

ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ ДЛЯ ЗАЩИТЫ НЕФТЕПРОМЫСЛОВОГО ОБОРУДОВАНИЯ

Хайдарова Г.Р.

Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа, Россия (450062, Уфа, ул. Космонавтов, 1), e-mail: igdisamova_a@mail.ru

Оборудование нефтяных скважин и системы нефтегазосбора многих месторождений интенсивно корродируют вследствие соприкосновения с сильноагрессивными технологическими средами. Коррозия металла приводит ежегодно к миллиардным убыткам. Применение ингибиторов коррозии является одним из самых эффективных способов борьбы с коррозией металлов в различных агрессивных средах. Ингибиторы кислотной коррозии тормозят процесс разрушения металла за счет увеличения поляризуемости анодного, катодного либо обоих электродных процессов. Самыми эффективными ингибиторами кислотной коррозии считаются соединения, в состав которых входят кислород, сера, азот. Наиболее широко распространенными являются ингибиторы на основе азотсодержащих соединений. Защитный эффект проявляют алифатические амины и их соли, аминокислоты, азометины, анилины, гидразиды, имидазолы, акрилонитрилы, имины, азотсодержащие пятичленные (бензимидазолы, имидазолины, бензотриазолы и т. д.) и шестичленные (пиридины, хинолины, пиперидины и т.д.) гетероциклы. Анализ показывает, что ассортимент химических веществ, снижающих скорость коррозии, сейчас довольно широк. Однако универсальные ингибиторы коррозии не найдены. В каждом конкретном случае наибольший эффект оказывает весьма ограниченное число веществ. Следовательно, необходимо создание новых ингибиторных композиций на основе доступного нефтехимического сырья, которые могли бы обеспечивать высокий защитный эффект в широком диапазоне условий применения либо улучшение качества уже существующих составов.

Ключевые слова: коррозия, ингибитор, реагент, защитный эффект, растворимость, кислота.

CORROSION INHIBITORS FOR OIL-FIELD EQUIPMENT

Khaydarova G.R.

Ufa state petroleum technical university, Ufa, Russia (450062, Ufa, Cosmonauts, 1), e-mail: igdisamova_a@mail.ru

Oil well equipment, and neftegasobora many of the very intensive contact with sil'noagressivnymi technological environments. Korroziya metalla leads annually to 1 billion losses. Application of corrosion inhibitors is one of the most effective ways of combating corrosion of metals in various hostile environments. Acid corrosion inhibitors inhibit the process of destruction of the metal increases the polarizability of the anode, the cathode, or both of electrode processes. The most effective inhibitors of acidic corrosion are compounds composed of oxygen, sulfur, and nitrogen. The most common are inhibitors on the basis of nitrogen-containing compounds. Protective effect of aliphatic amines and were their salt, sodium tripolyphosphate, amino acids, azomethines, anilines, diamides, imidy, akrilonitrily, imines, nitrogen-containing five-membered (benzimidozoly, imidazolin, benzotriazol, etc.) and six-membered (piridiny, chinolines, piperidiny, etc.) HETEROCYCLES. The analysis shows that the range of chemicals that reduce the corrosion rate, now quite broad. However, universal corrosion inhibitors were found. In each case, the greatest effect is having a very limited number of substances. Therefore, you must create a new ingibitornyh compositions based on petrochemical raw material available that can produce high protective effect in a wide range of conditions for the use of either improving existing formulations.

Keywords: corrosion, inhibitor, reagent, a protective effect, solubility, acid.

Коррозия металла приводит ежегодно к миллиардным убыткам, и разрешение этой проблемы является важной задачей. Основной ущерб, причиняемый коррозией, заключается не только в потере металла как такового, а в огромной стоимости изделий, разрушаемых коррозией и косвенными потерями.

Большая часть нефтегазовых месторождений характеризуются высокой обводненностью, что значительно осложняет процесс добычи, сбора и подготовки нефти,

связанными с образованием стойких нефтяных эмульсий, отложениями неорганических солей и коррозионным разрушением оборудования и нефтепроводов [1].

Это подтверждается данными анализа многолетнего опыта эксплуатации промышленных трубопроводов месторождений ОАО «Сургутнефтегаз». Одна из основных причин преждевременного выхода из строя трубопроводов является высокая агрессивность продукции скважин. Наиболее агрессивны обводненная нефть и сточные воды, используемые в системах поддержания пластового давления. Срок службы трубопроводов для закачки в пласт сточных вод в ряде случаев составляет всего 1,5–2 года вместо планируемых 10–15 лет [2].

