

DOI: 10.15593/2224-9400/2016.4.07

УДК 542.06

К.А. Сибиряков, Д.С. Коробейникова, Л.Г. ТарховПермский национальный исследовательский
политехнический университет, Пермь, Россия**ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗРАБОТАННОГО ИНГИБИТОРА
КОМПЛЕКСНОГО ДЕЙСТВИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ
И СОЛЕОТЛОЖЕНИЯ В ПРОЦЕССЕ НЕФТЕДОБЫЧИ**

Сегодня человечество живет в технологически развитом мире. Нас окружают автомобили, теплые дома, огромные заводы, для всего этого и многого другого необходима энергия. Главным энергетическим ресурсом по-прежнему остается нефть, это вызвано ее физико-химическими свойствами. Россия является одним из лидеров по добыче нефти, добывая 10 млн баррелей нефти в сутки.

В процессе нефтедобычи перед нефтяниками встает ряд проблем, таких как асфальтосмолопарафиновые отложения, солеотложения, коррозия, вызванная как воздействием агрессивных соединений, так и микроорганизмами. Каждая из этих проблем нуждается в решении, так как может вызвать поломки нефтедобывающего оборудования, нарушение герметичности трубопроводов и емкостей хранения. Решением данной проблемы в ходе исторического поиска занимались многие ученые, институты, компании. Благодаря этому на сегодняшний день мы имеем множество методик, можем опираться на ряд решений, что мы и делаем. Работы, проводимые нашими предшественниками, доказывают, что для борьбы с коррозией и солеотложением наиболее эффективным средством является ингибиторная защита.

В связи со сложившейся на сегодняшний день макроэкономической и геополитической ситуацией для нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей отрасли важнейшее значение приобретают отечественные катализаторы, ингибиторы и прочие сопутствующие реагенты. В нашем случае ингибиторы, препятствующие солеотложению и коррозии на металле нефтедобывающего оборудования, должны обладать высоким качеством и оптимальной стоимостью. Для решения данной задачи нами разработан ингибитор комплексного действия.

Ключевые слова: нефтедобыча, ингибитор, коррозия, солеотложение, комплексное действие, амидоамин, хелан, неонол.

K.A. Sibiryakov, D.S. Korobejnikova, L.G. Tarkhov

Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russian Federation

THE RESEARCH DEVELOPED AN INHIBITOR OF COMPLEX ACTION TO PROTECT AGAINST CORROSION AND SCALING IN THE PROCESS OF OIL EXTRACTION

Today, humanity lives in a technologically advanced world. We are surrounded by cars, warm houses, large factories, for all this, and more energy is needed. The main energy source for the remains the oil, this is due to its physical and chemical properties. Russia is one of the leaders in oil production, producing 10 million barrels of oil per day.

In the process of oil production to the oil industry faces some problems, such as asphaltene deposits, scaling, corrosion, caused by how the influence of corrosive compounds and microorganisms. Thus, each of these problems needs to be addressed, because it can cause damage to oil-producing equipment, the violation of integrity of pipelines and storage tanks. The solution to this problem in the course of doing historical research, many scientists, institutions, and companies. Because of this, today we have a number methods can be based on a number of decisions that we do. Work carried out by our predecessors, argue that the fight against corrosion and scaling the most effective option is inhibitory protection.

In view of the macroeconomic and geopolitical situation, for the oil and petrochemical industry domestic catalysts get a significant mean, inhibitors and other related reagents. In our case, inhibitors that prevent scaling and corrosion on metal oil-producing equipment must have high quality and optimal cost. To solve this problem the research team carried out the development of an inhibitor of complex action. The results will be presented in this article.

Keywords: *oil production, inhibitor, corrosion, scaling, complex action, amidoamine, helan, neonol.*

Целью научного исследования являлась разработка ингибитора комплексного действия, способного противостоят коррозии, солеотложению, а также выполнять ряд технологических требований разработанных компанией «Роснефть» [1].

Рассмотрим ингибитор конмплексного действия с трех сторон:

- 1) физико-химическая стабильность;
- 2) защита от коррозии;
- 3) защита от солеотложения.

Разработанный нами продукт наиболее полно отвечает этим трем параметрам и имеет следующий состав:

Состав № 3. Амидоамин + метанол + этиленгликоль + ЧАС 1730 м.К + неол-6 (15:40:10:20:15).

Состав № 4. Хеллан-Н + вода + этиленгликоль (5 г + 30 мл + 65 мл).

