

УДК 620.197.3

ОЦЕНКА ИНГИБИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ИНГИБИТОРА НА ОСНОВЕ ИМИДАЗОЛИНА

EVALUATION OF THE INHIBITORY CAPACITY OF THE INHIBITOR
BASED ON IMIDAZOLINE

И. Ф. Хафизов, Ф. Ш. Хафизов, А. С. Килинбаева, О. Д. Халикова

I. F. Khafizov, F. Sh. Khafizov, A. S. Kilinbaeva, O. D. Khalikova

Уфимский государственный нефтяной технический университет», г. Уфа

Ключевые слова: ингибитор сероводородной коррозии; ингибитор углекислотной коррозии;
имидазолины; эффективность ингибитора

Key words: hydrogen sulfide corrosion inhibitor; inhibitor of carbon dioxide corrosion;
Imidazoline; inhibitor effectiveness

Нефтяная и газовая промышленность — наиболее крупный объект для применения ингибиторов коррозии. Это обусловлено тем, что для добычи, сбора и транспорта огромных объемов жидкости и газообразных продуктов используется весьма значительная по протяженности и металлоемкости сеть трубопроводов, а также большое количество металлических емкостей. Из-за наличия в нефти воды, сероводорода и углекислого газа и возникающей вследствие этого коррозии наносится большой вред нефтепромысловому оборудованию и нефтепроводам.

Из существующих средств защиты от коррозии применение ингибиторов по ряду причин здесь особенно эффективно. Во-первых, их можно применять на более поздней стадии разработки нефтяного месторождения (когда возрастает обводненность добываемой нефти), что является экономически выгодным. Во-вторых, ингибиторы могут быть поданы в агрессивную среду в любом желаемом месте функционирующей системы без существенного изменения технологического процесса добычи, подготовки и транспорта нефти. В-третьих, при введении ингибиторов в начальном пункте движения добываемой среды они вместе с ней проникают во все подлежащие защите места. Наконец, специфика противокоррозионной защиты в нефтегазодобывающей промышленности состоит в том, что меры по борьбе с коррозией часто необходимо принимать тогда, когда месторождение уже обустроено и основное оборудование и коммуникации давно находятся в эксплуатации. Применение даже очень эффективных средств защиты (например, покрытий) требует, как правило, замены действующего оборудования новым, что в любом случае связано с большими единовременными капитальными затратами.

Из используемых в настоящее время ингибиторов коррозии наибольший интерес представляют азотсодержащие поверхностно-активные вещества, в частности, четвертичные аммониевые соединения, а также производные имидазолинов, вследствие их высокой эффективности и технологичности [1–3].

Целью настоящей работы является получение ингибиторов коррозии на основе имидазолинов и оценка их ингибирующей способности в пластовой воде, содержащей сероводород, и в пластовой воде, не содержащей сероводород.

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

Припе 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 бис-имидазолин реакцией полиамина с дикарбоновой кислотой с последующим присоединением окиси этилена. Стерлин

приводит способ получения эффективных имидазолинов при реакции олеиновой кислоты с аминоктилэтанолламином. Литл получил ингибиторы при взаимодействии триэтанолламина 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



где Y — кислород или сера, R — замещенный имидазолидинон или его соль или замещенный имидазолидин. Другие интересные производные имидазолинов, полученные Хьюзом, — диимидазолины и диимидазолинмоно- (или ди)-пирролиндионы. Хьюз также упоминает об использовании в качестве ингибиторов коррозии имидазолиноксалинов, амидов или имидазолиновых производных диимидазолинов. Он получил эффективные ингибиторы при взаимодействии малеинового ангидрида с имидазолинами; эффективными ингибиторами считаются также и имидазолинимидазолидины [5–6].

Была получена композиция на основе азотсодержащих органических соединений: алкилимидазолиновизостроения, неионогенного поверхностно-активного вещества и растворителя. Полученный ингибитор представляет собой однородную нерасщепляющуюся жидкость от светлого до темно-коричневого цвета.

Ингибитор коррозии технологичен, обладает достаточно широким защитным действием. Подходит для ввода в систему утилизации сточных вод, содержащих сероводород и/или углекислый газ. Особо эффективен при дозировке в систему сбора обводненной нефти в связи с предпочтительным распределением в водной фазе. Ингибитор улучшает деэмульгацию нефти и снижает гидравлические потери. Защитная концентрация ингибиторов зависит от агрессивности среды, скорости потока и определяется на основе стендовых и промысловых испытаний.

Методика испытаний. Полученное соединение исследовано в качестве ингибитора сероводородной и углекислотной коррозии гравиметрическим методом при дозировках 26, 50, 100 мг/л. Метод заключается в определении потери массы металлических образцов за время их пребывания в ингибированной и неингибированной испытуемых средах с последующей оценкой защитной способности ингибитора по изменению скорости коррозии. Коррозионные испытания проводили на пластинах из стали Ст3 в ячейках объемом 500 мл при комнатной температуре в течение 6 часов. В качестве исследуемой агрессивной среды была использована модельная вода (табл. 1).