Кроме того, в настоящее время кислотная обработка призабойных зон скважин является одним из распространенных методов интенсификации добычи нефти из низкопроницаемых карбонатных и смешанных коллекторов [3,4]. Но это приводит к интенсивной коррозии используемого металлического оборудования.

Применение ингибиторов – один из самых эффективных способов борьбы с коррозией металлов в различных агрессивных средах [5].

Ингибиторы – это вещества, способные в малых количествах замедлять протекание химических процессов или останавливать их. Ингибирующее воздействие на металлы, прежде всего на сталь, оказывает целый ряд неорганических и органических веществ, которые часто добавляются в среду, вызывающую коррозию. Ингибиторы имеют свойство создавать на поверхности металла очень тонкую пленку, защищающую металл от коррозии.

При этом к ингибиторам коррозии предъявляются определенные требования. Ингибитор должен обеспечить требуемое защитное действие при тестировании в модельных системах как в условиях высоких давлений и температур, так и при обычных условиях — температуре +40 °С и нормальном атмосферном давлении, а также в условиях высоких скоростей потока и наличия в нем абразивных частиц.

Ингибитор должен обладать низкой температурой застывания (не менее – 50 °С), хорошей растворимостью в коррозионной среде и высокой адсорбционной способностью. Ингибитор не должен влиять на стабилизацию водонефтяных эмульсий.

Поэтому следует обратить внимание на то, что необходимо тщательно подбирать ингибиторы для конкретных условий эксплуатации, от этого в значительной мере зависят эффективность и экономичность.

По механизму действия ингибиторы делятся на адсорбционные и пассивационные.

Ингибиторы-пассиваторы вызывают формирование на поверхности металла защитной пленки и способствуют переходу металла в пассивное состояние. Наиболее широко пассиваторы применяются для борьбы с коррозией в нейтральных или близких к ним средах,

где коррозия протекает преимущественно с кислородной деполяризацией. Механизм действия таких ингибиторов различен и в значительной степени определяется их химическим составом и строением.

Различают несколько видов пассивирующих ингибиторов, например, неорганические вещества с окислительными свойствами (нитриты, молибдаты, хроматы). Последние способны создавать защитные оксидные пленки на поверхности корродирующего металла. В этом случае, как правило, наблюдается смещение потенциала в сторону положительных значений до величины, отвечающей выделению кислорода из молекул воды или ионов гидроксидов. При этом на металле хемосорбируются образующиеся атомы кислорода, которые блокируют наиболее активные центры поверхности металла и создают добавочный скачок потенциала, замедляющий растворение металла.

Возникающий хемосорбционный слой близок по составу к поверхностному оксиду.

Большую группу составляют пассиваторы, образующие с ионами корродирующего металла труднорастворимые соединения. Формирующийся в этом случае осадок соли, если он достаточно плотный и хорошо сцеплен с поверхностью металла, защищает ее от контакта с агрессивной средой. К таким ингибиторам относятся полифосфаты, силикаты, карбонаты щелочных металлов.

Отдельную группу составляют органические соединения, которые не являются окислителями, но способствуют адсорбции растворенного кислорода, что приводит к пассивации. К числу их для нейтральных сред относятся бензонат натрия, натриевая соль коричной кислоты. В деаэрированной воде ингибирующее действие бензоната на коррозию железа не наблюдается.

Частицы адсорбционных ингибиторов (в зависимости от строения ингибитора и состава среды они могут быть в виде катионов, анионов и нейтральных молекул), электростатически или химически взаимодействуя с поверхностью металла (физическая адсорбция или хемосорбция соответственно), закрепляются на ней, что приводит к торможению коррозионного процесса.

Следовательно, эффективность ингибирующего действия большинства органических соединений определяется их адсорбционной способностью при контакте с поверхностью металла. Как правило, эта способность достаточно велика из-за наличия в молекулах атомов или функциональных групп, обеспечивающих активное адсорбционное взаимодействие ингибитора с металлом. Такими активными группами могут быть азот-, серо-, кислород- и фосфорсодержащие группы, которые адсорбируются на металле благодаря донорно-акцепторным и водородным связям.

