

Синтез ингибирующего состава для предотвращения коррозии нефтепромыслового оборудования

© Даминев* Рустем Рифович, Исламутдинова*⁺ Айгуль Акрамовна,
Иванов Александр Николаевич и Хамзин Ильдар Расулевич

Кафедра общей химической технологии. ФГБОУ ВПО Уфимский государственный нефтяной
технический университет, г. Стерлитамак. Проспект Октября, 2. г. Стерлитамак, 453116.
Республика Башкортостан. Россия. Тел.: (3473)24-08-58. E-mail: aygul_ru@mail.ru

*Ведущий направление; ⁺Поддерживающий переписку

Ключевые слова: химическая коррозия, нефтедобыча, металлы, полиэтиленполиамин, дихлорэтан, синтез ингибитора коррозии, защита металлов, электрохимический метод.

Аннотация

Получен ингибитор коррозии на основе продуктов конденсации полиэтиленполиамин (ПЭПА) и 1,2-дихлорэтана. Реакцию осуществляли в аппарате, снабжённом мешалкой при температуре 75 °С в течение 4-х часов. Полученную смесь подвергли однократной перегонке с целью извлечения из остатка компонентов, представляющих наибольшую ценность в плане защитной способности. Разделение смеси оценивали по изменению показателя преломления дистиллята. Ингибирующий состав подвергнут исследованию на антикоррозионную способность электрохимическим методом с использованием анализатора скорости коррозии "Монитор-2М". Полученные данные о величине коррозионного тока обработаны с помощью специально разработанного программного комплекса, позволяющего рассчитать величину защитной способности ингибитора. Также изучены его основные физико-химические свойства: внешний вид, плотность, растворимость и температура вспышки. Обнаружено, что данный ингибитор обладает высокими показателями ингибирующей способности и может применяться как ингибитор коррозии нефтепромыслового оборудования.

Введение

Бурильная и обсадная колонна, а также другое металлическое оборудование, применяемое при бурении скважин, могут подвергаться воздействию коррозии. Растворенные в буровом растворе газы, такие, как кислород, двуокись углерода и сероводород могут привести к серьезному коррозионному разрушению оборудования, как на поверхности, так и внутри скважины.

Международный союз теоретической и прикладной химии даёт следующее определение термина коррозии: «это необратимая межфазная реакция материала (металла, керамики, полимера) с окружающей средой, которая приводит к расходу материала или его растворения в компонентах окружающей среды. Часто, но не обязательно, считается, что коррозия даёт неблагоприятные последствия для материала. Исключительно физические или механические процессы, такие как плавление или испарение, истирание или механическое разрушение не включены в термин коррозии» [1].

Буровой раствор должен иметь такие параметры, при которых исключается возникновение осложнений. Надлежащая химическая и механическая обработка могут значительно продлить срок службы основного оборудования. Игнорирование этих вопросов может привести к потере скважины и даже к человеческим жертвам.

Оборудование нефтяных скважин и системы нефтегазосбора многих месторождений интенсивно корродируют вследствие соприкосновения с сильноагрессивными технологическими средами. Скорость коррозии в этой отрасли изменяется от 0.3 до 3.0 и более миллиметров в год. Это ведет к большим затратам на ремонт оборудования и нарушению установленных нормативных сроков амортизации. Согласно статистическим данным 17-20% общего количества аварий на нефтепромыслах связано с коррозией. В результате таких аварий теряется большое количество и добываемого продукта, и металла.

Решений для защиты металлов от коррозии множество. Среди них основными можно выделить использование защитных покрытий металлических частей оборудования, а также протекторная защита металла. Однако на сегодняшний день предпочтение отдаётся химической антикоррозионной защите, а именно применению различных ингибиторов коррозии, которые по стандарту ISO 8044 являются «химическими веществами, снижающими скорость коррозии, когда они присутствуют в системе коррозии при соответствующей концентрации, без значительного изменения концентрации любого другого агента коррозии» [2].

