

**ИНГИБИТОР КОРРОЗИИ НА ОСНОВЕ
АЗОТ-ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ****CORROSIVE INHIBITOR BASED ON NITROGEN –PHOSPHOROUS CONTENT
COMPOUNDS**

Надежная работа технологического оборудования в агрессивных условиях может быть обеспечена путем применения ингибиторов коррозии. В данной работе рассмотрен способ получения ингибитора коррозии на основе синтеза триэтанолamina и ортофосфорной кислоты. Разработанный нами ингибитор коррозии представляет собой смесь ортофосфорной кислоты, воды и третичного амина. Полученный продукт состоит из 0,1% раствора триэтанолamina, 85% раствора ортофосфорной кислоты и воды, взятых в мольном соотношении 1 : 0,5 : 10 соответственно.

Для исследования защитных свойств синтезированного ингибитора коррозии его смешали со стандартным буровым раствором в количестве 0,01-0,02 % масс. Скорость коррозии определяли прибором «Монитор-2М». Замеры проводили в течение 25 часов. Данные о скорости коррозии фиксировались и обрабатывались при помощи специального программного комплекса CEAMP. Исследованиями установлено, что синтезированный новый ингибитор на основе азот-, фосфорсодержащих соединений не уступает существующим аналогам и обеспечивает в условиях сероводородной и углекислотной коррозии стали высокую степень защиты ($Z = 53,0-80,9\%$) при малых дозировках - 0,6 мл ингибитора на 1000 мл среды.

Подобраны оптимальные условия синтеза ингибиторов коррозии на основе азот- фосфорсодержащих соединений (температура, соотношение реагентов, время реакции), изучена структура, качественный и количественный состав.

Разработана рецептура и технология приготовления буровых растворов, учитывающие геологические факторы и особенности скважин месторождения.

Safe service of the technological equipment under the corrosive conditions may be provided by means of the corrosion inhibitors used. Developed by us corrosive inhibitor is a compound of ortho –phosphoric acid , water and triacid amine. Method of receiving corrosive inhibitors based on the triethanolamine and ortho – phosphoric acid synthesis was considered in this work .Received product consists of 0.1% of the triethanolamine solution, 85% of the ortho – phosphoric acid solution and water , taken in the molar ratio of 1: 0.5 : 10 , respectively.

For researching protective properties of the synthesized corrosive inhibitor it was mixed with a standard drilling mud in a quantity of 0,01- 0,02 of mass. Rate of corrosion was determined with the help of “Monikor – 2M “ device .The measures were conducted within 25 hours. Data of the corrosion rate were treated and stated with the help of a special program complex CEAMP. It has been established , that the synthesized new inhibitor based on the nitrogen – phosphor content compounds doesn't yield to the existing analogues , ensures high protective results under the nitrogen sulphide and hydroacid corrosion conditions ($Z = 53.0 – 80.9\%$) at little proportions 0.6 ml of inhibitor on 1000 ml of medium .

The optimum conditions of the corrosive inhibitor synthesis based on the nitrogen - phosphoric content compounds (temperature, reagents ratio , time of reaction)were selected , structure, qualitative and quantitative composition were studied .

Drilling mud composition and it's preparation technology , taking into account geological factors and well features were developed .

**Исламутдинова А. А., Хайдарова Г. Р.,
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**

**A. A. Islamutdinova, G. R. Haydarova,
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, раствор, технологическое оборудование, кислота, буровой раствор, рецептура, скважина.

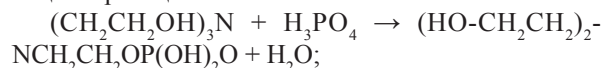
Key words: corrosion, inhibitor, mud, technological equipment, acid, drilling mud, drilling mud composition.

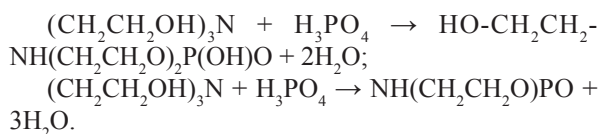
Коррозионное разрушение нефтепромыслового оборудования определяется физико-химическими свойствами водного и углеводородного компонентов системы, их составом, количественным соотношением, наличием растворенных газов (сероводорода, углекислого газа, кислорода и т.д.).

