

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ ДЛЯ СОЛЯНОКИСЛОТНОЙ ОБРАБОТКИ СКВАЖИН

¹Х.Н Рахимов, ¹Х.С.Хидиров, ²Д.Д. Билалова, ²С.Х. Иноғомхўжаева, ¹Х.И. Кадиров

¹Ташкентский государственный технический университет, г. Ташкент

²Ташкентский химико-технологический институт, г. Ташкент

ARTICLE INFO.

Keywords:

croton fraction, methenamine, thiourea, corrosion inhibitors, hydrogen sulfide, degree of protection

ABSTRACT

In order to obtain high-temperature corrosion inhibitors, compositions were prepared based on "Sumono-extra", a condensation product of the croton fraction with ammonia in methanol and methenamine, thiourea with copper salts. The inhibitory properties of the inhibitor during steel corrosion in hydrogen sulfide-carbon dioxide environments of various compositions were studied using gravimetric testing. the influence of temperature on the corrosion rate and the protective effect of the inhibitor.

<http://www.gospodarkainnowacje.pl/> © 2024 LWAB.

Природный газ, газоконденсат и нефть в своем составе содержат весьма агрессивные в коррозионном отношении компоненты, такие как сероводород, двуокись углерода, вода, минеральные соли и др.

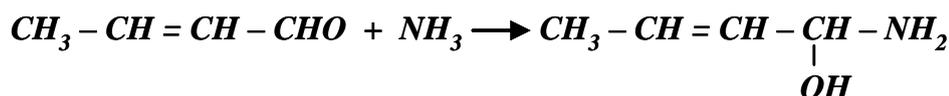
В настоящее время с целью увеличения отдачи нефти и газа для солянокислотной обработки скважин используют ингибиторы коррозии, такие как, И-1А, В-2, В-3 и др. Вышеуказанные ингибиторы теряют свою защитную способность при температуре выше 70 °С, при этом известно, что в нижних частях скважины температура достигается 120 - 130 °С. В связи с этим весьма актуальным является разработка новых высокотемпературных ингибиторов на базе местного сырья и вторичных материалов [1-4].

С целью разработки новых высокотемпературных ингибиторов коррозии получены композиции на основе уротропина.

В АО «Навоиазот» при производстве ацетальдегида гидратацией ацетилен в качестве побочных продуктов образуется «кротоновая фракция». Основными компонентами входящими в состав кротоновой фракции являются, масс %: кротоновый альдегид - 57,4 - 66,95; паральдегид - 13,45 - 29,87; ацетон - 0,63 - 10,56 и вода [5,6].

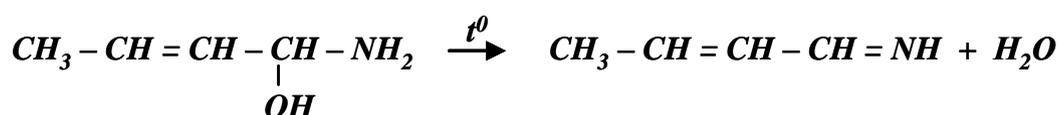
В школе проф. Д. Юсупова был получен ингибитор коррозии Sumono-extra, конденсацией кротоновой фракции с аммиаком при температуре 20-50 °С в среде растворителя - метанола.

Как известно, при реакции конденсации кротоновой фракции с аммиаком, кротоновый альдегид присоединяет аммиак с образованием ненасыщенного аминспирта по схеме:



