция (Ca²⁺); 0,08–0,68 г/л магния (Mg²⁺); 2,1–22,5 г/л калия и натрия (K⁺, Na⁺); 0–2,9 г/л карбонатов и бикарбонатов; 2,1–42,5 г/л сульфатов кальция, магния, натрия, калия и железа. Кроме того, в ней присутствуют газообразные примеси: 50–119 мг/л H₂S; 0,57–1,5 г/л CO₂; 0,2–3,5 мг/л O₂; углеводородные газы. Установлено, что примерно 80 % коррозионных поражений колонн труб в скважинах и трубопроводах месторождений связано с деятельностью СБВ. В зависимости от скважины количество микроорганизмов колеблется 102–107 клетка/мл.

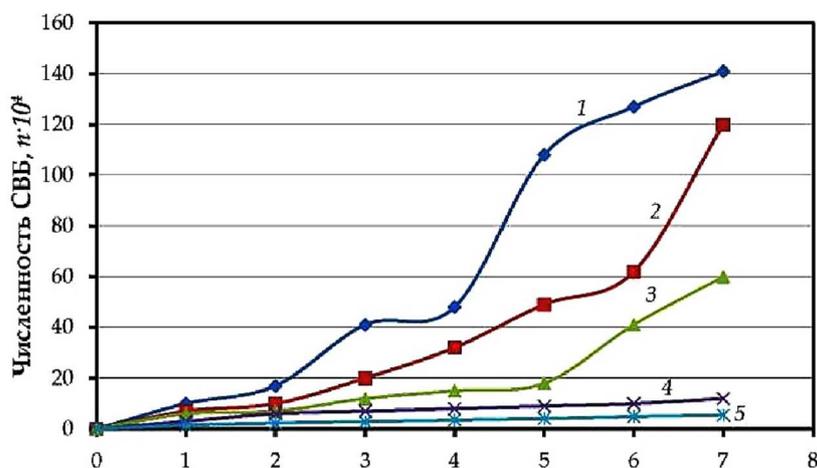


Рисунок – Изменение численности и СБВ во времени под действием ингибитора, при мг/л: 1 – 0; 2 – 25; 3 – 50; 4 – 100; 5 – 200

Выводы

Разработан ингибирующий состав, полученный на основе остатка перегонки продуктов конденсации аминоэтилэтаноламина и жирных кислот, обладающий высокими ингибирующими свойствами в модельных растворах. Определены оптимальные условия синтеза ингибитора.



Исследованы ингибирующие свойства композиции новой серии при коррозии стали в сероводородных средах различного состава, имитирующих пластовые воды нефтяных месторождений, и бактерицидное действие относительно сульфатредуцирующих бактерий.

Литература

1. Ashassi-Sorkhabi H., Shaabani B., Seifzadeh D. Corrosion inhibition of mild steel by some Schiff base compounds in hydrochloric acid // *Applied Surface Science*. – 2005. – Vol. 239. – P. 154–164.
2. Jiang X., Zheng Y.G., Ke W. Effect of flow velocity and entrained sand on inhibition performances of two inhibitors for CO₂ corrosion of N80 steel in 3 % NaCl solution // *Corrosion Science*. – 2005. – Vol. 47. – P. 2636–2658.
3. Вагапов Р.К. Выбор ингибиторов для антикоррозионной защиты стального оборудования на нефтепромыслах // *Коррозия: материалы, защита*. – 2007. – № 1. – С. 9–13.
4. Hydroxy- and aminoethyl imidazolines of cottonseed oil fatty acids as additives for diesel fuels / V.M. Abbasov [et al.] // *Journal of Synthesis Theory and Applications*. – 2015. – № 4. – P. 33–39.

References

1. Ashassi-Sorkhabi H., Shaabani B., Seifzadeh D. Corrosion inhibition of mild steel by some Schiff base compounds in hydrochloric acid // *Applied Surface Science*. – 2005. – Vol. 239. – P. 154–164.
2. Jiang X., Zheng Y.G., Ke W. Effect of flow velocity and entrained sand on inhibition performances of two inhibitors for CO₂ corrosion of N80 steel in 3 % NaCl solution // *Corrosion Science*. – 2005. – Vol. 47. – P. 2636–2658.
3. Vagapov R.K. Selection of inhibitors for anticorrosive protection of steel equipment in oil fields // *Corrosion: materials, protection*. – 2007. – № 1. – P. 9–13.
4. Hydroxy- and aminoethyl imidazolines of cottonseed oil fatty acids as additives for diesel fuels / V.M. Abbasov [et al.] // *Journal of Synthesis Theory and Applications*. – 2015. – № 4. – P. 33–39.