Наиболее широко распространенными являются ингибиторы на основе азотсодержащих соединений. Защитный эффект проявляют алифатические амины и их соли, аминспирты, аминокислоты, азометины, анилины, гидразиды, имидазы, акрилонитрилы, имины, азотсодержащие пятичленные (бензимидазолы, имидазолины, бензотриазолы и т.д.) и шестичленные (пиридины, хинолины, пиперидины и т.д.) гетероциклы.

Нашли применение пираны, пирины, диоксаны, фенолы, циклические и линейные эфиры, эфиры аллиловых спиртов, бензальдегиды и бензойные кислоты, димочевины, спирты, фураны, диоксоланы, ацетали, диоксоцикланы и др.

Однако используемые реагенты не всегда обеспечивают достаточно высокий защитный эффект. Даже в условиях одного НГДУ или месторождения на разных участках этот показатель может существенно различаться. Это связано с растворимостью (диспергируемостью) ингибитора в пластовых флюидах, низкой степенью его совместимости с пластовыми водами, неправильным подбором реагента для конкретных условий. Обычно на практике эту проблему решают увеличением дозировки реагента, но такой способ не всегда дает нужный эффект. Следовательно, необходимо создание новых ингибиторных композиций, которые могли бы обеспечивать высокий защитный эффект в широком диапазоне условий применения либо улучшение качества уже существующих составов [6-8].

Ингибиторы кислотной коррозии тормозят процесс разрушения металла за счет увеличения поляризуемости анодного, катодного либо обоих электродных процессов. В качестве ингибиторов кислотных сред чаще всего используют органические соединения (иногда неорганические).

Для цинка, железа, стали, алюминия в среде H_2SO_4 очень эффективны ингибиторы катионного типа (катапин К, КПИ-9, КПИ-1, КПИ-7). Анионного типа при этом не эффективны.

Для свинца, кадмия, олова катионные ингибиторы не используются.

Самыми эффективными ингибиторами кислотной коррозии считаются соединения, в состав которых входят кислород, сера, азот.

Пеназолин (ПАВ-446) – ингибитор двойного действия. Кроме ингибирующих свойств, пеназолин (ПАВ-446) образует на поверхности растворов плотную и густую пену (к тому же еще и устойчивую).

В состав пеназолина входят имидазолины и аминокамиды с алкильным радикалом.

Ингибитор пеназолин применяется при температурах от 20 до 95 °С.

Концентрация пеназолина в растворах соляной кислоты должна составлять около 0,01 %, в растворах серной кислоты 0,01–0,05 %.

Ингибитор КИ-1 относится к комбинированным ингибиторам, которые состоят с нескольких составных частей, в данном случае это водный раствор 25 % катапина и 25 % уротропина

Ингибитор КИ-1 применяют для защиты от кислотной коррозии некоторых цветных металлов и черных. Вещество эффективно в растворах фосфорной и серной кислот (концентрацией до 50 %), а также плавиковой и соляной (концентрацией до 30 %).

КИ-1 рекомендовано применять при температурах до 100 °С при кислотной очистке оборудования теплоэнергетического, скважин от различных загрязнений.

К недостаткам ингибитора КИ-1 можно отнести нарушение работы регенерационных установок, загрязнение в некоторых случаях поверхности металла, кристаллов железного купороса.

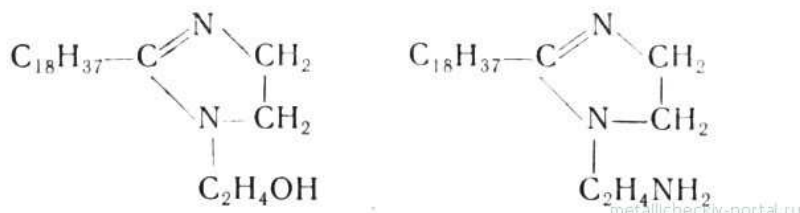
Аналогами ингибитора КИ-1 являются ингибиторы: ПБ-5, ПКУ-Э, Синол - ИКК и БА-6.

