DOI 10.25689/NP.2018.4.186-195
УДК 620.197.3

РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИОННЫХ ИНГИБИТОРОВ КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ

Набиев М.С., Мингазова Л.Р., Мингазов Р.Р., Башкирцева Н.Ю.
Казанский национальный исследовательский технологический университет

FORMULATION OF ACID CORROSION INHIBITORS

Nabiev M.S., Mingazova L.R., Mingazov R.R., Bashkirtseva N.Yu.
Kazan National Research Technical University

E-mail: aminkhon.260595@yandex.ru

Аннотация. Кислотные обработки призабойной зоны пласта (ПЗП) основаны на способности кислоты, растворять нефтесодержащие карбонатные породы. Такой метод обработки карбонатного материала позволяет увеличить или восстановить проницаемости пород в призабойной зоны скважины. Путем удаления загрязняющих материалов, которые при бурении или эксплуатации скважин внедряются в пласт, и за счет расширения суженых участков поровых каналов достигается увеличение проницаемости. От загрязненности призабойной зоны пласта и от пластового давления зависит степень увеличения дебита скважин. Эффективность применения такой обработки, как правило, продолжается несколько месяцев.

Использование соляной кислоты при обработке призабойной зоны пласта приводит к значительной коррозии металлов и водородному и хлоридному растрескиванию под напряжением насосно-компрессорных труб. В настоящей работе рассмотрены способы получения ингибиторов кислотной коррозии и исследована ингибирующая защита полученных композиций.

В качестве основы в композициях были использованы катионные поверхностно - активные вещества: аликилтриметиламмоный хлорид (АТМАХ) и алкилдиметилбензиламмоний хлорид (АДМБАХ). Гексаметилентетрамин (ГМТА) и йодистый калий использовались в качестве модифицирующих добавок для композиционных ингибиторов коррозии.

Для композиционного состава с применением йодистого калия максимальный ингибирующей эффект составил 95,4%, а в случае применения гексаметилентетрамина

при соотношении АДМБАХ:ГМТА 1:1 – 89,7%. В качестве ингибитора сравнения в работе был использован ингибитор кислотной коррозии ВНПП-2В, у которого максимальная ингибирующая эффективность при 93 ^{o}C составляет 94%.

Ключевые слова: *скважина, кислотная обработка, коррозия, ингибитор коррозии, поверхностно-активные вещества*

Abstract. Matrix acidizing technology is based on the acid ability to dissolve oil-bearing carbonate rocks. This method provides increase or restoration of rock permeability in the near-wellbore area. Permeability is increased through removal of skin damage caused by plugging of pores during drilling and production operations. Acid treatments result in enlargement of constricted pore channels, thus providing improved permeability. Degree of production enhancement depends on the wellbore damage and reservoir pressure. Operational benefit is usually observed for several months after treatment.

Use of hydrochloric acid during acidizing results in significant metal corrosion and hydrogen-induced and chloride-induced delayed cracking of tubing strings. This paper discusses formulation of acid corrosion inhibitors and studies the inhibiting properties of these mixtures.

Surfactants were used as the base of the inhibiting systems, including alkyltrimethylammonium chloride and alkyldimethylbenzylammonium chloride. Hexamethyleneamine and potassium iodide were used as modifying agents in corrosion inhibitors.

Maximum inhibiting effect is 95.4% when using potassium iodide and 89.7% when using hexamethyleneamine. VNPP-2V was used as a model inhibitor having maximum inhibiting effect of 94% at 93^{o}C.

Key words: *well, acidizing, corrosion, corrosion inhibitor, surfactants*

Введение

Кислотная обработка скважин, является одним из двух методов вмешательства, используемых для восстановления потока нефти или газа в скважинах. Другой метод это гидравлический или кислотный разрыв пласта, который создает трещины, позволяющие относительно удаленным скоплениям нефти и газа поступать в скважину [1]. Выбор ГРП или кислотной обработки для стимулирования добычи зависит от множества факторов, которые включают геологию пласта, историю добычи и цели вмешательства [2].

Методы вмешательства, такие как кислотная обработка матрицы, играют важную роль, так как они позволяют получить дополнительную нефть из скважины [3]. На сегодняшний день, задача специалистов по кислотной обработке состоит в разработке новых составов и методов проведения обработки, особенно, высокотемпературных скважин. Использование традиционных кислот, таких как HCl и HF, при более высоких температурах- выше 93°C [200°F] приводит к слишком быстрой скорости реакции и скорости коррозии [4].