Состав № 3 + Состав № 4 = 7:3.

Нами была составлена композиция, в которой состав № 3 отвечал за защиту от коррозии, а состав № 4 соответственно за предотвращение солеотложения. Кроме того, мы видим, что в композиции присутствует неионогенный ПАВ – неол-6, он необходим, чтобы обеспечить смешение гидрофильных и гидрофобных соединений.

Физико-химическая стабильность

К разрабатываемым и используемым ингибиторам предъявляется ряд требований, одной из важнейших характеристик является температура застывания. Для ингибиторов, применяемых в нефтедобыче, важна даже не столько температура застывания, а устойчивость ингибитора к влиянию низких температур в течение долгого времени. Это связано с условиями, в которых происходит хранение и транспортировка реагента в зимний период. В нашем исследовании применялся следующий метод:

1. Ингибитор помещался в морозильную камеру при $T = -32\text{ }^{\circ}\text{C}$ (как минимально обеспечиваемой имеющимся оборудованием).

2. Ингибитор выдерживался в морозильной камере до нарушения технологических требований (расслоение, выпадение осадка, помутнение, застывание). Наблюдения за поведением композиции ингибитора проводились с периодичностью в 1 день [2].

Рассматриваемый состав выдержал 26 дней. Для сравнения композиции того же состава, но смешанные в других пропорциях (9:1 и 5:5) выдержали 22 и 21 день соответственно.

Защита от коррозии

Наиболее широко распространенными являются ингибиторы на основе азотсодержащих соединений. Защитный эффект проявляют алифатические амины и их соли, аминокислоты, азометины, анилины, гидразиды, имидазы, акрилонитрилы, имины, азотсодержащие пятичленные (бензимидазолы, имидазолины, бензотриазолы и т.д.) и шестичленные (пиридины, хинолины, пиперидины и т.д.) гетероциклы [3].

В разработанном ингибиторе защиту от коррозии обеспечивают амидоамин и ЧАС 1730 м.К. Исследование защитного эффекта проводилось при помощи коррозиметра «Монитор-2».

Для проведения исследований была выбрана модельная среда следующего состава (г/дм³): NaCl – 30,4; CaCl₂ – 4,98; MgCl₂·6H₂O – 3,02 + H₂S – 143 мг/л. Исследования проводили при pH = 6,6 и температуре 60 °С. Перед получением сероводородной среды с помощью Na₂S – барботирование минерализованной воды азотом в течение 15 мин. Расход ингибитора коррозии (ИК) (2%-й водный раствор) составляет 30 г/м³.

Результаты исследований сероводородной коррозии представлены в табл.1.

Таблица 1

Результаты исследований сероводородной коррозии

Время	Относительная коррозия, мм/год		Присутствие ингибитора
	Канал 1	Канал 2	
0	4,496	4,979	–
10	3,027	3,358	–
20	2,329	2,76	–
30	2,147	1,94	–
40	1,282	0,723	+
50	0,861	0,495	+
60	0,757	0,382	+
70	0,681	0,389	+
80	0,706	0,323	+
90	0,593	0,21	+
100	0,611	0,231	+
110	0,569	0,232	+
120	0,515	0,267	+
130	0,513	0,221	+
140	0,466	0,205	+
150	0,448	0,173	+
160	0,416	0,19	+
170	0,42	0,223	+
180	0,355	0,218	+
190	0,333	0,152	+
200	0,329	0,132	+
210	0,292	0,162	+
220	0,284	0,138	+
230	0,281	0,131	+
240	0,272	0,139	+
Фон	3,000	3,259	Фон
Сред. значение с ИК	0,523	0,254	
Защитный эффект, %	82,56	92,20	

Из данных таблицы рассчитываем фон как среднее значение относительной коррозии без добавления ИК, также рассчитываем среднее значение относительной коррозии с добавлением ингибитора и вычисляем защитный эффект (ЗЭ) по формуле

$$\text{ЗЭ} = \frac{\text{Фон} - \text{Сред. значение с ИК}}{\text{Фон}}. \quad (1)$$

Для проведения исследований была выбрана модельная среда следующего состава (г/дм³): NaCl – 20,5; CaCl₂ – 14,6; MgCl₂ – 9,9 + продувка CO₂ в течение 6 ч (расход газа по реометру 60 – 90 л/ч). Исследования проводили при температуре 60 °С. Расход ингибитора коррозии (ИК) (2%-й водный раствор) составляет 30 г/м³.