В настоящее время ингибиторы можно применять практически в любой отрасли промышленности [3]. Применение ингибиторов в нефтяной и газодобывающей промышленности значительно увеличивает срок службы оборудования и трубопроводов, транспортирующих нефть и газ. В настоящее время нефтяная и газодобывающая промышленность является крупнейшим потребителем ингибиторов коррозии [4].

Весьма эффективно применение ингибиторов в металлургической промышленности при травлении проката, труб, стальных изделий, а также в машиностроении при травлении изделий перед окраской, эмалированием, нанесением гальванических и химических покрытий. В некоторых случаях применение ингибиторов коррозии при травлении является необходимым условием получения высококачественной продукции.

Широко применяют ингибиторы в теплоэнергетике для кислотных промывок оборудования от различного рода минеральных отложений, накипи, что позволяет значительно увеличить теплопередачу и повысить эффективность работы станций.

Используют ингибиторы и в пищевой промышленности, при очистках оборудования сахароваренных заводов, емкостей, предназначенных для хранения и перевозки молочных и других пищевых продуктов [5].

Можно отметить и такие случаи, когда создание специальных ингибиторов определяло развитие той или иной отрасли техники. Так, использование сильных окислителей в ракетной технике стало возможным лишь благодаря разработке ингибиторов, которые эффективно подавляют коррозию металла корпуса ракеты, а создание некоторых видов химических источников тока – после разработки ингибиторов, предотвращающих коррозию электродов [6].

Несмотря на то, что минеральные ингибиторы более дешевые и доступные, использование ингибиторов органического строения оправдано более высокой антикоррозионной способностью. В свою очередь органические ингибиторы подразделяются на азотсодержащие, борсодержащие, фосфорсодержащие соединения, и смешанные соединения [7].

Но у ингибиторов органического происхождения есть ряд недостатков. Это:

- Получение некоторых ингибиторов является трудоемким и многостадийным, базируется на дорогом и труднодоступном сырье.
- Некоторые органические ингибиторы являются высокотоксичными, оказывают отрицательное влияние на окружающую среду.
- Под действием воды и кислорода воздуха многие органические реагенты подвергаются различным химическим превращениям, за счет чего снижается их защитный эффект, и появляются новые, порой токсичные продукты.
- Ряд соединений, применяемых в качестве ингибиторов, способствует развитию микроорганизмов и водорослей и, тем самым, вызывают появление биообрастаний на поверхности и провоцируют биокоррозию.
- Некоторые органические ингибиторы не могут использоваться в хлорированной воде, в воде с высоким содержанием ионов хлора и кальция, в кислых или щелочных средах.
- Низкомолекулярные полифункциональные органические соединения, защищая черные металлы, усиливают коррозию некоторых цветных металлов и сплавов, по-видимому, за счет образования комплексных соединений [8].

Эти и некоторые другие причины приводят к постоянному созданию новых ингибиторов коррозии [9].

В качестве ингибиторов преимущественно используют органические соединения, реже – неорганические. Широкое применение имеют смеси веществ, представляющих собой в большинстве случаев отходы производств, побочные или легкодоступные компоненты, в той или иной степени, модифицированные для придания им необходимых свойств [4].

В данной работе рассматриваются гетероорганические соединения, представляющие собой вторичные и третичные амины и их производные, а также их соли.

Механизм действия основан на геометрическом и энергетическом сродстве аминогрупп с поверхностью металла, за счет чего происходит адсорбция данных функциональных групп (рис. 1). Оставшаяся часть молекулы ингибитора располагается над поверхностью металла, образуя гидрофобный слой, препятствующий разрушению.

