

ИНГИБИТОРНАЯ ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ В НЕФТЯНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

INHIBITOR PROTECTION IN OIL INDUSTRY

О. А. Насибуллина
Oksana A. Nasibullina

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

Ufa State Petroleum
Technological University,
Ufa, Russian Federation

Коррозионная агрессивность нефти колеблется в очень широких пределах. Причина агрессивности пластовых и подтоварных вод — присутствие в них хлоридов, свободного сероводорода, а в ряде случаев — свободного углекислого газа. Опасность коррозии сохраняется на всех стадиях — при добыче, транспортировке, хранении и переработке нефти и газа. Применяемые ингибиторы делятся на жидкофазные и паровые.

В работе была поставлена цель — изучить классификацию ингибиторов коррозии, применяемых в нефтяной промышленности. Для этого решались следующие задачи:

- исследование типов ингибиторов, часто встречающихся в нефтяной промышленности;
- выявление закономерности подбора ингибитора коррозии в зависимости от состава пластовой воды;
- изучение способа подачи ингибиторов в скважину.

В работе выявлено, что в нефтяной промышленности часто используют ингибиторы комбинированного (смешанного) действия, например комплексный ингибитор гидратобразования и коррозии. Такие ингибиторы уменьшают скорости и катодной, и анодной реакций. К смешанным неорганическим ингибиторам относятся силикаты и полифосфаты. Общая формула силикатов — $x\text{SiO}_2 \cdot \text{Me}_2\text{O}$. Эффективность действия силикатов тем больше, чем ниже pH раствора. Полифосфаты — растворимые в воде комплексные соединения метафосфатов общей формулы $(\text{MePO}_3)_n$.

Исследования нефтяного месторождения показали, что пластовая вода обладает коррозионными свойствами, такими как наличие гидрокарбонатов кальция и магния, что подтвердилось нахождением индекса насыщения Ланжелье. Для оптимальной защиты исследуемого месторождения от коррозии необходимо подобрать ингибитор, который представляет собой раствор имидозалинов с массовой долей не менее 8% в смеси воды, метанола и ароматического растворителя.

Corrosive aggressiveness of oil varies widely. The reason for the aggressiveness of reservoir and produced water is the presence of chlorides, free hydrogen sulfide, and in some cases free carbon dioxide. The danger of corrosion persists at all stages — during the extraction, transportation, storage and processing of oil and gas. Applied inhibitors are divided into liquid phase and vapor phase.

The aim of the work was to study the classification of corrosion inhibitors used in the oil industry. For this purpose the following tasks were solved:

- study of the types of inhibitors commonly used in the oil industry;

Ключевые слова

ингибитор,
нефтяная промышленность,
скважина, пластовая вода,
силикаты, полифосфаты,
месторождение нефти

Key words

inhibitor, oil industry,
well, formation water, silicates,
polyphosphates, oil field

— identification patterns of corrosion inhibitor selection, depending on formation water composition;

— study of the method of supplying inhibitors to the well.

In the work it was revealed that in the oil industry combined action inhibitors are often used, for example, a complex inhibitor of hydrate formation and corrosion. Such inhibitors decrease the rates of both the cathodic and anodic reactions. Mixed inorganic inhibitors include silicates and polyphosphates. The general formula of silicates is $x\text{SiO}_2 \cdot \text{Me}_2\text{O}$. The effectiveness of the action of silicates is greater, the lower the pH of the solution. Polyphosphates are water-soluble complex compounds of metaphosphates of the general formula $(\text{MePO}_3)_n$.

Studies of the oil field showed that the formation water has corrosive properties, such as the presence of calcium and magnesium bicarbonates, which was confirmed by the Langelier saturation index. For optimal protection of the investigated field from corrosion, it is necessary to select an inhibitor, which is a solution of imidosalines with a mass fraction of at least 8 % in a mixture of water, methanol and an aromatic solvent.

Коррозионная агрессивность нефти и газа колеблется в очень широких пределах [1]. Причина агрессивности пластовых и подтоварных вод — присутствие в них хлоридов, свободного сероводорода, а в ряде случаев — свободного углекислого газа [2]. Высокие температура и давление (доходящее до нескольких сотен атмосфер) служат дополнительными факторами, способствующими коррозии. Опасность коррозии сохраняется на всех стадиях — при добыче, транспортировке (в меньшей степени), хранении и переработке нефти и газа.

Применяемые ингибиторы делятся на жидкофазные и парофазные [3–5]. Жидкофазные ингибиторы делятся на ингибиторы для нейтральных, кислых и щелочных сред. В настоящее время для ингибирования часто применяют не индивидуальные вещества, а их смеси, часто являющиеся отходами нефтехимической промышленности. Кроме степени защиты металлов от коррозии к ингибиторам предъявляется ряд требований: низкая температура замерзания, отсутствие отрицательного влияния на деэмульгаторы и бактерициды.

