

ИНГИБИТОР КОРРОЗИИ НЕФТЕПРОМЫСЛОВЫХ СРЕД CORROSION INHIBITOR IN OIL FIELD ENVIRONMENTS

Коррозионное разрушение нефтепромыслового оборудования при бурении в сложных геологических средах оказывает весомый экологический и материальный ущерб нефтегазовому комплексу. Для борьбы с коррозией на практике успешно применяются ингибиторы на основе азота. В данной работе приводятся результаты синтеза ингибитора коррозии конденсацией полиэтиленполиамин (ПЭПА) с 1,2-дихлорэтаном с образованием высокомолекулярных соединений циклического строения. По результатам проведения реакции при различных условиях и соотношениях реагентов были получены наиболее оптимальные параметры осуществления процесса. Окончание реакции наблюдали 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, полученная смесь подвергалась однократной перегонке. В качестве критерия оценки состава смеси использовали показатель преломления. Идентификацию полученных соединений проводили по элементному составу протонного ЯМР-спектра. Синтезированный ингибитор смешали с буровым раствором стандартной рецептуры, согласно технологическому регламенту ОАО «Сургутнефтегаз» в общепринятом соотношении (0,005-0,065% ингибитор коррозии). Для исследования защитных свойств ингибитора коррозии использовали гравиметрический и электрохимический методы. Электрохимический анализ, проводили на анализаторе скорости коррозии «МОНИКОР-2М». Графики, полученные в ходе проведения скоростной коррозии, были обработаны при помощи специального программного комплекса СЕАМР, анализирующего опытные данные и позволяющего рассчитывать основные показатели эффективности ингибитора. Установлено, что наибольшая ингибирующая способность наблюдается при содержании ингибитора в количестве 0,650 г/л. Для установления характера локализации молекул ингибиторов коррозии на поверхности стали был использован метод электронной микроскопии с помощью растрового сканирующего электронного микроскопа фирмы PHILIPS модель «XL-30». В ходе исследований был выявлен ингибирующий состав, полученный на основе остатка перегонки продуктов конденсации ПЭПА и дихлорэтана, обладающий высокими ингибирующими свойствами в модельных и реальных растворах. Степень защиты составляет до 99,0 %. Определены оптимальные условия синтеза и выделения ингибитора. Данный ингибирующий состав рекомендуется для использования при нефтедобыче для защиты нефтепромыслового оборудования.

Corrosion destruction of oil and gas facilities in complicated geological media drilling causes a substantial ecological and material damage of the oil and gas complex. To fight corrosion inhibitors based on nitrogen are being employed successfully. In this paper the results of corrosion inhibitor synthesis by polyethylenepolyamine (PEPA) condensation with 1,2-dichlorethane with high molecular compounds of cyclical structure have been presented. On the results of carrying out the reaction in various conditions and reagents' ratio the most optimal parameters of the process realization were obtained. The termination of the reaction was visually observed by the signs of the solution yellowing and dichlorethane layer elimination as well as by the chromatographic method. Since technical polyethylenepolyamine was used for the synthesis in the form of its water solution and since the fact that non-reacted PEPA and low molecular condensation products do not present high value for corrosion inhibiting the mixture obtained was subjected to a single-stage distillation. As a criteria value of the mixture composition the deflecting index was employed. The identification of the compounds obtained was carried out on the elementary composition of YaMR spectrum. The inhibitor synthesized was mixed with the drilling mud of the standard composition in conformity with technological regulations of OJSC "Surgutneftegaz" in a common ratio (0,005-0,065% corrosion inhibitor). For the studies of the corrosion inhibitor protective properties the gravity metric and electric chemical methods were employed. The electric chemical analysis was carried out on the corrosion speed analyzer "Monicor-2M". The diagrams obtained in the course of rapid corrosion were worked out by means of special program complex CEAMP analyzing experimental data and allowing to estimate the main indices of the inhibitor effectiveness. It has been defined that the most inhibiting ability was observed in the inhibitor presence of 0,650 g/a. To define the corrosion inhibitor molecules localization character on the steel surface the electronic microscopy method with the aid of raster-type scanning electronic microscope made by PHILLIPS model "XL-30" was employed. In the course of studies the inhibiting composition was revealed obtained on the basis of PEPA condensation products' distillation residue and dichlorethane having high inhibiting properties in the pattern and real solutions. The protective effect makes up about 97, 99%. The optimal synthesis and the inhibitor separation conditions have been defined. This inhibiting composition is recommended for the use of the oil production for the oil and gas facilities' protection.