В результате коррозии, трубопроводы быстро становятся непригодными и это сильно влияет на экономический эффект применения кислотных обработок. Для решения данной проблемы, в раствор соляной кислоты добавляют ингибиторы коррозии [5].

Ингибиторы коррозии, добавляемые в соляно-кислотные составы, должны снижать скорость коррозии в 25-100 раз при высоких концентрациях кислоты и быть стабильными при высоких концентрациях кислотных растворов, при низком значении pH и высоких режимах температуры в пласте. Они также должны быть эффективны и экономичны, поскольку в кислотном растворе концентрация ингибитора коррозии должна быть достаточно высокой. А также ингибитор не должен образовывать осадков с продуктами реакции основного процесса, то есть с $CaCl_2$ и $MgCl_2$ и др. Дозировку ингибитора обычно увеличивают с ростом температуры в скважине [6].

В регионах со строгими природоохранными законодательствами выбор ингибитора коррозии обычно бывает ограничен. Достигнут некоторый прогресс в разработке более экологически безопасных ингибиторов коррозии для кислотной обработки, особенно для высокотемпературных скважин, но иногда это достигается за счет снижения производительности [7]. Изначально в качестве ингибиторов коррозии в комплексах кислотной обработки использовались соединения

мышьяка, но по причине их высокой токсичности их вывели из применения. Многие промышленные ингибиторы коррозии для кислотной обработки создавались на основе продуктов реакции (конденсации) Манниха. Их получали реакцией реакционно способного кетона, формальдегида и амина с выходом оснований Манниха. Поскольку эта реакция редко доходит до конца, то в продукте реакции, который является промышленным ингибитором, остается часть формальдегида (нежелательный канцероген) [8]. Можно использовать ингибиторы на аминной основе, такие как описанные ниже поверхностно-активные вещества на основе четвертичного аммония, но многие из них также токсичны. В качестве ингибиторов коррозии для кислотных растворов также изучались имины (основания Шиффа). Ацетиленовые спирты и а, р ненасыщенные альдегиды, такие как коричный альдегид и производные, использовались в качестве более экологически чистого ингибитора коррозии. Также предлагались в качестве дешевого источника ингибиторов коррозии для кислотной обработки окурки сигарет. В качестве экологически чистых ингибиторов рассматривалось применение экстрактов цикория [9].

Широкое применение в нефтяной промышленности нашли адсорбционные ингибиторы, которые чаще всего являются поверхностно-активными веществами. Такие виды ингибиторов коррозии адсорбируются на поверхность металла, образует пленку, и таким образом тормозиться электрохимическая реакция. Иногда достаточно будет, если образуется тонкая мономолекулярная пленка. При воздействии на металл поверхностно-активные вещества дополнительно усиливают защитные свойства оксидной пленки.

Методы исследования

Скорость коррозии определялось по изменению массы образца стали, приходящейся на единицу поверхности, в единицу времени.

$$P = \frac{M_1 - M_2}{S \cdot \tau}, \quad (1)$$

где P – скорость коррозии, г/(см^2·ч);

M_1 – масса образца Ст.35 до испытания, г;

M_2 – масса образца Ст.35 после испытания, г;

S – площадь поверхности образца Ст.35, см^2;

τ – время проведения опыта, ч.

Ингибирующая эффективность (защитное действие) ингибиторов коррозии определяется по формуле.

$$Z = \frac{P_0 - P}{P_0} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где Z – защитное действие, %;

P_0 – скорость коррозии образцов без применения ингибитора, г/см^2·ч;

P – скорость коррозии с ингибитором, г/см^2·ч [10].

Результаты исследования

Настоящая работа была направлена на получение композиционных ингибиторов кислотной коррозии. В качестве основы в композициях были использованы катионные поверхностно-активные вещества: аликилтриметиламмоный хлорид (АТМАХ) и алкилдиметилбензиламмоний хлорид (АДМБАХ). Товарные формы применяемых поверхностно - активных веществ представляли собой водные растворы с содержанием активной основы 30 мас.%.

Определение скорости распространения коррозии были проведены на образцах НКТ из стали Ст.35. Для проведения испытаний использовалась новая труба НКТ, которая была разрезана на отрезки длиной 2,54 см по телу трубы. Затем, каждый отрезок был разрезан ещё на 4 одинаковые части.