Таблица 1

Состав модельного раствора для испытания ингибиторов

Объем дист. воды, л	CaCl ₂ , г/л	MgCl ₂ , г/л	NaCl, г/л	CaSO ₄ , г/л	HCl (15 %), мл
1	17	163	34	1,4	16,6

Образцы готовились к испытанию по ГОСТ 9.506-87. Поверхности пластин шлифуют и обезжиривают ацетоном. Для активации поверхности образца перед испытанием его погружают на 1 мин в раствор 15 %-ной соляной кислоты, затем тщательно промывают проточной и дистиллированной водой, высушивают фильтровальной бумагой, упаковывают в нее, выдерживают в эксикаторе с влагопоглотителем в течение 1 ч и взвешивают на аналитических весах.

В исследуемые среды дозируют необходимое количество ингибитора. Подготовленные образцы помещают в аппарат с испытуемой средой и выдерживают в течение 6 часов. Сразу после испытаний образцы подвергают визуальному осмотру: определяют наличие и цвет продуктов коррозии, после снятия продуктов коррозии — характер коррозии.

Для определения потери массы образцов их поверхность должна быть очищена в последовательности:

- 1) рыхлые продукты коррозии удаляют шпателем, щеткой и одним из растворителей: бензином, керосином или уайт-спиритом;
- 2) при наличии плотной пленки из продуктов коррозии допускается их удаление растворами, не взаимодействующими с основным металлом;
- 3) образцы промывают водопроводной и дистиллированной водой, высушивают фильтровальной бумагой, обезжиривают ацетоном, упаковывают в фильтровальную бумагу, выдерживают в эксикаторе с влагопоглотителем в течение 1 ч и взвешивают на аналитических весах.

Скорость коррозии (V_k) в $\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$ вычисляют по формуле

$$V_k = \frac{m_1 - m_2}{S \cdot \tau},$$

где m_1 — масса образца до испытания, г; m_2 — масса образца после испытания, г; S — площадь поверхности образца, м^2 ; τ — время испытания, ч.

Степень защиты Z в процентах вычисляют по формуле

$$Z = \frac{V_{k0} - V_{k1}}{V_{k0}},$$

где V_{k0} — скорость коррозии образцов в неингибированной среде, $\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$; V_{k1} — скорость коррозии образцов в ингибированной среде, $\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$.

Результаты коррозионных испытаний ингибитора приведены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты коррозионных испытаний ингибитора на Ст3 в пластовой воде, содержащей H_2S и CO_2

$\text{C}_{\text{H}_2\text{S}}$, мг/л	$\text{C}_{\text{инг}}$, мг/л	V_k , $\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}$	Z , %
100	26	0,0112,	78
100	50	0,0031	90
100	100	0,0022	95

При одинаковом содержании сероводорода в испытуемом растворе $\text{C}_{\text{H}_2\text{S}} = 100$ мг/л, с увеличением концентрации вводимого ингибитора уменьшается скорость коррозии, следовательно, увеличивается эффективность ингибитора коррозии (рис. 1).

В современных условиях в связи с определенным истощением традиционных, давно эксплуатируемых нефтегазовых месторождений в разработку вводятся новые, которые часто отличаются осложненными условиями эксплуатации (высокие температуры при обработке и транспортировке нефти, повышенное содержание H_2S в добываемом природном газе). Часто добываемые попутно с нефтью воды отличаются малым со-

держанием H_2S или полным его отсутствием. При таких условиях традиционные ингибиторы, создаваемые для сероводородсодержащей среды, оказываются мало- или совсем неэффективными [4].

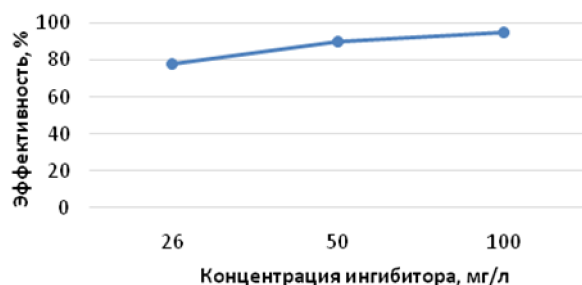


Рис. 1. График зависимости эффективности ингибитора от его концентрации в пластовой воде, содержащей H_2S и CO_2

Скорость коррозии в пластовой воде, содержащей 100 мг/л H_2S , с увеличением концентрации ингибитора уменьшается, то есть величина эффективности ингибитора прямо пропорциональна концентрации вводимого ингибитора. Однако эффективность ингибитора в пластовой воде, не содержащей H_2S , с увеличением концентрации ингибитора, наоборот, уменьшается (табл. 3).