Часто используют ингибиторы комбинированного (смешанного) действия [6], например комплексный ингибитор гидратобразования и коррозии. Такие ингибиторы уменьшают скорости и катодной, и анодной реакций. К смешанным неорганическим ингибиторам относятся силикаты и полифосфаты.

Общая формула силикатов — $x\text{SiO}_2 \cdot \text{Me}_2\text{O}$, где x (модуль) — мольное отношение SiO_2 и окисла щелочного металла. Установлено, что высокой эффективностью отличаются силикаты с модулями 1–3,8. Эффективность действия силикатов тем больше, чем ниже pH

раствора, причем для вод, имеющих кислую реакцию, применяются силикаты с модулем около 2, а для вод с $\text{pH} > 6$ — с модулем 3,3. На рисунке 1 приведена зависимость скорости коррозии углеродистой стали в нейтральных водных растворах от концентрации силикатов.

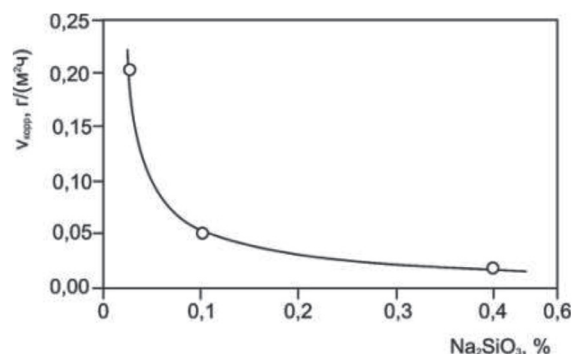


Рисунок 1. Зависимость скорости коррозии стали от концентрации Na_2SiO_3

Присутствие в воде ионов магния и HCO_3^- снижает защитное действие силикатов [7, 8]. Защитная пленка не имеет постоянного состава. Действие силикатов может быть обнаружено только через несколько дней после введения ингибитора в систему.

Полифосфаты — растворимые в воде комплексные соединения метафосфатов общей формулы $(\text{MePO}_3)_n$. Добавка полифосфатов к воде, реакция которой близка к нейтральной, ограничивает образование накипи и тормозит коррозию железа, оцинкованной стали, алюминия, меди, цинка, свинца и латуни. Благодаря низкой цене, нетоксичности и способности защищать уже проржавевшие поверхности полифосфаты нашли широкое применение [2, 9–11].

Эффективное защитное действие полифосфатов достигается при соответствующей кон-

центрации ингибитора, аэрации водного раствора (минимум $1 \text{ дм}^3 \text{ O}_2$ на 1 м^3 воды), наличии в воде ионов Ca_2^+ , Mg_2^+ , Zn_2^+ , Cd_2^+ , при соответствующей кислотности среды ($\text{pH} = 5-7$ при температуре $>100^\circ\text{C}$). Защитное действие полифосфатов состоит в образовании непроницаемой защитной пленки на поверхности металла. Эффективность полифосфатов выше, чем ортофосфатов. Недостаток полифосфатов состоит в том, что их применение в очень больших концентрациях может ускорить коррозию, так как они образуют с ионами металла растворимые комплексные соединения.

Известно, что скважины нефтяных месторождений постепенно обводняются, и содержание воды в извлекаемой нефти может достигать 95 %. Поэтому для дальнейшей защиты от коррозии металлоконструкции важно знать, какое влияние оказывает пластовая жидкость на процесс добычи нефтяной про-

дукции, а также способ подачи самого ингибитора в скважину.

Существует несколько способов подачи ингибиторов. Их подают в скважину, вводят совместно с деэмульсатором в нефть, вводят совместно с бактерицидами в воду, подготовленную для закачки в пласт.

Ингибиторы вводят:

- непрерывно;
- периодически;
- однократно обрабатывают растворами ингибиторов повышенной концентрации;
- с помощью пенных структур;
- с помощью аэрозолей.

Часто эти способы комбинируют.

Зная состав пластовой воды, можно оптимально осуществить подбор вида ингибиторной защиты. В таблице 1 представлен химический состав пластовой воды месторождения.