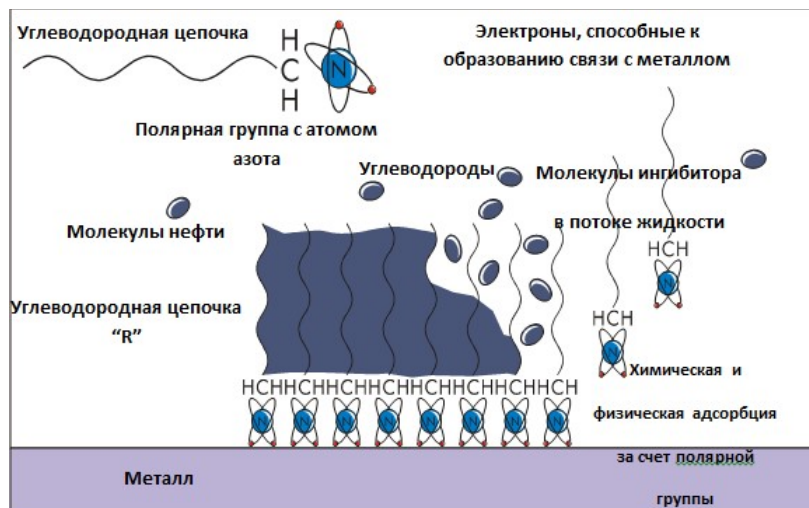


Рис. 1. Принципиальная схема защитного действия ингибиторов коррозии

Механизм ингибирования основан на торможении процессов катодной и анодной коррозии под действием поверхностной активности ингибирующего состава, который должен удовлетворять следующим требованиям:

- сочетать высокую степень защиты наряду с низкой экономической стоимостью;
- комплексное защитное действие от различных агрессивных сред;
- безопасность для окружающей среды, людей и оборудования;
- низкую себестоимость, ресурсо- и энергозатратность;
- простоту технологии синтеза.

Для синтеза ингибитора была выбрана химическая реакция (рис. 2) конденсации полиэтиленполиамины (ПЭПА) с 1,2-дихлорэтаном с образованием высокомолекулярных соединений циклического строения, проявляющих высокую ингибирующую способность.

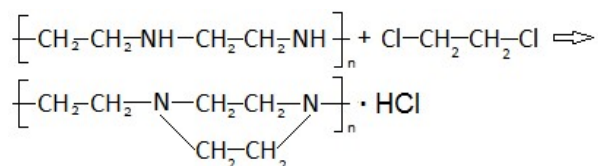


Рис. 2. Реакция синтеза ингибитора коррозии

По результатам испытаний проведения реакции при различных условиях и соотношениях реагентов были получены наиболее оптимальные параметры осуществления процесса: при интенсивном перемешивании и температуре 75 °С небольшими порциями в реактор приливают 1,2-ДХЭ при мольном соотношении ПЭПА (полиэтиленполиамин) : ДХЭ (дихлорэтан) = 2.0 : 1.0. Смесь перемешивают в течение 4-х часов. Об окончании реакции можно убедиться визуально по признакам пожелтения раствора и исчезновения слоя дихлорэтана, а также хроматографическим методом.

В связи с тем, что для синтеза использовался технический полиэтиленполиамин, представляющий собой его водный раствор, а также с тем, что непрореагировавший ПЭПА и низкомолекулярные продукты конденсации не представляют высокой ценности для ингибирования коррозии, полученную смесь подвергли однократной перегонке. В качестве критерия оценки состава смеси использовали показатель преломления.

Для построения зависимости показателя преломления от объема полученного дистиллята производилась однократная перегонка 14 мл полученного продукта конденсации (рис. 3).