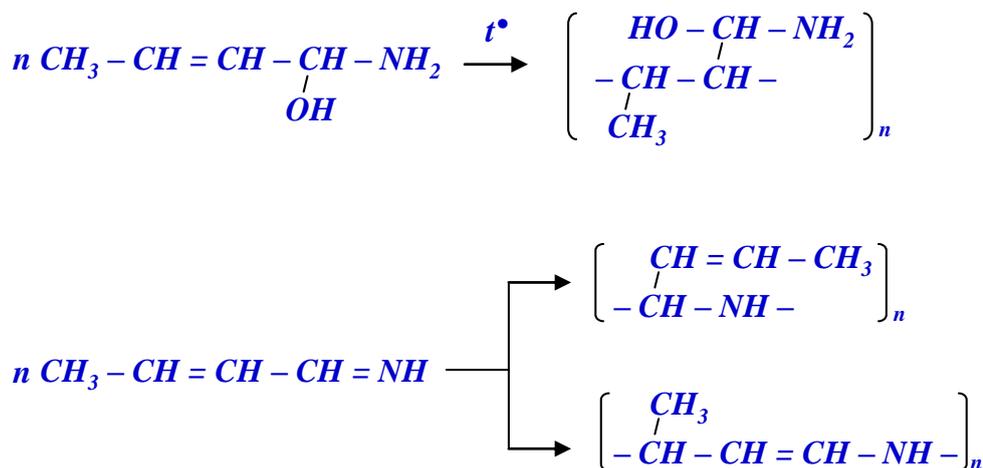
Реакция идёт с выделением тепла. Рассчитана теплота образования аминокротонола [190], которая составляет 41,97 ккал/моль (175,4 кДж/моль).

При нагревании продукт конденсации кротонового альдегида с аммиаком до температуры 100-120 °С, теряет воду и образует ненасыщенный имин по схеме:



Расчётным методом установлено, что образование ненасыщенного ими́на протекает с поглощением тепла в количестве 35,47 ккал/моль (182,26 кДж/моль).

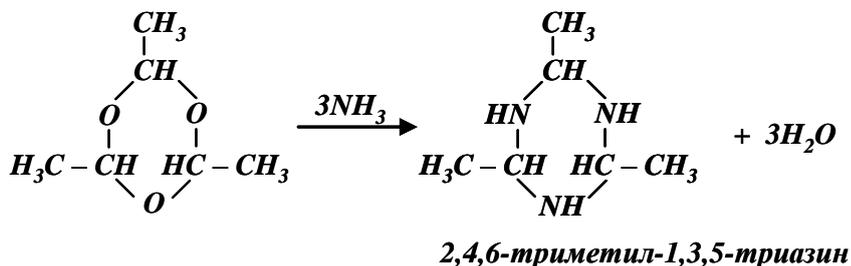
Установлено, что аминокротонол и кротонолимин могут полимеризоваться с образованием олигомеров по схеме:



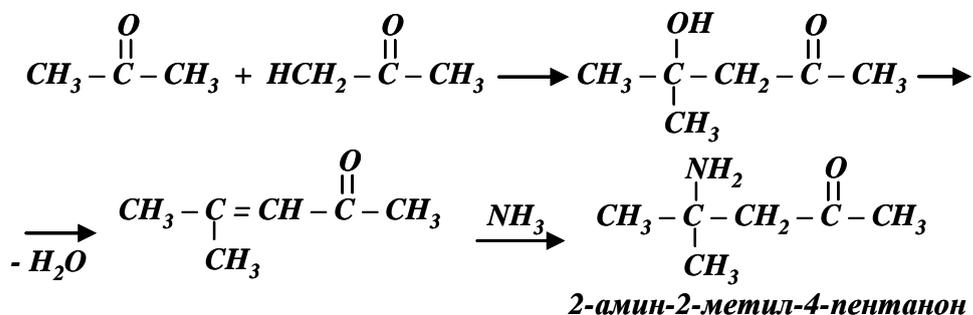
Протекание обеих реакций доказано снятием ИК-спектра. На ИК-спектрах (таблетки с KBr) смол были обнаружены интенсивные полосы поглощения – NH₂- группы (1640-1560 см⁻¹), – OH-группы (3400-3200 см⁻¹), NH-группы (1490-1580 см⁻¹), –C=C- (3100-3000 см⁻¹). Наличие на ИК-спектрах интенсивных полос поглощений в областях 750-650 см⁻¹ и 1540-2890 см⁻¹, характерных для –CH- группы образованных продуктов.