Таблица 1. Химический состав пластовой воды месторождения

| ρ , г/см ³ | pH | Ca_2^+ , мг/л | Mg_2^+ , мг/л | Жесткость, мг/л | HCO_3^- , мг/л | Cl^- , мг/л | Fe_2^+ , мг/л | SO_4^{2-} , мг/л |
|----------------------------|-----|------------------------|------------------------|-----------------|-------------------------|----------------------|------------------------|---------------------------|
| 1,01 | 7,4 | 220 | 28 | 13 | 829 | 6873 | 0,41 | 6,5 |

В ходе исследований было установлено, что пластовая вода исследуемого месторождения обладает коррозионными свойствами, такими как наличием гидрокарбонатов кальция и магния. Для подтверждения наличия данных химических веществ в составе пластовой воды был найден индекс насыщения Ланжелье, который подтвердил ее агрессивность. Для оптимальной защиты исследуемого месторождения от коррозии необходимо подобрать ингибитор. В результате дальнейших исследований выявлено, что в качестве ингибитора может быть использован раствор имидозалинов с массовой долей не менее 8 % в смеси воды, метанола и ароматического растворителя. При этом эффективная концентрация составит 25–60 г/т, а защитный эффект — 85–95 %.

Выводы

В работе выявлено, что в нефтяной промышленности часто используют ингибиторы комбинированного (смешанного) действия, например комплексный ингибитор гидратообразования и коррозии. Такие ингибиторы уменьшают скорости и катодной, и анодной реакций.

Исследования нефтяного месторождения показали, что пластовая вода обладает коррозионными свойствами, такими как наличие гидрокарбонатов кальция и магния, что подтвердилось нахождением индекса насыщения Ланжелье.

Для оптимальной защиты исследуемого месторождения от коррозии необходимо подобрать ингибитор, который представляет собой раствор имидозалинов с массовой долей не менее 8 % в смеси воды, метанола и ароматического растворителя.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Кудакбаев С.М., Аминев Ф.М., Файзуллин С.М., Аскарлов Р.М. Диагностика и ремонт магистральных газопроводов // Газовая промышленность. 2004. № 5. С. 7–9.
2. Гареев А.Г., Ризванов Р.Г., Насибуллина О.А. Коррозия и защита металлов в нефтегазовой отрасли. Уфа: Изд-во Гилем НИК «Башкирская энциклопедия», 2016. 352 с.

3. Гареев А.Г., Насибуллина О.А. Изучение агрессивности пластовой воды с помощью индекса насыщения // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. 2017. Вып. 3 (109). С. 89–96. DOI: 10.17122/ntj-oil-2017-3-89-96.

4. Насибуллина О.А., Гареев А.Г. Коррозионные испытания ингибиторов коррозии в условиях низкой обводненности // Образование и наука в современных условиях: матер. Внутривуз. науч.-практ. конф. Стерлитамак: Полиграфия, 2016. С. 287–288.

5. Гареев А.Г., Насибуллина О.А., Ризванов Р.Г. Исследование водородного охрупчивания металла, приводящего к разрушению металлоконструкций // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. 2017. Вып. 1 (107). С. 107–115. DOI: 10.17122/ntj-oil-2017-1-107-115.

6. Фаритов А.Т., Рождественский Ю.Г., Ямщикова С.А., Минниханова Э.Р., Тюсенков А.С. Совершенствование метода линейного поляризационного сопротивления для испытаний ингибиторов коррозии стали // Металлы. М.: ООО НПП «ЭЛИЗ», 2016. № 6. С. 36–43.

7. Тюсенков А.С., Черепашкин С.Е. Ингибитор солеотложения для котловых систем // Журнал прикладной химии. 2014. Т. 87. Вып. 9. С. 1244–1249.

8. Черепашкин С.Е. Некоторые факторы, влияющие на эффективность применения ингибиторов коррозии // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. 2017. Вып. 3 (109). С. 165–172. DOI: 10.17122/ntj-oil-2017-3-165-172.

9. Гареев А.Г. Основы коррозии металлов. Уфа: Изд-во УГНТУ, 2011. 256 с.

10. Четверткова О.В., Ризванов Р.Г. Влияние конструктивных зазоров на интенсивность теплообмена и гидравлическое сопротивление кожухотрубчатого теплообменного аппарата // Нефтегазовое дело. 2012. Т. 10. № 3. С. 109–112.

11. Фаритов А.Т., Рождественский Ю.Г., Ямщикова С.А., Минниханова Э.Р., Тюсенков А.С. Совершенствование метода линейного поляризационного сопротивления для испытаний ингибиторов коррозии стали // Металлы. 2016. № 6. С. 36–43.

REFERENCES

1. Kudakaev S.M., Aminev F.M., Faizullin S.M., Askarov R.M. Diagnostika i remont magistral'nykh gazoprovodov [Diagnostics and Repair of Gas Pipelines]. *Gazovaya promyshlennost' — Gas Industry*, 2004, No. 5, pp. 7–9. [in Russian].

2. Gareev A.G., Rizvanov R.G., Nasibullina O.A. *Korroziya i zashchita metallov v neftegazovoi otrasli* [Corrosion and Metals Protection in the Oil and Gas Industry]. Ufa, Gilem NIK «Bashkirskaya entsiklopediya» Publ., 2016. 352 p. [in Russian].