Опыт борьбы с коррозией свидетельствует о том, что надежная работа технологического оборудования может быть обеспечена путем применения ингибиторов [1-4].

Разработанный нами ингибитор коррозии представляет собой смесь ортофосфорной кислоты, воды и третичного амина. Нами был получен продукт, состоящий из 0,1% раствора триэтанолamina, 85% раствора ортофосфорной кислоты и воды, взятых в мольном соотношении 1 : 0,5 : 10 соответственно. Полученный раствор тщательно перемешивали при комнатной температуре и атмосферном давлении в течение 3-х часов. Об окончании реакции можно убедиться визуально по признакам образования третичного амина, а также титрометрическим методом.

Синтез ингибитора коррозии на основе триэтанолamina и ортофосфорной кислоты протекает следующими реакциями:





Химизм данного взаимодействия и строение продуктов реакции были доказаны с помощью проведения ЯМР¹-спектроскопии на спектрометре «Bruker Avance 400», с рабочей частотой 400 МГц, внутрен-

ний стандарт тетраметилсилан (ТМС). Спектр снят в дейтеро-ацетоне (Д-Ас), химические сдвиги измерены в δ-шкале и даны в м.д. (миллионных долях), а константа спин-спинового взаимодействия (КССВ) в Гц (рисунок 1).

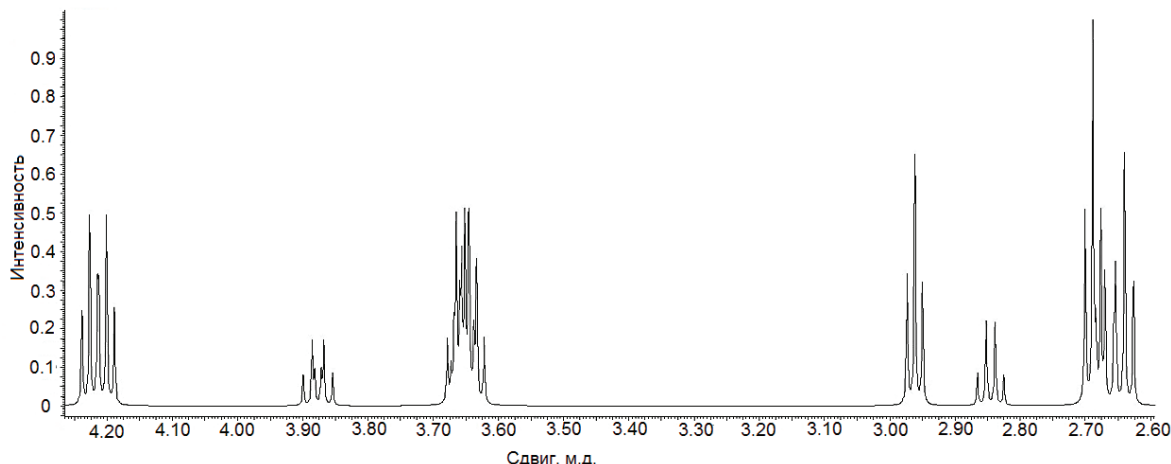


Рисунок 1. ЯМР¹-спектр ингибитора

Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 2.64 т. (2H, 2CH₂), 2.67 т. (2H, CH₂), 2.69 т. (2H, 3CH₂), 2.85 к. (2H, CH₂), 2.96 т. (2H, 2CH₂), 3.64 дт. (2H, 2CH₂), 3.65 к. (2H, CH₂), 3.66 к. (2H, 2CH₂), 3.88 тд. (2H, CH₂), 4.21 дт. (2H, 3CH₂).

Синтезированный ингибитор смешали со стандартным буровым раствором рецептуры 3, согласно технологическому регламенту ОАО «Сургутнефтегаз» в общепринятом соотношении [5].

Состав рецептуры 3 плотностью 1080-1160 кг/м³ представлен в таблице 1.