Эксперименты показали, что образование ненасыщенных ими́нов протекает легче, чем продукта алканоламинов. Если для окончательного образования соединения алканоламинов требуется - 4 суток, то для получения продуктов алканолиминов необходимо всего 2 - 3 суток. Это, как нам кажется, связано с тем, что в соединении ненасыщенных ими́нов имеются сопряжённые двойные связи, которые легко разрываются, как в случае 1,3-диенов.

Установлено, что продукты состава кротоновой фракции тоже вступают в реакцию конденсации с аммиаком: например, ацетальдегид и параальдегид вступают в реакцию с аммиаком по схеме:



Известно, что в слабощелочных средах альдегиды и кетоны вступают в реакцию альдольной и кротоновой конденсации. Роль катализатора в случае конденсации ацетона выполняет аммиак, который способствует реакции образования диацетонового спирта и окиси мезитила из ацетона по схеме:



Структура альдимина, 2,4,6-триметил-1,3,5-триазина и 2-гидрокси-2-метил-4-пентанона имеют в молекуле несколько функциональных групп и атомы с испарёнными электронами, которые хорошо адсорбируются на поверхности металла с образованием защитных покрытий.

При использовании в качестве растворителя метанола получается стабильный по составу и свойствам ингибитор коррозии [7,8]. При этом свойства полученного ингибитора значительно улучшаются. Существенно снижается температура замерзания. Ингибитор хорошо растворяется в воде, на при этом плохо растворим в углеводороде и в газоконденсате, что и является основным недостатком данного продукта. Sumono-extra был испытан в качестве ингибитора коррозии в сероводородной, углекислотной среде и среде нефть, содержащей солевой раствор, насыщенный сероводородом.

Результаты ингибирующего действия пробы «Sumono-extra» на металлической пластинке Ст.20 при насыщении в течение 15 минут, температура комнатная, концентрация добавки 40 мл/л, приведены в табл.1.

Таблица 1

Ингибирующего действия «Sumono-extra» на пластинке Ст.20

Условия опыта	Средний потенциал массы, г	Скорость коррозии, г/м ² ·час	Степень защиты %
Контроль соевым раствором, содержащий газоконденсат, воду 1:2,	0,00306	0,003952	

сероводород 2,5-3,0 г/л	0,00030	0,003650	90,7
Контроль соевым раствором, содержащий H ₂ S+70 мл нефти	0,01510 0,00215	0,19600 0,02791	85,8
Контроль соевым раствором, содержащий сероводород	0,00140 0,00015	0,01298 0,00128	90,1

Как видно из данных таблицы «Sumono-extra» эффективно защищает сталь от коррозии в различных агрессивных средах.

С целью получения высокотемпературных ингибиторов «Sumono-extra» была модифицирована - уротропином, тиомочевинной и солями меди (сульфат, хлорид меди) в соотношении «Sumono-extra» ÷ уротропин: тиомочевина: сульфат меди = 1 ÷ 0,5: 0,45: 0,05 вес частей. Полученный ингибитор нами был условно назван «Sumono-extra-TC». «Sumono-extra-TC» был испытан в качестве ингибитора коррозии в солянокислотной среде при интервале температур 20 -120 °С (табл.2).

Таблица 2

Влияние температуры на скорость коррозии и защитное действие ингибитора при коррозии стали Ст.20 в рН=3 соляной кислоте.

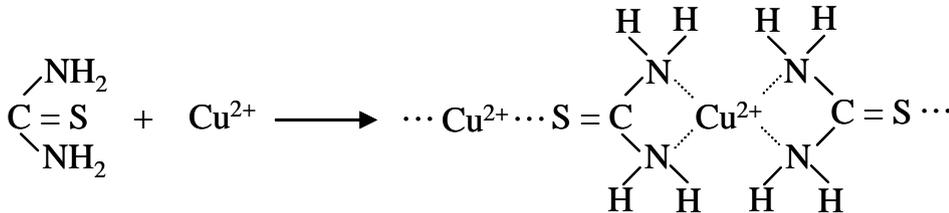
Концентрация ингибитора 0,5 масс %.