Хайдарова Г. Р., Исламутдинова А. А.,
Дмитриев Ю. К., Сидоров Г. М.,
Иванов А. Н.

Уфимский государственный нефтяной
технический университет, филиал,
г. Стерлитамак, Российская
Федерация

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

G. R. Haydarova, A. A. Islamutdinova,
Yu. C. Dmitriev, G. M. Sidorov,
A. N. Ivanov

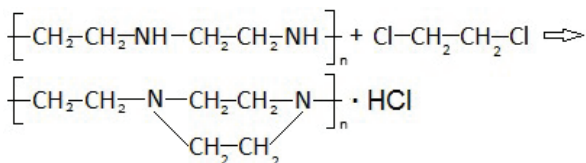
Ufa State Petroleum Technological
University Branch,
Sterlitamak, the Russian Federation
Ufa State Petroleum Technological
University,
Ufa, the Russian Federation

Ключевые слова: коррозия, ингибитор, хроматограмма, реагент, показатель преломления, электрохимический анализ, синтез, нефтедобыча.

Key words: corrosion, inhibitor, chromatogram, reagent, deflecting index, electric chemical analysis, synthesis, oil and gas production.

Коррозия – процесс самопроизвольного разрушения металла и сплавов вследствие химического, электрохимического и механического взаимодействия с внешней средой. Коррозионное разрушение нефтепромыслового оборудования при бурении в сложных геологических средах оказывает весомый экологический и материальный ущерб нефтегазовому комплексу.

Ингибиторы коррозии на основе азота давно и успешно применяются в нефтедобыче [1-5]. В данной работе предлагается синтез ингибитора коррозии конденсацией полиэтиленполиамина (ПЭПА) с 1,2-дихлорэтаном с образованием высокомолекулярных соединений циклического строения:



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 приливали 1,2-ДХЭ при мольном соотношении ПЭПА (полиэтиленполиамин): ДХЭ (дихлорэтан) = 2,0:1,0. Смесь перемешивали в течение 4-х часов. Окончание реакции наблюдали 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, полученная смесь подвергалась однократной перегонке. В качестве критерия оценки состава смеси использовали показатель преломления.

Для построения зависимости показателя преломления от объема полученного дистиллята производили однократную перегонку 14 мл полученного продукта конденсации (рисунок 1).



Рисунок 1. 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 таблице 1.

Таблица 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

На хроматографе «Кристаллюкс – 4000М» был изучен компонентный состав смеси (рисунок 2).

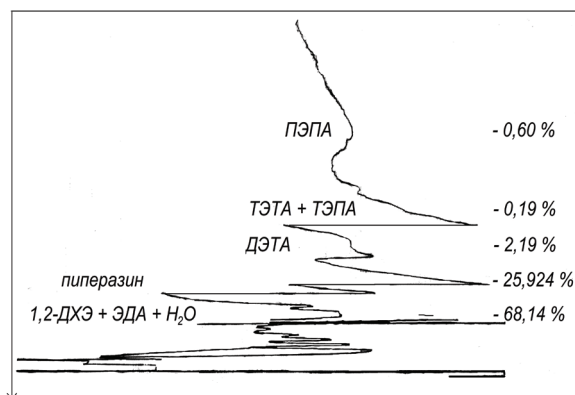


Рисунок 2. Хроматограмма продуктов взаимодействия ПЭПА и ДХЭ после однократной перегонки

Идентификацию полученного нами соединения проводили по элементному составу ЯМР¹H – спектра, представленного на рисунке 3. ЯМР¹-спектр был получен на спектрометре «Bruker Avance 400», с рабочей частотой 400 МГц, внутренний стандарт тетраметилсилан (ТМС). Спектр снят в DMSO-d₆, химические сдвиги измерены в δ-шкале и даны в м.д. (миллионных долях), а константа спин-спинового взаимодействия (KCCSV) в Гц.