Таблица 3

Результаты коррозионных испытаний ингибитора на Ст3 в пластовой воде, не содержащей H_2S и CO_2

C_{H_2S} , мг/л	$C_{инг}$, мг/л	V_k , г/м ² *ч	Z, %
0	26	0,0059	80
0	50	0,0092	69
0	100	0,0122	59

Наихудший защитный эффект ингибитора наблюдается при концентрации ингибитора 100 мг/л (рис. 2).

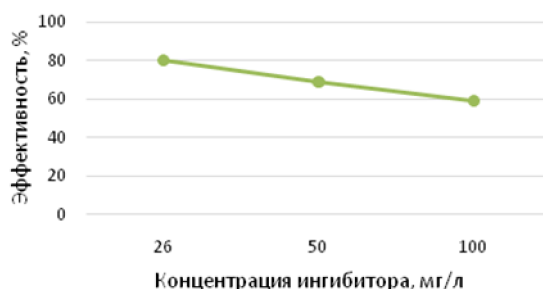


Рис. 2. Результаты коррозионных испытаний ингибитора на Ст3 в пластовой воде, не содержащей H_2S и CO_2

Следовательно, с ростом концентрации H_2S в испытуемом растворе увеличивается защитная способность данного ингибитора.

Также были проведены опыты по проверке времени действия защитного свойства данного ингибитора. Коррозионные испытания проводились при одинаковой концентрации ингибитора 26 г/т в течение 24, 48, 72 и 96 часов. Результат представлен в таблице 4.

Таблица 4

Результаты коррозионных испытаний ингибитора на Ст3 в пластовой воде, содержащей H_2S и CO_2 , в течение 24, 48, 72 и 96 часов

C_{H_2S} , мг/л	$C_{инг}$, мг/л	Время испытаний, ч	$V_{к}$, г/м ² ·ч	Z, %
100	26	24	0,0039	90
100	26	48	0,0034	92
100	26	72	0,0041	89
100	26	96	0,0035	92

Как показали испытания, эффективность ингибитора не зависит от продолжительности испытания.

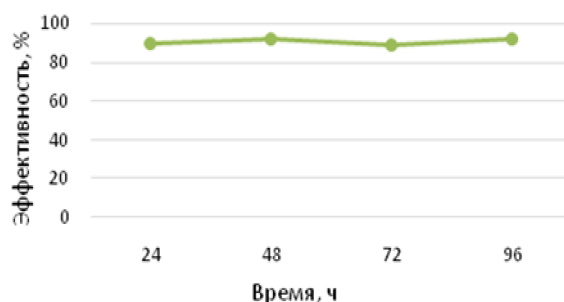


Рис. 3. График зависимости эффективности ингибитора от времени испытания

Таким образом, минерализованные пластовые воды при малом содержании сероводорода или при полном его отсутствии обладают высокой степенью агрессивности. Полученное соединение в качестве ингибитора коррозии малоэффективно в данной среде. Эффективность ингибитора в минерализованной пластовой воде, содержащей H_2S и CO_2 , от времени испытания не зависит.

Список литературы

1. Розенфельд И. Л. Ингибиторы коррозии. – М.: Химия, 1977. – 352 с.
2. Рахманкулов И. Л. Ингибиторы коррозии. Основы теории и практики применения. – Уфа: Гос. изд-во научн. техн. лит-ры «Реактив», 1997. – Т.1. – 296 с.
3. Иванов Е. С. Ингибиторы коррозии металлов в кислых средах. – М.: Металлургия, 1986. – 175 с.
4. Вагапов Р. К., Кузнецов Ю. И., Фролова Л. В. // Европейский конгресс по коррозии EUROCORR–2008. Сентябрь 2008, Эдинбург (Великобритания).

Сведения об авторах

Хафизов Фаниль Шамильевич, д. т. н., профессор, заведующий кафедры «Пожарная и промышленная безопасность» Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа, тел. 8(347)2431813, e-mail: pkpb@mail.ru

Хафизов Ильдар Фанилевич, к. т. н., доцент кафедры «Пожарная и промышленная безопасность», Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа, тел. 8(347)2431813, e-mail: ildar.hafizov@mail.ru

Килинбаева Анжелика Станиславовна, магистрант кафедры «Пожарная и промышленная безопасность», Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа, тел. 8(347)2431813

Халикова Олеся Данисовна, аспирант кафедры «Пожарная и промышленная безопасность», Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа, тел. 8(347)2431813

Information about the authors

Khafizov F. Sh., Doctor of Engineering, professor, head of the chair «Fire and industrial safety», Ufa State Petroleum Engineering University, phone: 8(347)2431813, e-mail: pkpb@mail.ru

Khafizov I. F. Candidate of Science in Engineering, associate professor of the chair «Fire and industrial safety», Ufa State Petroleum Engineering University, phone: 8(347)2431813, e-mail: ildar.hafizov@mail.ru

Kilinbaeva A. S., postgraduate of the chair «Fire and industrial safety», Ufa State Petroleum Engineering University, phone: 8(347)2431813

Khalikova O. D., postgraduate of the chair «Fire and industrial safety», Ufa State Petroleum Engineering University, phone: 8(347)2431813