Раствор соляной кислоты	Скорость коррозии, г/м ² ·час	Степень защиты, %
Температура 25 °С, продолжительность 24 часа		
Контроль	4,5	-
С ингибитором	0,92	75,5
Температура 40 °С, продолжительность 4 часа		
Контроль	46,2	-
С ингибитором	0,5	99,0
Температура 60 °С, продолжительность 4 часа		
Контроль	131,0	-
С ингибитором	2,0	98,0
Температура 80 °С, продолжительность 1 часа		
Контроль	10,20	-
С ингибитором		99,5
Температура 100 °С, продолжительность 1 часа		
Контроль	1320	-
С ингибитором	6,2	99,4
Температура 120 °С, продолжительность 1 часа		
Контроль	1460	-

С ингибитором	8,0	98,8
---------------	-----	------

Как видно из данных таблиц композиция «Sumono-extra-ТС», эффективно защищает сталь от коррозии в соляной кислоте. Его защитный эффект достигает до 99,5 %.

При этом, высокая степень защиты ингибитора «Sumono-extra-ТС», объясняется тем, образовавшаяся между тиомочевинной и ионами меди хелатные комплексы,



которые свою очередь способствуют образованию прочных пленок на поверхности металла.

Кроме этого, в композиции состоящая из «SUMONO-экстра», уротропина, тиомочевинной и соли меди наблюдается эффект синергизма, что повышает термическую устойчивость ингибитора, комплекс тормозит катодный процесс, уротропин - анодный. Сочетание катодного и анодного ингибитора объясняет высокую эффективность смеси.

Таким образом, разработан состав состоящая из «Sumono-extra» ÷ уротропин: тиомочевина: сульфат меди = 1 ÷ 0,5: 0,45: 0,05. Данная композиция испытана в качестве ингибитора в среде соляной кислоты с массовой долей 21,0 %. Ее защитный эффект составляет при количестве добавки 0,8 - 1,0 % масс 95,0-98,0 %. Таким образом, нами разработаны новые высокоэффективные ингибиторы коррозии для нефтегазодобывающей промышленности.

Литература

1. А.А. Гоник. Предотвращение коррозионных отложений сульфида железа в погружных электронасосах нефтяных скважин. Защита металлов. - 2002. - Т. 38. - № 2. - С. 212-219.
2. Р.А. Уорф, А.Б. Киченко. Оценка коррозионной активности сред Салымских нефтяных месторождений с точки зрения возможности вызывать сульфидное растрескивание промысловых трубопроводов и оборудования. Практика противокоррозионной защиты. - 2012. - № 1 (63). - С. 42-49.
3. Р.К. Вагапов. Выбор ингибиторов для антикоррозионной защиты стального оборудования на нефтепромыслах. Коррозия: материалы, защита. - 2007. - № 1. - С. 9-13.
4. С.Б. Киченко. Методы обработки скважин ингибиторами коррозии и их особенности. Практика противокоррозионной защиты. - 2012. - № 2 (64). - С. 26-37.
5. Пат. IAP 4551 (РУз). Способ получения ингибитора коррозии. Д. Юсупов, Х.Ш. Ширинов, А.Н. Денисов и др. Б.И., 1997, №3.
6. Пат. IAP 02926 (РУз). Способ получения ингибитора коррозии. Н.Р. Юсупбеков, Н.Х. Вагапов, Х.Ш. Ширинов и др. Б.И., 2005, №6.
7. Н.Р. Юсупбеков, Д. Юсупов, В.А. Уваров. Перспективы производства и потребления ингибиторов аномальных явлений //Узбекский журнал нефти и газа, 2004, №3, С. 43-44.
8. Д.Н. Юсупбеков, Х.И. Кадилов, А.Н. Денисов и др. Разработка и исследование свойства новых ингибиторов коррозии. Узбекский журнал нефти и газа, 2001, №3, С. 38-40.