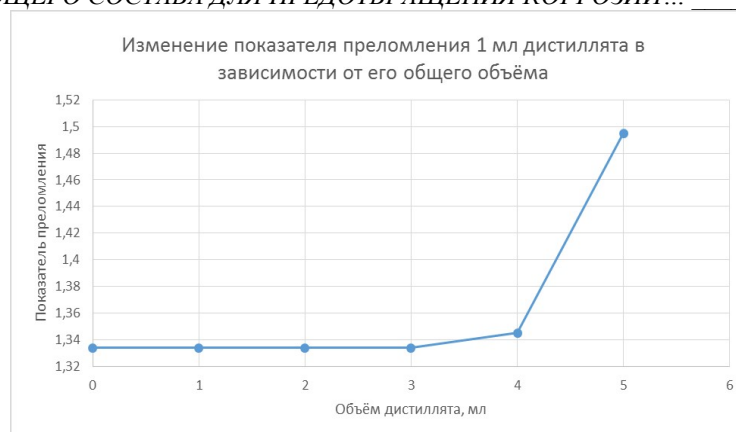


Рис. 3. Показатели преломления проб дистиллята

Оптимальная температура перегонки была установлена на уровне 165 °С, так как при температуре 180 °С и выше начинается разложение компонентов смеси.

Основные физико-химические свойства полученного остатка перегонки представлены в табл. 1.

Табл. 1. Свойства остатка перегонки

Показатель	Значение
Внешний вид	Вязкая смола, размягчающаяся при нагревании
Плотность, г/см ³	1.070
Цвет	Жёлтый, светло коричневый
Растворимость в воде	Умеренно растворим
Температура вспышки, °С	115

Далее с помощью электрохимического анализа, проводимого на анализаторе скорости коррозии «МОНИКОР-2М» была произведена оценка защитного антикоррозионного действия.

Результаты и их обсуждение

Графики, полученные в ходе проведения экспериментов (рис. 4, 5) были обработаны при помощи специального программного комплекса СЕАМР, анализирующего опытные данные и