3. Gareev A.G., Nasibullina O.A. Izuchenie agressivnosti plastovoi vody s pomoshch'yu indeksa насыshcheniya [Study of Formation Water Activity Based on The Saturation Index]. *Problemy sbora, podgotovki i transporta nefii i nefteproduktov — Problems of Gathering, Treatment and Transportation of Oil and Oil Products*, 2017, Issue 3 (109), pp. 89–96. DOI: 10.17122/ntj-oil-2017-3-89-96. [in Russian].

4. Nasibullina O.A., Gareev A.G. Korroziionnye ispytaniya ingibitorov korrozii v usloviyakh nizkoi obvodnennosti [Corrosion Testing of Corrosion Inhibitors in Low Water Cut Conditions]. *Materialy Vnutrivuzovskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii «Obrazovanie i nauka v sovremennykh usloviyakh»* [Materials of the Inter-University Scientific-Practical Conference «Education and Science in Modern Conditions»]. Sterlitamak, Poligrafiya Publ., 2016, pp. 287–288. [in Russian].

5. Gareev A.G., Nasibullina O.A., Rizvanov R.G. Issledovanie vodorodnogo okhrupchivaniya metalla, privodyashchego k razrusheniyu metallokonstruktssii [The Study of Hydrogen Embrittlement of The Metal Leading to The Destruction of Metalwork]. *Problemy sbora, podgotovki i transporta nefii i nefteproduktov — Problems of Gathering, Treatment and Transportation of Oil and Oil Products*, 2017, Issue 1 (107), pp. 107–115. DOI: 10.17122/ntj-oil-2017-1-107-115. [in Russian].

6. Faritov A.T., Rozhdestvenskiy Yu.G., Yamshchikova S.A., Minnikhanova E.R., Tyusenkov A.S. Sovershenstvovaniye metoda lineynogo polarizatsionnogo soprotivleniya dlya ispytaniy ingibitorov korrozii stali [Improvement of The Linear Polarization Resistance Method for Testing Steel Corrosion Inhibitors]. *Metally — Russian Metallurgy*, 2016, No. 11, pp. 36–43. [in Russian].

7. Tyusenkov A.S., Cherepashkin S.E. Ingibitor soletozheniya dlya kotlovnykh sistem [Scale Inhibitor for Boiler Water Systems]. *Zhurnal prikladnoy khimii — Russian Journal of Applied Chemistry*, 2014, Vol. 87, Issue 9, pp. 1244–1249. [in Russian].

8. Cherepashkin S.E. Nekotorye faktory, vliyayushchie na effektivnost' primeneniya ingibitorov korrozii [Factors Influencing on Corrosion Inhibitors Efficiency]. *Problemy sbora, podgotovki i transporta nefii i nefteproduktov — Problems of Gathering, Treatment and Transportation of Oil and Oil Products*, 2017. Issue 3, (109), pp. 165–172. DOI: 10.17122/ntj-oil-2017-3-165-172. [in Russian].

9. Gareev A.G. *Osnovy korrozii metallov* [Fundamentals of the Metal Corrosion]. Ufa, UGNTU Publ., 2011, 256 p. [in Russian].

10. Chetvertkova O.V., Rizvanov R.G. Vliyanie konstruktivnykh zazorov na intensivnost' teploobmena i gidravlichesкое soprotivlenie kozhukhotrubchatogo teploobmennogo apparata [Influence of Constructive Gaps on Heat Transfer Rate and Hydraulic Resistance of Shell-and-Tube Heat Exchanger]. *Neftegazovoe delo — Petroleum Engineering*, 2012. Vol. 10, No. 3, pp. 109–112 [in Russian].

11. Faritov A.T., Rozhdestvenskiy Yu.G., Yamshchikova S.A., Minnikhanova E.R., Tyusenkov A.S. Sovershenstvovaniye metoda lineynogo polarizatsionnogo soprotivleniya dlya ispytaniy ingibitorov korrozii stali [Improvement of The Linear Polarization Resistance Method for Testing Steel Corrosion Inhibitors]. *Metally — Russian Metallurgy*, 2016, No. 11, pp. 36–43. [in Russian].

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРЕ

ABOUT THE AUTHOR

Насибуллина Оксана Алексеевна, канд. техн. наук, доцент кафедры «Технология нефтяного аппаратостроения», УГНТУ, г. Уфа, Российская Федерация

Oksana A. Nasibullina, Candidate of Technical Sciences, Assistant Professor of Oil Processing Equipment Technology Department, USPTU, Ufa, Russian Federation

e-mail: ksu33@bk.ru