Таблица 1. Состав бурового раствора рецептуры 3

Наименование компонентов	Состав	
	% масс.	кг/м ³
Полиакрилат натрия	0,2-0,25	2,0-2,5
Полиакриламид	0,1	1,0
Ксантановый биополимер	0,15-0,2	1,5-2,0
Смазочная добавка	0,25-0,3	2,5-3,0
Графит	0,25-0,3	2,5-3,0
Диспергированный шлам активной глины	8,0-14,0	80-140
Ингибитор коррозии	0,01-0,02	0,1-0,2
Вода	остальное	

Для исследования защитных свойств ингибитора коррозии использовали электрохимический метод на измерителе скорости коррозии «Монитор-2М».

Циркуляционную ячейку через боковой отвод заполнили ИПВ. В ячейку, заполненную ИПВ, установили электрод с преобразователем, подключенным к индикатору скорости коррозии «Монитор-2М», включали мешалку для создания циркуляции среды и добавляли ингибитор в концентрациях 0,2 мл, 0,4 мл, 0,6 и 0,8 мл на 1000 мл среды. Для испытаний использовали электроды цилиндрической формы длиной 25 мм и диаметром 6 мм, изготовленные из стали Ст3. Замеры проводили в течение 25 часов. Рабочую поверхность электродов зачищали и перед экспериментом обезжиривали ацетоном. Данные о скорости коррозии фиксировались и обрабатывались с помощью электронной компьютерной программы monopog.exe.

График, полученный в ходе проведения скоростной коррозии (рисунок 2) был обработан при помощи специального программного комплекса SEAMP, анализирующего опытные данные и позволяющего рассчитывать основные показатели эффективности ингибитора.

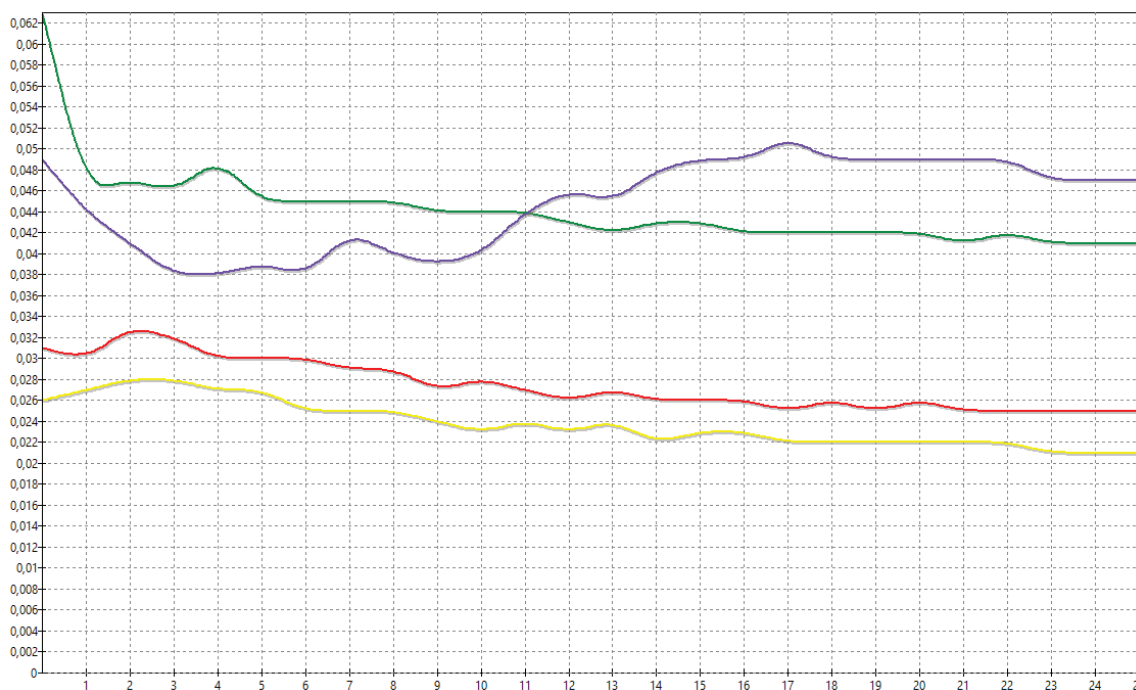


Рисунок 2. Скорость коррозии (мм/год) при использовании ингибитора концентрации 0,2 мл/л, 0,4 мл/л, 0,6 мл/л, 0,8 мл/л (сверху вниз)

Результаты лабораторных исследований сведены в таблицу 2.