Все исследования проводились при температуре 93 ^{0}C. Концентрация соляной кислоты составляла 15 мас.%.

Результаты определения ингибирующей эффективности солянокислотной коррозии АТМАХ и АДМБАХ при различных дозировках представлены на рис. 1.

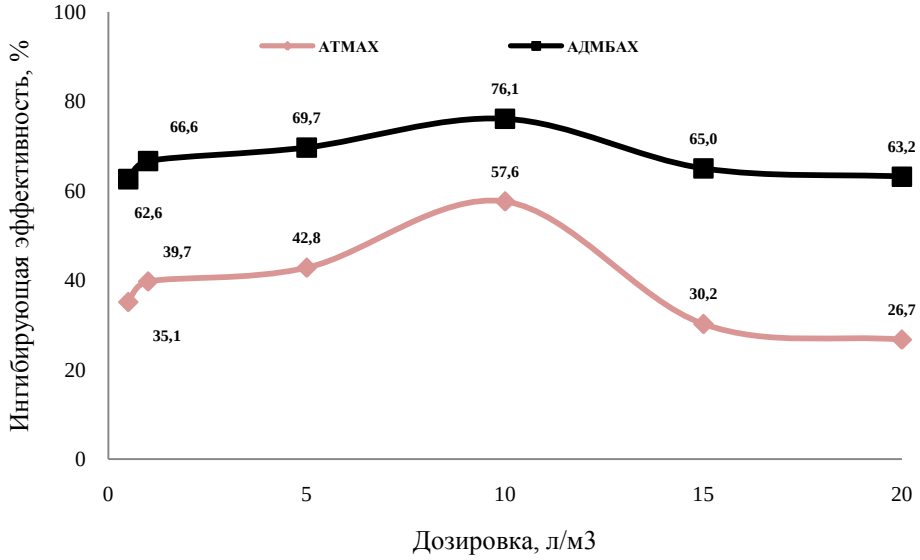

Рис. 1. Ингибирующая эффективность АТМАХ и АДМБАХ при различных дозировках

Установлено, что эффективность защиты от кислотной коррозии для АДМБАХ выше, чем для АТМАХ. Это свидетельствует о том, что присутствие бензил- радикала повышает антикоррозийную защиту. Из графика можно прийти к выводу, что оптимальная дозировка ингибиторов составляет 10 л/м^3 и дальнейшие исследования были проведены с АДМБАХ при данной дозировке.

В результате анализа литературы было установлено, что в качестве ингибиторов кислотной коррозии широкое распространение получили такие соединения как гексаметилентетрамин (ГМТА), йодистый калий (KJ) и формальдегид.

Был проведен сравнительный анализ 30%-ных водных растворов данных соединений при различных удельных расходах при ингибировании кислотной коррозии (Рис. 2).

Анализ полученных данных показал, что наиболее эффективным ингибитором при низких концентрациях является йодистый калий.

Увеличение дозировки с 0,05 до 1 л/м^3 приводит к резкому увеличению ингибирующей эффективности. Дальнейшее увеличение дозировки йодистого калия в соляной кислоте не приводит к увеличению эффективности. Максимальная эффективность KJ составляет 50,7 %.