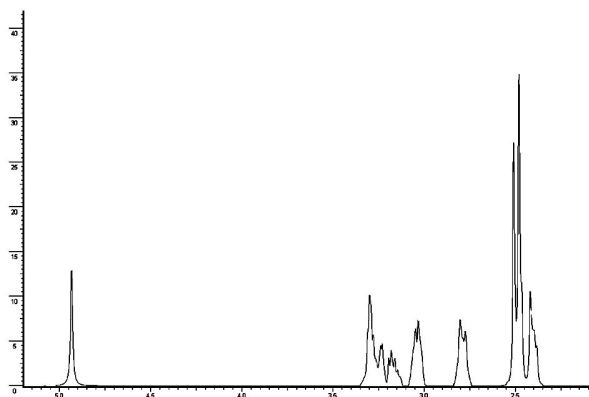


Рисунок 3. ЯМР-спектр остатка перегонки ингибитора

Присутствие избыточного положительного заряда на одной NH группе приводит к дополнительному расщеплению и уменьшению сигналов метиленовых групп. Сигналы протонов при атомах азота смещаются в слабое поле и резонируют в области 5 м.д. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2,35-2,60 м. (8H , 4H_2), 2,75-3,05 м. (4H , 2H_2), 3,10-3,35 м. (4H , 2H_2), 4,95 уш.с. (уширенный синглет) (2H , 2NH).

Синтезированный ингибитор смешали со стандартным буровым раствором рецептуры 3, согласно технологическому регламенту ОАО «Сургутнефтегаз» в общепринятом соотношении (0,005-0,065 % ингибитор коррозии) [6].

Для исследования защитных свойств ингибитора коррозии использовали гравиметрический и электрохимический методы.

Электрохимический анализ, проводили на анализаторе скорости коррозии «МОНИКОР-2М». Графики, полученные в ходе проведения скоростной коррозии (рисунки 4-5) были обработаны при

помощи специального программного комплекса СЕАМР, анализирующего опытные данные и позволяющего рассчитывать основные показатели эффективности ингибитора.

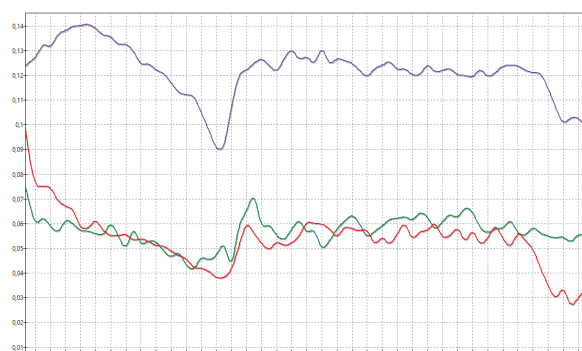


Рисунок 4. Скорость коррозии (мм/год) без ингибитора и при использовании ингибитора концентрации 0,125 г/л, 0,500 г/л (сверху вниз)

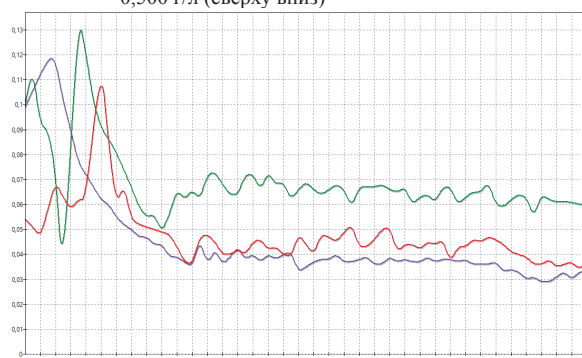


Рисунок 5. Скорость коррозии (мм/год) при использовании ингибитора концентрации 0,250 г/л, 0,400 г/л, 0,650 г/л (сверху вниз)

Результаты ингибирующей способности полученного состава в среде 15,0% раствора соляной кислоты представлены в таблице 2.

Таблица 2. Результаты электрохимического анализа

N	Концентрация, г/л	Скорость коррозии, мм/год	Скорость коррозии, г/см ² ·ч	Степень защиты, %	Защитный эффект	Уравнение регрессии скорости коррозии от времени (интервал 15 мин)
1	0	0,107	0,096	95,6	0,00	$Y = -0,0003x + 0,1311$
2	0,125	0,064	0,058	97,4	38,11	$Y = -0,0003x + 0,067$
3	0,250	0,056	0,050	98,2	55,47	$Y = -0,0005x + 0,0619$
4	0,400	0,036	0,033	98,5	67,18	$Y = 0,0538/x + 0,0643$
5	0,500	0,035	0,032	98,6	69,54	$Y = 0,056 + 0,044 \cdot 0,586^x$
6	0,650	0,025	0,022	99,0	97,99	$Y = -0,0003x + 0,0571$

Как видно из данных таблицы 2, при содержании ингибитора в количестве 0,650 г/л наблюдается наибольшая ингибирующая способность.