Большое число различных имидазолинов, применяемых в качестве ингибиторов коррозии, описано в патентной литературе. Примеры типичных представителей имидазолинов следующие:

Прие сконденсировал 1-этиламино-2-гептадецилимидазолин с окисью этилена. Далее, взаимодействием с P_2S_5 он модифицировал этот продукт и получил ингибиторы, которые, как показали лабораторные испытания, эффективны при концентрации 5 мг/л. Подобным образом Хьюз получил бисимидазолин реакцией полиамина с дикарбоновой кислотой с последующим присоединением окиси этилена. Стерлин приводит способ получения эффективных имидазолинов при реакции олеиновой кислоты с аминоэтилэтаноламином. Литл получил ингибиторы при взаимодействии триэтаноламина с димерной кислотой. Хьюз синтезировал ингибиторы, содержащие как имидазолин, так и имидазолиновое кольцо, используя реакцию этоксилированного амина с альдегидом и кислотой; при концентрации 10 мг/л эти ингибиторы эффективны в кислых нефтяных скважинах.

Соли имидазолинов – эффективные ингибиторы коррозии – описаны Стерлином и Лавизи, причем Стерлин считает, что эффективными ингибиторами коррозии являются имидазолиновые соли себаценовой, Лавизи – салициловой, а Хьюз – олеиновой кислоты. Риггс для предотвращения коррозии в нефтяных скважинах применяет алкиларилсульфоновую соль имидазолина. Часто используются имидазолиновые соли тех кислот, которые применяются для реакции с аминами, имеющими прямые углеводородные цепи. Смешанные соли имидазолинов (например, олеиновой и димерной кислот) также являются эффективными ингибиторами.

В литературе сообщается о ряде интересных производных имидазолинов, используемых в качестве ингибиторов коррозии. Хьюз, например, получил имидазолидиноны и имидазолидинтионы взаимодействием тетраэтиленпентамина с мочевиной или с тиомочевиной. Получившимся продуктам дают возможность снова реагировать с мочевиной или с тиомочевиной, либо же с монокарбоновой кислотой или альдегидом. Конечный продукт имеет структуру $C(=Y)NHCH_2CH_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2R$.



где Y – кислород или сера, R – замещенный имидазолидинон или его соль или замещенный имидазолидин.

Другие интересные производные имидазолинов, полученные Хьюзом, – диймидазолины и диймидазолинмоно- (или ди)-пирролиндионы. Хьюз также упоминает об использовании в качестве ингибиторов коррозии имидазолиноксалинов, амидов или имидазолиновых производных диймидазолинов. Он получил эффективные ингибиторы при взаимодействии малеинового ангидрида с имидазолинами; эффективными ингибиторами считаются также и имидазолинимидазолидины.

Сообщается также и о ряде эффективных серусодержащих производных имидазолина. Вестлунд и Рудл получили ингибитор при взаимодействии сернистого фосфора с имидазолином, а Скотт и Гарнер – реакцией производных 1-алкилимидазолина или 1-(аминоалкил)имидазолина с сероуглеродом. Лебошер и Прие изготовили ингибиторы (эффективные в концентрации 0,001 %) путем взаимодействия производных имидазолинов с бензольным раствором серы. Чеснел открыл целую серию эффективных полисульфидных производных имидазолинов. Хьюз получил бис-тиазолины структуры где R – остаток дикарбоновой кислоты, и нашел, что эффективные ингибиторы могут быть получены следующим образом. Сначала диэтилентриамин взаимодействует с мочевиной или тиомочевиной; промежуточный имидазолиновый продукт обрабатывают ангидридом, альдегидом или кислотой, которые реагируют с концевой группой NH_2 боковой цепи промежуточного продукта. Оксазолиновые ингибиторы коррозии описаны Буттером и Хьюзом; последний нашел также, что хорошими ингибиторами коррозии являются замещенные триазины.

К производным имидазолина относятся бензиламмонийимидазолинхлорид или подобные соединения. Алифатические-четвертичные производные аммония, запатентованные компанией Эссо, например, додецилдиметилбензиламмонийхлорид или

диоктадецилдиметиламмонийхлорид, эффективны для сырой нефти при концентрации 0,001 %. Эти материалы эффективны в кислых скважинах даже при значении pH от 2 до 5. Чиддикс, Макси и Сандберг при реакции алкилированных диамидаминов с хлористым бензилом получили четвертичные производные аммония.