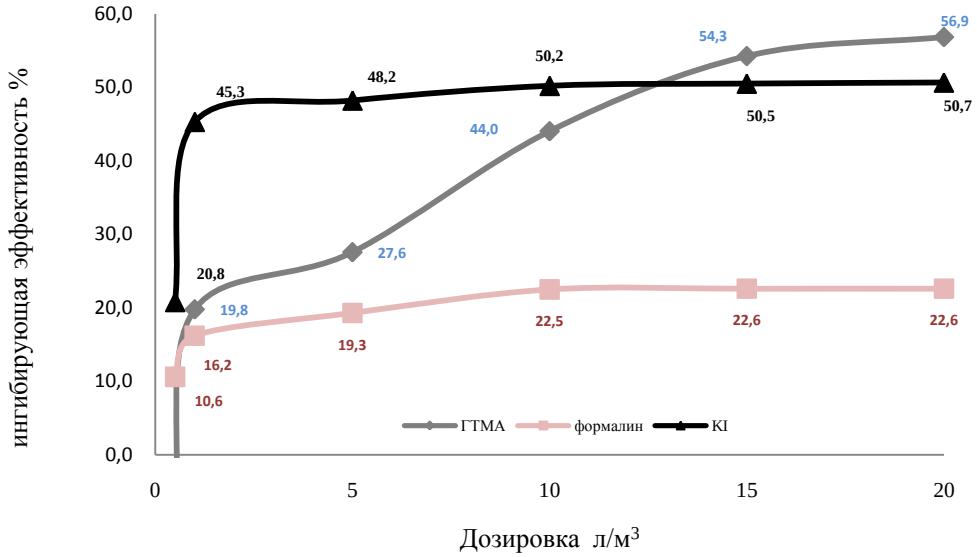

Рис. 2. Сравнительный анализ антикоррозийной эффективности ГМТА, формальдегида и йодистого калия.

Увеличение концентрации для гексаметилентетрамина приводит к постепенному увеличению ингибирующей эффективности. Зафиксированная максимальная эффективность при 20 л/м^3 составляет 57,8 %.

Эффективность раствора формальдегида максимальная при дозировке 10 л/м^3, однако, не превышает 22,5 %.

Таким образом, йодистый калий и гексаметилентетрамин были выбраны в качестве модифицирующей добавки для композиционных ингибиторов коррозии.

Были приготовлены композиционные ингибиторы кислотной коррозии на основе АДМБАХ с применением в качестве добавок увеличивающих ингибирующую эффективность гексаметилентетрамина и йодистого калия при различных соотношениях. Композиции были приготовлены из 30%-ных водных растворов АДМБАХ и водных

растворов гексаметилентетрамина и йодистого калия с такой же концентрацией.

На рис. 3 приведен сравнительный анализ антикоррозийной эффективности разработанных композиционных ингибиторов кислотной коррозии. В качестве ингибитора сравнения был выбран широко применяемый на промыслах ингибитор кислотной коррозии ВНПП-2В, производства ООО «ИНКОРМЕТ» (г. Ростов-на-Дону).

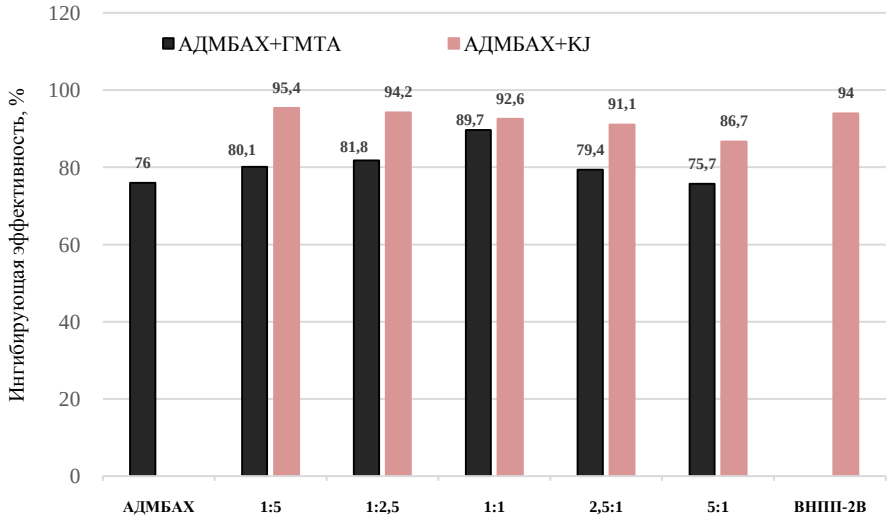

Рис. 3. Сравнительный анализ ингибирующей эффективности композиции АДМБАХ с гексаметилентетрамином и с йодистым калием при различных соотношениях

По результатам анализа экспериментальных данных установлено, что совместное применение в композициях АДМБАХ с йодистым калием или с гексаметилентетрамином позволяет получить синергизм увеличения ингибирующей эффективности.

Максимальный ингибирующей эффект, равной 89,7% в случае применения гексаметилентетрамина наблюдается при соотношении АДМБАХ:ГМТА 1:1.

Для композиционного состава с применением йодистого калия максимальный ингибирующей эффект, равной 95,4% наблюдается при соотношении АДМБАХ: KJ 1:5. Установлено, что эффективность наиболее

эффективной композиции выше эффективности промышленно применяемого ингибитора кислотной коррозии ВНПП-2В.