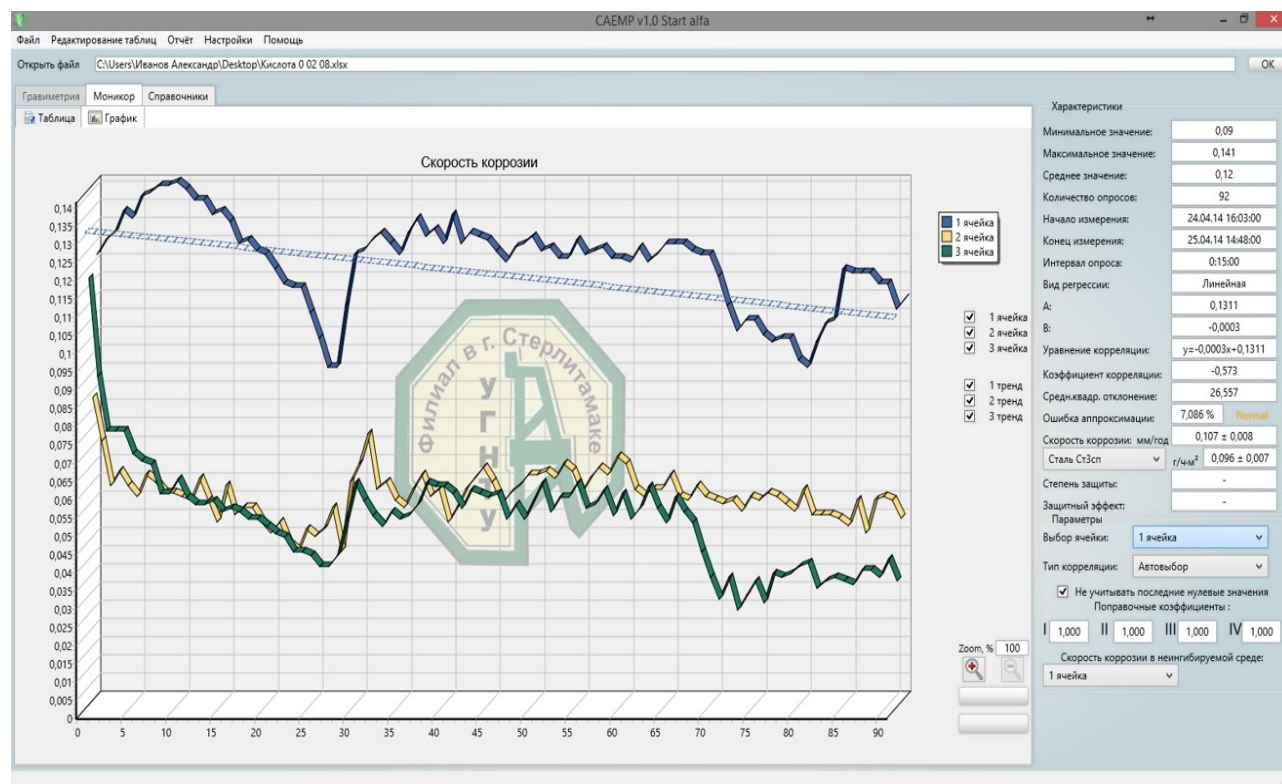


Рис. 4. Скорость коррозии (мм/год) при использовании ингибитора концентрации 0,050 г/л, 0,125 г/л, 0,500 г/л (сверху вниз)

Полная исследовательская публикация Даминов Р.Р., Исламутдинова А.А., Иванов А.Н. и Хамзин И.Р. позволяющего рассчитывать основные показатели эффективности ингибитора. Данный продукт разработан нашей исследовательской группой и на данный момент проходит стадию регистрации.