Данные таблицы показывают, что синтезированное азот-, фосфорсодержащее соединение эффективно защищает оборудование от сероводородной коррозии и не уступает существующим аналогам.

Уже при небольших концентрациях продукт стал проявлять ингибирующие свойства. Оптимальной с экономической и технологической точки зрения является концентрация 0,6 мл ингибитора, взятых на 1000 мл среды.

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 1 час)
1	0,2	0,050	0,045	53,3	2,140	$y = 0,0004x + 0,0396$
2	0,4	0,041	0,037	61,7	2,610	$y = 0,02/x + 0,0413$
3	0,6	0,024	0,022	77,8	4,502	$y = -0,0003x + 0,0314$
4	0,8	0,020	0,018	80,9	5,242	$y = -0,0003x + 0,0275$

Для установления характера локализации молекул ингибиторов коррозии на поверхности стали нами был использован метод электронной микроскопии с помощью растрового сканирующего электронного микроскопа фирмы PHILIPS модель «XL-30» (рисунок 3).

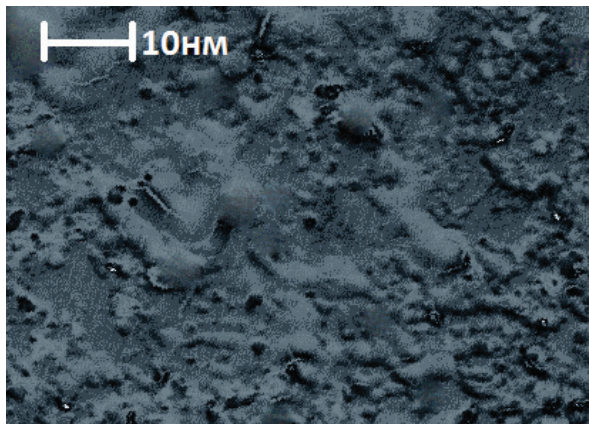


Рисунок 3. Защитная плёнка ингибитора на основе триэтаноламина и ортофосфорной кислоты на поверхности металла под микроскопом

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 растворённого кислорода и прочих окислителей. Полученный монослой ингибитора был изучен с помощью электронного микроскопа.

В работе рассчитан экономический эффект ингибиторной защиты. Эффективность применения ингибиторов определяется соотношением ущерба от коррозии оборудования в неингибированных и ингибированных средах.

В стоимостном выражении ущерб от коррозии можно представить в виде суммы затрат, связанных

с коррозией и косвенных потерь от коррозии, и составляет около 5 млн руб., применение ингибиторной защиты позволит снизить ущерб от коррозии на 78%, что является экономически целесообразным.

Выводы

На основании вышеизложенного, можно сделать следующие выводы.

Синтезирован новый ингибитор на основе азот-, фосфор- содержащих соединений, обеспечивающий в условиях сероводородной и углекислотной коррозии стали высокую степень защиты, составляющую при малых дозировках ($Z = 53,0-80,9\%$).

Подобраны оптимальные условия синтеза ингибиторов коррозии на основе азот- фосфорсодержащих соединений (температура, соотношение реагентов, время реакции), изучена структура, качественный и количественный состав.

Разработана рецептура и технология приготовления буровых растворов, учитывающих геологические факторы и особенности скважин месторождения.

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.

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

3 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.

4 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.

5 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 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].

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

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

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

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

Yu.С. 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, Филиал УГНТУ, г. Стерлитамак, Российская Федерация

A.N. Ivanov, student of BTS-12-31 Group, USPTU, Branch Sterlitamak, the Russian Federation

e-mail: sanekclubstr@mail.ru