В настоящее время нет еще общепринятой теории, правильно объясняющей механизм действия органических азотсодержащих ингибиторов с длинными углеводородными цепями. Деление ингибиторов на катодные и анодные, принятое для неорганических соединений в водных средах, не может быть применено здесь, хотя для азотсодержащих производных имеются некоторые указания на существование определенной степени ориентации иона ингибитора на катодных участках поверхности металла. С другой стороны, карбоновые кислоты и серусодержащие ингибиторы проявляют скорее тенденцию к преимущественной ориентации на анодных участках. Изучая поляризационные явления в воде и серной кислоте с добавками аминов, Хаккерман и Сэдбери нашли, что эти ингибиторы могут влиять как на катодные, так и на анодные участки поверхности. Анодное ингибирующее действие объясняется тем, что миграция электронов происходит скорее от металла к положительно заряженному ингибитору, чем к катодным участкам поверхности. Необходимо, однако, отметить, что органические соединения в основном считаются катодными ингибиторами, а замедление анодной реакции является лишь дополнительным, но не главным фактором.

Анализ показывает, что ассортимент химических веществ, снижающих скорость коррозии, сейчас довольно широк. Однако универсальные ингибиторы коррозии не найдены. В каждом конкретном случае наибольший эффект оказывает весьма ограниченное число веществ.

Наиболее широкое распространение получили ингибиторы на основе азотсодержащих соединений. Известно, что амины, соли аминов, четвертичные аммониевые соединения (ЧАС) широко используются как ингибиторы коррозии нефтепромыслового оборудования в нефтяной промышленности. При этом наиболее интересные результаты получены при использовании ЧАС.

Исследованиями показано, что при введении в структуру аммониевых соединений полярных фрагментов, прерывающих гидрофобность углеводородных радикалов, образуют соединения, обладающие хорошими ингибирующими свойствами. В связи с этим они являются эффективными реагентами для коррозионной защиты оборудования при добыче, транспортировке и переработки нефти и [9].

Однако используемые реагенты не всегда обеспечивают достаточно высокий защитный эффект. Даже в условиях одного НГДУ или месторождения на разных участках коррозионная активность агрессивной среды может существенно различаться.

Следовательно, необходимо создание новых ингибиторных композиций на основе доступного нефтехимического сырья, которые могли бы обеспечивать высокий защитный эффект в широком диапазоне условий применения либо улучшение качества уже существующих составов.

Список литературы

1. Ибрагимов Н.Г., Хафизов А.Р., Шайдаков В.В. Осложнения в нефтедобыче. – Уфа: ООО Изд-во научно-технической литературы «Монография», 2003. – 302с.
2. Подопригора А.А. Исследование коррозионного разрушения поверхностей нефтепроводов после длительной эксплуатации // Вестник Югорского государственного университета. – 2011. – Вып. 4 (23). – С.105-112.
3. Сучков Б.М. Добыча нефти из карбонатных коллекторов. – Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2005. – 64 с.
4. Давлетшина Л.Ф., Магадов М.А., Силин М.А. Кислотная обработка нагнетательных скважин. Старые проблемы – новые решения // Территория Нефтегаз. – 2009. – № 3.
5. Габитов А.И. Итоги и перспективы в теории и практике борьбы с коррозией. – Уфа: Гос. изд-во науч.-техн. лит-ры «Реактив», 1998. – 124 с.
6. Рахманкулов Д. Л. Ингибиторы коррозии. Основы теории и практики применения / Д.Л. Рахманкулов, Д.Е. Бугай, А.И. Габитов, М.В. Голубев, А.Б. Лаптев, А.А. Калимуллин. – Уфа: Гос. изд-во науч.-техн. лит-ры «Реактив», 1997. – Т. 1. – 296 с.
7. Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии. – М.: Химия, 1977. – 352с.
8. Саакиян Л.С., Ефремов А.П. Защита нефтепромыслового оборудования от коррозии. – М.: Недра, 1982. – 227с.
9. Борисов Д.Н. Четвертичные аммониевые соединения на основе нефтехимического сырья: α -олефинов и оксиэтилированных нонилфенолов: дисс. ... канд. техн. наук. – Казань, 2008. – 195с.

Рецензенты:

Гильмутдинов А.Т., д.т.н., профессор кафедры технологии нефти и газа Уфимского государственного нефтяного технического университета, г. Уфа;

Сидоров Г.М., д.т.н., профессор кафедры технологии нефти и газа Уфимского государственного нефтяного технического университета, г. Уфа.