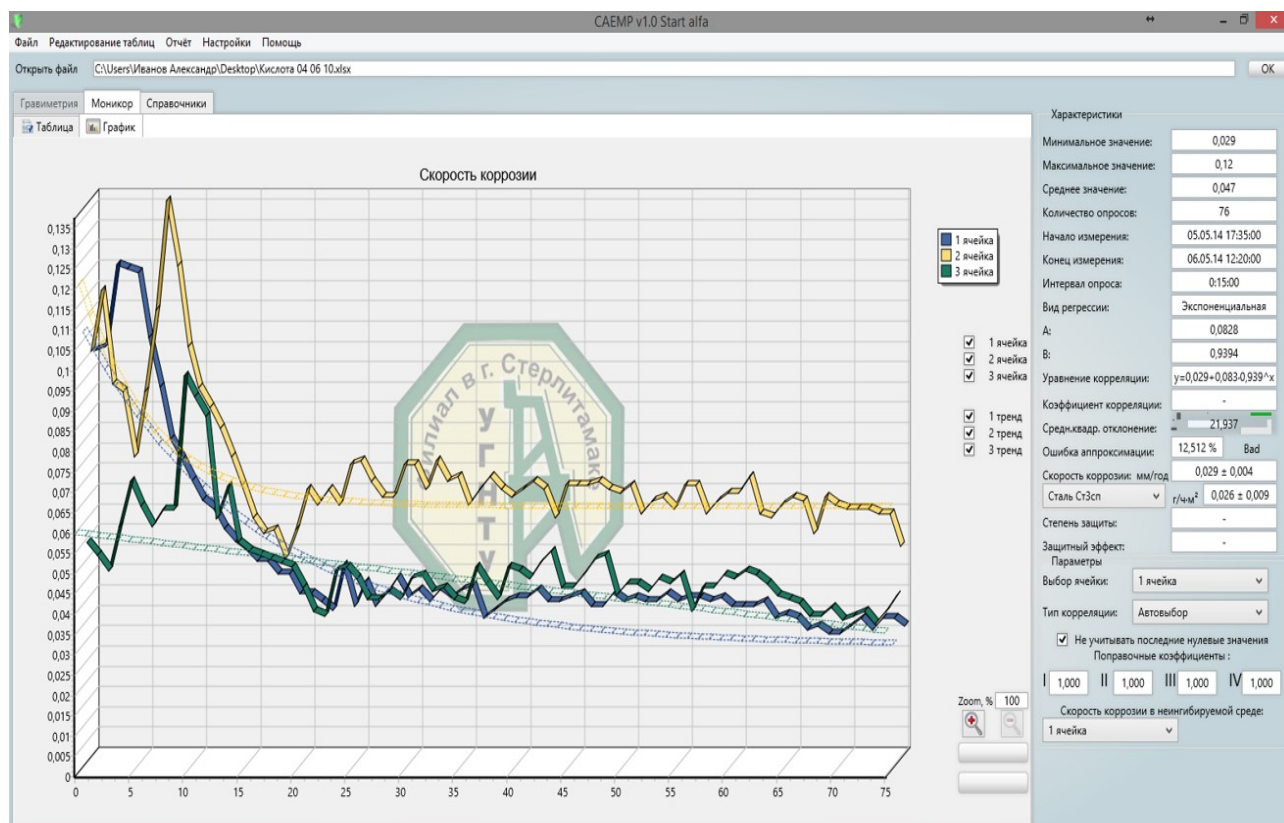


Рис. 5. Скорость коррозии (мм/год) при использовании ингибитора концентрации 0.250 г/л, 0.400 г/л, 0.650 г/л (сверху вниз)

Результаты (табл. 2) ингибирующей способности полученного состава в среде 15.0% раствора соляной кислоты.

Табл. 2. Результаты электрохимического анализа

Концентрация, г/л	Скорость коррозии, мм/год	Скорость коррозии, г/см ² ·ч	Степень защиты, %	Защитный эффект
0.050	0.107	0.096	95.6	0.00
0.125	0.064	0.058	97.4	38.11
0.250	0.056	0.050	98.2	55.47
0.400	0.036	0.033	98.5	67.18
0.500	0.035	0.032	98.6	69.54
0.650	0.025	0.022	99.0	97.99

Выводы

В ходе исследований был выявлен ингибирующий состав, полученный на основе остатка перегонки продуктов конденсации полиэтиленполиамина и дихлорэтана, обладающий высокими ингибирующими свойствами в модельных растворах. Определены оптимальные условия синтеза и выделения ингибитора. Данный ингибирующий состав рекомендуется для использования при нефтедобыче для защиты нефтепромыслового оборудования.

Литература

- [1] IUPAC: "Сборник химической терминологии ("Золотая книга")", 2014; <http://goldbook.iupac.org/C01351.html>, Доступ 2015.05.08.
- [2] ISO 8044: 1999, "Коррозия металлов и сплавов - Основные термины и определения".
- [3] Иванов А.Н., Исламутдинова А.А., Идрисова В.А. Исторический очерк о разработке ингибиторов коррозии на базе филиала УГНТУ в г. Стерлитамаке. Современные проблемы истории

- естествознания в области химии, химической технологии и нефтяного дела: Материалы XIV Международной научной конференции. УГНТУ. Уфа: изд-во «Реактив». **2014**. С.48-49.
- [4] Жаксыбаева А.Г., Хамитова А.С. Ингибиторы коррозии для сохранения металлических изделий. *Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук*. **2014**. №12-1. С.23-26.
- [5] Гафаров Н.А. Ингибиторы коррозии. **2002**. Т.2. С.368.
- [6] Алцыбеева А.И., Левин С.З. Ингибиторы коррозии металлов. *Справочник, Л.* **1968**.
- [7] Иванов А.Н., Хамзин И.Р., Сайтмуратов П.С., Исламутдинова А.А. Защитное действие производных гуанидина. *Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании: сборник трудов VII Международной школы-конференции для студентов, аспирантов и молодых ученых. отв. ред. Е.Г. Екомасов. Уфа: РИЦ БашГУ. 2014. С.270-275.*
- [8] F. Mansfeld, T. Смит и ЕР Парри. Коррозия. **1971**. Т.28. №.7. С.289-294.
- [9] Иванов А.Н., Дашкина А.Р., Хамзин И.Р., Галиева Г.Р., Сайтмуратов П.С., Исламутдинова А.А. Ингибитор коррозии на основе продуктов конденсации ванилина и анилина – II Всероссийская заочная студенческая научно-практическая конференция «Актуальные проблемы науки в студенческих исследованиях (биология, экология и химия)», 26 марта 2015 г.: [материалы]; *Мордов. гос. пед. ин-т. Саранск. 2015. С.15-17.*