Результаты исследований сероводородной коррозии представлены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты исследования углекислотной коррозии

Время, мин	Относительная коррозия, мм/год		Присутствие ингибитора
	Канал 3	Канал 4	
0	0,916	1,392	–
10	0,861	1,328	–
20	0,706	1,229	–
30	0,661	1,133	–
40	0,439	0,742	+
50	0,441	0,627	+
60	0,356	0,622	+
70	0,381	0,578	+
80	0,362	0,527	+
90	0,292	0,576	+
100	0,355	0,478	+
110	0,342	0,489	+
120	0,347	0,503	+
130	0,332	0,485	+
140	0,363	0,471	+
150	0,395	0,471	+
160	0,35	0,458	+
170	0,372	0,439	+

Окончание табл. 2

Время, мин	Относительная коррозия, мм/год		Присутствие ингибитора
	Канал 3	Канал 4	
180	0,356	0,433	+
190	0,351	0,405	+
200	0,353	0,386	+
210	0,365	0,354	+
220	0,35	0,378	+
230	0,33	0,347	+
240	0,347	0,337	+
250	0,328	0,342	+
260	0,32	0,328	+
270	0,311	0,309	+
280	0,296	0,308	+
290	0,3	0,274	+
Фон	0,786	1,271	Фон
Сред. значение с ИК	0,351	0,449	с ИК
Защитный эффект, %	55,30	64,68	

Защитный эффект ингибитора углекислотной коррозии рассчитываем аналогично сероводородной коррозии.

Как мы видим защитный эффект при углекислотной коррозии составил 55,3 и 64,68 %, среднее между ними – 59,99 %.

При сероводородной коррозии – 82,56 и 92,2 %, среднее между ними 87,38 %.

Защита от солеотложения

Наиболее эффективным средством борьбы с солеотложением является применение ингибиторов.

В основе механизма действия ингибиторов солеотложения лежат адсорбционные процессы. Адсорбируясь на зародышевых центрах солевого соединения, ингибиторы подавляют рост кристалла, видоизменяют его форму и размеры, препятствуют прилипанию друг к другу, а также ухудшают адгезию кристалла к металлическим поверхностям [4].

Для лабораторных испытаний ингибиторов солеотложения использовались методики определения эффективности ингибирования осадкообразования карбоната кальция и сульфата бария.

Первый метод основан на способности ингибиторов солеотложения удерживать ионы Ca^{2+} в объеме раствора. Содержание ионов Ca^{2+} определяли по изменению окраски индикатора (смеси мурексида с хлоридом натрия) из красной в фиолетовую, в щелочной среде ($\text{pH} = 10$) комплексонометрическим титрованием [5].

Второй основан на предварительном отделении ионов бария от ионов стронция и кальция осаждением его в виде малорастворимого хромата бария в среде Трилона Б с последующим растворением осадка в соляной кислоте. Полученные бихромат-ионы оттитровывали тиосульфатом натрия в присутствии йодида калия [6].

Результаты лабораторных испытаний приведены в табл. 3.

Ингибитор коррозии:

Состав № 3. Амидоамин + метанол + этиленгликоль + ЧАС 1730 м.К + неол-6 (15:40:10:20:15).

Ингибитор солеотложений – 5%-й раствор:

Состав № 4. Хеллан-Н + вода + этиленгликоль (5 г + 30 мл + 65 мл).

В соотношении: состав № 3 + состав № 4 = 7:3.

Таблица 3

Эффективность ингибитора комплексного действия от солеотложения

Соль	Конц. ингибитора, г/м ³	Потрачено титранта (сред.), мл	Эффективность ингибитора, %
CaCO_3	Исх.	2,77	
CaCO_3	Ко	1,19	
CaCO_3	10	1,83	40,5
CaCO_3	25	1,65	29,1
CaCO_3	50	1,50	19,6
BaSO_4	Исх.	1,25	
BaSO_4	Ко	0,96	
BaSO_4	25	1,12	55,2
BaSO_4	50	1,15	65,5
BaSO_4	100	1,23	93,1

Ингибитор считается эффективным, если уменьшение скорости образования осадка на поверхности нагрева превышает 80 % при расходе ингибитора не более 10 мг/л [7].