Для установления характера локализации молекул ингибиторов коррозии на поверхности стали нами был использован метод электронной микроскопии с помощью растрового сканирующего элек-

тронного микроскопа фирмы PHILIPS модель «XL-30».

В связи с тем, что молекулы ингибитора имеют как гидрофильную, так и гидрофобную части, они скапливаются на поверхности металла в виде защитной плёнки, ориентируясь в пространстве гидрофобной частью к металлу. Это обеспечивает

экранирование поверхности от воздействия растворенного кислорода и прочих окислителей. Полученный монослой ингибитора был изучен с помощью электронного микроскопа (рисунок 6).

По данным электронной микроскопии установлено, что защитная пленка ингибитора коррозии, сформированная на поверхности стального образца, в минерализованной пластовой воде имеет выраженную дендритоподобную структуру и состоит из двух слоев – адсорбированного и мицеллярного. В минерализованной воде, насыщенной CO_2 и H_2S молекулы ингибитора коррозии, заполняют поверхность стали коллоидными мицеллярными частицами с образованием монослоя размером 1-2 нм, имеющего вид плотноприлегающих цепей.

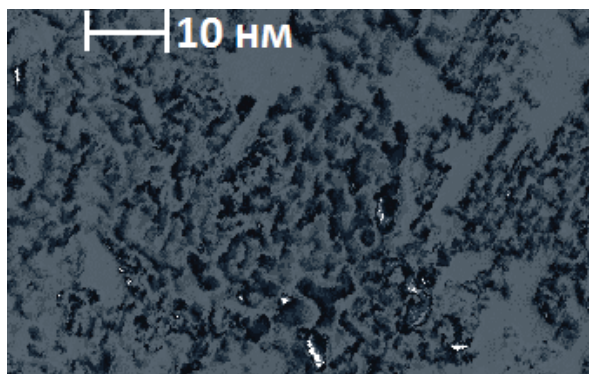


Рисунок 6. Защитная плёнка продукта конденсации полиэтилен-полиамин и 1,2-дихлорэтана на поверхности металла под микроскопом

В ходе исследований был выявлен ингибирующий состав, полученный на основе остатка перегонки продуктов конденсации ПЭПА и дихлорэтана, обладающий высокими ингибирующими свойствами в модельных и реальных растворах. Степень защиты составляет до 99,0%. Определены оптимальные условия синтеза и выделения ингибитора. Данный ингибирующий состав рекомендуется для использования при нефтедобыче для защиты нефтепромыслового оборудования.

Выводы

В работе был проведен расчет годовой экономической эффективности от применения ингибитора коррозии, с применением упрощенной методики расчета, в соответствии с которой учитываются затраты на ликвидацию порывов водоводов из-за коррозии, рекультивацию земли и ингибирование. Это связано с тем, что косвенные потери от коррозии в стоимостном выражении, как правило, значительно ниже. Согласно расчету, годовой ущерб от коррозии составит 5 000 000 руб., годовой ущерб от коррозии при применении ингибитора составит 1 091 000 руб., что свидетельствует об эффективности применения ингибиторной защиты нефтепромыслового оборудования.

СПИСОК ИСПОЛЪЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1 Синтез ингибитора коррозии на основе четвертичных аммониевых соединений и анализ защитных свойств/А. А. Исламудинова, Г. Р. Хайдарова, Ю. К. Дмитриев, Г. М. Сидоров//Современные проблемы науки и образования – 2015. № 1; www.science-education.ru/121-17539 (дата обращения 05.09.2015).

2 Даминев Р. Р., Исламудинова А. А., Гайдукова И. В. Разработка и исследование свойств ингибитора коррозии - бактерицида на основе композиции диэтилдихлорпропенил-аммонийхлорида и борной кислоты// Башкирский химический журнал. 2011. Т. 18, № 3. С. 147-151.

3 Оценка токсичности азот: и фосфорсодержащего дезинфектанта: ингибитора коррозии с помощью биотестирования/ Р. Р. Даминев, А. П. Голощапов, А. А. Исламудинова, А. М. Мунасыпов // Башкирский химический журнал. 2011. Т. 18, № 2. С. 207-208.