Таким образом, в ходе данной работы были проведены испытания по оценке ингибирования кислотной коррозии композиционными ингибиторами кислотной коррозии на основе поверхностно-активных веществ и различных добавок. Установлено, что наиболее эффективным композиционным ингибитором является состав на основе АДМБАХ и йодистого калия при соотношении 1:5.

Применение разработанного ингибитора коррозии позволит эффективно бороться с кислотной коррозией трубопроводов при высоких температурах.

Список литературы

1. N.A.A. Ghany, M.F. Shehata, R.M. Saleh, A.A. El Hosary, Novel Corrosion Inhibitors for Acidizing Oil Wells, -2017, -P. 355–360.
2. Хисамов Р.С., Орлов Г.А., Мусабиров М.Х. Концепция развития и рационального применения солянокислотных обработок скважин // Нефтяное хозяйство. -2003. -№4. - С.43-46.
3. Глущенко В. Н., Денисова А.В., Якимов С.Б. Определение скорости коррозии металлических материалов в кислотных составах и эффективности защитного действия ингибиторов кислотной коррозии // Инженерная практика -2011 – №15. - С. 91-93.
4. A.A. Al-taq, S.Aramco, S.A. Ali, K. Fahd, Inhibition Performance of a New Series of Mono-/Diamine-based Corrosion Inhibitors for HCl Solutions, - 2009, -P. 627–633.
5. Hluchan, V., Wheeler, B.L., Hackerman, N. Amino acids as corrosion inhibitors in hydrochloric acid solutions. Mater. Corros.39, - 1998, -P. 512–517.
6. Khaled, K.F. New synthesized guanidine derivatives as a green corrosion inhibitor for mild steel in acid solution. Int. J. Electrochem. Sci. 3, - 2008, -P. 462–475.
7. Ибрагимов Г.З. Справочное пособие по применению химических реагентов в добыче нефти. Недра. Москва, 1983. -312с.
8. Телин А.Г.. Комплексный подход к увеличению эффективности кислотных обработок скважин в карбонатных коллекторах// Нефтяное хозяйство. 2001. - №8. - С. 69-74.
9. Харисов, Р.Я. Комплексный подход к выбору оптимального кислотного состава для стимуляции скважин в карбонатных коллекторах / Р.Я. Харисов, А.Е. Фоломеев, Г.Т. Булгакова, А.Г. Телин // Нефтяное хозяйство. 2011.-№ 2.-С. 78-82.
10. Иванов Е.С. Ингибиторы коррозии металлов в кислых средах. Москва, 1986. -175с.

Сведения об авторах

Набиев Мухаммадамин Самихонович, магистр, кафедра ХТПНГ, Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань, Республика Татарстан, Российская Федерация
E-mail: aminkhon.260595@yandex.ru

Мингазова Лилия Раилевна, магистр, кафедра ХТПНГ, Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань, Республика Татарстан, Российская Федерация
E-mail: li-lifat@mail.ru

Мингазов Рифат Радисович, кандидат технических наук, доцент, кафедра ХТПНГ, Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань, Республика Татарстан, Российская Федерация
E-mail: rifat18@mail.ru

Башкирцева Наталья Юрьевна, доктор технических наук, профессор, кафедра ХТПНГ, Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань, Республика Татарстан, Российская Федерация
E-mail: bashkircevan@bk.ru

Authors

Nabiev M.S., Master, Oil and Gas Processing Technologies Department, Kazan National Research Technical University, Kazan, Republic of Tatarstan, Russian Federation
E-mail: aminkhon.260595@yandex.ru

Mingazova L.R., Master, Oil and Gas Processing Technologies Department, Kazan National Research Technical University, Kazan, Republic of Tatarstan, Russian Federation
E-mail: li-lifat@mail.ru

Mingazov R.R., PhD, Assistant Professor, Oil and Gas Processing Technologies Department, Kazan National Research Technical University, Kazan, Republic of Tatarstan, Russian Federation
E-mail: rifat18@mail.ru

Bashkirtseva N.Yu., Dr.Sc, Professor, Dean of Petroleum and Petrochemistry, Head of Oil and Gas Processing Technologies Department, Kazan National Research Technical University, Kazan, Republic of Tatarstan, Russian Federation
E-mail: bashkircevan@bk.ru

Набиев Мухаммадамин Самихонович
Российская Федерация, Республика Татарстан
Казань, Сибирский тракт, 12
Тел. +79375877800
E-mail: aminkhon.260595@yandex.ru