Разработанный продукт может применяться в качестве ингибитора комплексного действия, но не универсального, так как его защит-

ный эффект при воздействии солей кальция недостаточен, в связи с этим рекомендуется проводить анализ добываемого сырья. Далее следует использовать в качестве среды для исследования поведения ингибитора не модельные растворы, а непосредственно добываемую водно-нефтяную смесь и по полученным результатам принимать решение об использовании разработанного ингибитора.

Список литературы

1. П1-01.05 М-0044. Единые технические требования по основным классам химических реагентов / ОАО НК «Роснефть». – М., 2013.
2. Сибиряков К.А. Оценка стабильности товарной формы вновь разрабатываемых ингибиторов комплексного действия для защиты нефтепромыслового оборудования от коррозии и солеотложения // Новая наука: от идеи к результату. – Сургут, 2016. – С. 228–231.
3. Хайдарова Г.Р. Ингибиторы коррозии для защиты нефтепромыслового оборудования // Современные проблемы науки и образования: [электронный журнал]. – 2014. – № 6.
4. Ингибиторная защита нефтепромыслового оборудования от коррозии и солеотложения / В.Н. Глущенко, А.В. Денисова, М.А. Силин, О.А. Пташко. – Уфа: Китап, 2013. – 592 с.
5. Методика определения эффективности ингибирования осадкообразования карбоната кальция / ООО «Флэк». – Пермь, 1983. – 15 с.
6. Методика определения эффективности ингибирования осадкообразования сульфата бария / ООО «Флэк». – Пермь, 1983. – 18 с.
7. Предотвращение осложнений при добыче обводненной нефти / Ю.В. Антипин, М.Д. Валеев, А.Ш. Сыртланов. – Уфа: Баш. кн. изд-во, 1987. – 168 с.

References

1. P1-01.05 M-0044. Edinye tekhnicheskie trebovaniya po osnovnym klassam khimicheskikh reagentov [Common specifications for the main classes of chemicals]. Moscow, 2013.
2. Sibiryakov K.A. Otsenka stabilnosti tovarnoj formy vnov razrabatyvaemykh ingibitorov kompleksnogo dejstviya dlya zashchity neftepromyslovogo oborudovaniya ot korrozii i soleotlozheniya [Assessment of the stability of the commodity form of the newly developed complex action inhibitors to protect oil field equipment from corrosion and scaling]. *Novaya nauka: ot idei k rezul'tatu*. Surgut, 2016, pp. 228–231.

3. Khajdarova G.R. Ingibitory korrozii dlya zashchity neftepromyslovogo oborudovaniya [Corrosion Inhibitors for the protection of oil-field equipment]. *Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya*, 2014, no. 6.

4. Glushchenko V.N., Denisova A.V., Silin M.A., Ptashko O.A. Ingibitornaya zashchita neftepromyslovogo oborudovaniya ot korrozii i soleotlozheniya [Inhibitory protection of oilfield equipment from corrosion and scaling]. Ufa: Kitap, 2013. 592 p.

5. Metodika opredeleniya effektivnosti ingibirovaniya osadkoobrazovaniya karbonata kaltsiya [Methods of determining the efficiency of inhibition of precipitation of calcium carbonate]. ООО «Flek». Perm, 1983. 15 p.

6. Metodika opredeleniya effektivnosti ingibirovaniya osadkoobrazovaniya sulfata bariya [Method for determining the effectiveness of inhibiting precipitation of barium sulphate]. ООО «Flek». Perm, 1983. 18 p.

7. Antipin Yu.V., Valeev M.D., Syrtlanov A.Sh. Predotvrashchenie oslozhneniy pri dobyche obvodnennoy nefti [Preventing complications during production cut oil]. Ufa, 1987. 168 p.

Получено 17.09.2016

Об авторах

Сибиряков Кирилл Александрович (Пермь, Россия) – магистрант кафедры химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: tlg@pstu.ru).

Коробейникова Дарья Сергеевна (Пермь, Россия) – магистрант кафедры химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: tlg@pstu.ru).

Тархов Леонид Геннадьевич (Пермь, Россия) – кандидат технических наук, доцент кафедры химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: tlg@pstu.ru).

About authors

Kirill A. Sibiryakov (Perm, Russian Federation) – Undergraduate Student, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, e-mail: tlg@pstu.ru).

Daria G. Korobejnikova (Perm, Russian Federation) – Undergraduate Student, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, e-mail: tlg@pstu.ru).

Leonid G. Tarkhov (Perm, Russian Federation) – Ph.D. in Technical Sciences, Associate professor of the Department Chemical technologies, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, e-mail: tlg@pstu.ru).