4 Исламудинова А. А., Гайдукова И. В. Получение и защитные свойства ингибиторов коррозии на основе бор-, азотсодержащих соединений // В мире научных открытий. 2010. № 4-6. С. 23-24.

5 Защитные свойства ингибиторов коррозии на основе азотсодержащих и бор-, азотсодержащих соединений/А. А. Исламудинова, А. С. Евдокимова, И. В. Гайдукова, Л. И. Калимуллин//Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. 2010. № 8. С. 33-35.

6 РД 5753490-006-2010. Технологический регламент на проектирование и строительство нефтяных скважин (буровые растворы) ОАО «Сургутнефтегаз», 2010.

REFERENCES

1 Sintez ingibitora korrozii na osnove chetvertichnykh ammonievyykh soedineniy i analiz zaschitnykh svoystv/A.A. Islamutdinova, G.R. Haydarova, Yu.K. Dmitriev, G.M. Sidorov//Sovremennyye problemy nauki i obrazovaniya – 2015. № 1; www.science-education.ru/121-17539 (data obrascheniya 05.09.2015). [in Russian].

2 Daminev R.R., Islamutdinova A.A., Gaydukova I.V. Razrabotka i issledovanie svoystv ingibitora korrozii - bakteritsida na osnove kompozitsii dietildihlorpropenil-ammoniyhlorida i bornoy kislotyi// Bashkirskiy himicheskiy zhurnal. 2011. T. 18, № 3. S. 147-151. [in Russian].

3 Otsenka toksichnosti azot: i fosforsoderzhashego dezinfektanta: ingibitora korrozii s pomoschyu biotestirovaniya/ R.R. Daminev, A.P. Goloschapov, A.A. Islamutdinova, A.M. Munasyipov// Bashkirskiy himicheskiy zhurnal. 2011. T. 18, № 2. S. 207-208. [in Russian].

4 Islamutdinova A.A., Gaydukova I.V. Poluchenie i zaschitnyye svoystva ingibitorov korrozii na osnove bor-, azotsoderzhaschikh soedineniy // V mire nauchnykh otkrytiy. 2010. № 4-6. S. 23-24. [in Russian].

5 Zaschitnyye svoystva ingibitorov korrozii na osnove azotsoderzhaschikh i bor-, azotsoderzhaschikh soedineniy/A.A. Islamutdinova, A.S. Evdokimova, I.V. Gaydukova, L.I. Kalimullin //Aktualnyye problemyi humanitarnykh i estestvennykh nauk. 2010. № 8. S. 33-35. [in Russian].

6 RD 5753490-006-2010. Tehnologicheskiiy reglament na proektirovanie i stroitelstvo neftyanykh skvazhin (burovyie rastvoryi) ОАО «Surgutneftegaz», 2010. [in Russian].

Хайдарова Г. Р., аспирант кафедры «Общая химическая технология», УГНТУ, филиал, г. Стерлитамак, Российская Федерация

*G. R. Haydarova, Post-graduate Student of the Chair «General Chemical Technology» USPTU, Branch Sterlitamak, the Russian Federation
e-mail: igdisamova_a@mail.ru*

*Исламутдинова А. А., канд. техн. наук, доцент кафедры «Общая химическая технология», УГНТУ, филиал, г. Стерлитамак, Российская Федерация
A. A. Islamutdinova, Candidate of Engineering Sciences, Associate Professor of the Chair «General Chemical Technology» USPTU, Branch Sterlitamak, the Russian Federation
e-mail: aygul_ru@mail.ru*

Дмитриев Ю. К., д-р техн. наук, профессор кафедры «Общая химическая технология», УГНТУ, филиал, г. Стерлитамак, Российская Федерация

Yu. C. Dmitriev, Doctor of Engineering Sciences, Professor, of the Chair «General Chemical Technology» USPTU, Branch Sterlitamak, the Russian Federation

Сидоров Г. М., д-р техн. наук, профессор кафедры «Технология нефти и газа» УГНТУ, г. Уфа, Российская Федерация

G. M. Sidorov, Doctor of Engineering Sciences, Professor of the Chair «Oil and Gas Technology», USPTU, Ufa, the Russian Federation

Иванов А. Н., студент группы БТС-12-31, УГНТУ, филиал, г. Стерлитамак, Российская Федерация

*A. N. Ivanov, student of BTS-12-31 Group, USPTU, Branch Sterlitamak, the Russian Federation
e-mail: sanekclubstr@mail.ru*