

ИНГИБИТОРНАЯ ЗАЩИТА КАК РАЗНОВИДНОСТЬ АНТИКОРРОЗИОННЫХ МЕРОПРИЯТИЙ ДЛЯ ВНУТРИПРОМЫСЛОВЫХ НЕФТЕПРОВОДОВ

Новосёлова Н.А.

научный руководитель д.т.н., профессор Орловская Н.Ф.

Сибирский федеральный университет

В настоящее время ингибирование внутрипромысловых нефтепроводов является основным методом защиты от внутренней коррозии. Так, например, в нефтяных компаниях, разрабатывающих нефтяные месторождения в Красноярском крае, доля трубопроводов, защищаемых от внутренней коррозии при помощи ингибиторов, достигает 50% и более.

Однако недостаточное совершенство методик лабораторного тестирования, опытно-промышленных испытаний и коррозионного мониторинга приводит к тому, что, несмотря на широкое применение, ингибиторная защита не является гарантом отсутствия аварий и инцидентов, связанных с разгерметизацией трубопроводов из-за сквозной внутренней коррозии [1].

На нефтяных месторождениях Красноярского края проводятся испытания для выявления эффективности ингибиторов коррозии средствами коррозионного мониторинга. Однако такая форма проведения контроля коррозии не дает представления об эффективности действия ингибиторов в «экстремальных условиях». Следовательно, выбор методов и условий лабораторных испытаний приобретает ключевое значение. Условия и механизмы протекания коррозии заметно различаются в зависимости от происхождения углеводородного сырья и назначения трубопроводов. Поэтому для конкретного типа нефтепромысловых трубопроводов и месторождений должны быть разработаны методы испытаний.

Целью данной работы является выявить особенности скважинной нефти Ванкорского месторождения, разработать методику, позволяющую определить эффективность ингибиторов коррозии в лабораторных условиях за короткий промежуток времени, с возможностью оценки проявления защитного действия ингибиторов в «экстремальных» условиях. Провести лабораторные испытания по определению эффективности ингибиторов коррозии и сравнительный анализ образцов.

1 Характеристика образцов скважинной нефти Ванкорского месторождения

В таблице 1 представлены физико-химические характеристики образцов нефти Ванкорского месторождения.

Таблица 1 - Физико-химические характеристики образцов нефти Ванкорского месторождений [3]

Показатель	Нефть Ванкорского месторождения
Плотность при 20 °С, кг/м ³	901,4
Кинематическая вязкость, мм ² /с:	
при температуре 20 °С	81,68
при температуре 50 °С	19,65
Температура застывания, °С	< -45
Содержание, % мас. смол силикагелевых	9,5

Содержание, % мас. асфальтенов	0,3
Содержание, % мас. парафина	1,7
Содержание, % мас. серы	0,173
Содержание ванадия (ppm)	<2
Содержание никеля (ppm)	<1
Коксуемость, % мас.	1,77
Содержание хлорорганических соединений во фракции н.к.-204 °С, ppm	<5
Массовая доля, ppm: сероводорода	Отсутствие
Массовая доля, ppm: метил-, этилмеркаптанов	33

Ванкорская нефть – смолистая, битуминозная. Легкие углеводороды (бензиновая фракция) присутствуют в ванкорской нефти в количестве 10,4 % мас.

Для испытаний были представлены пробы скважинной нефти Ванкорского месторождения.

Таблица 2 - Пробы, представленные для испытаний

Условное обозначение пробы	А	Б	В
скважина	230	935	703
куст	100	2 бис	102

Все представленные пробы скважинной нефти имели в своем составе во взвешенном состоянии пластовую воду и незначительное количество механических примесей. Центрифугирование (рис. 1) позволило определить содержание воды: Нефть А – 0,3 % об.; нефть Б – 1,8 % об.; нефть В – 4,1 % об [4].



Рисунок 1 - Результаты центрифугирования нефти: 1-проба нефти Б; 2-проба нефти А, 3-проба нефти В [4].

2 Опасность содержания пластовой воды в нефти

Внутренняя коррозия обусловлена контактом трубопровода с жидкостью, протекающей в нем.

Пластовые воды содержат хлориды натрия, магния и кальция, а в некоторых случаях сульфиды, бромиды, йодиды и бораты. Наряду с O_2 и CO_2 в воде могут быть растворены элементарная сера, H_2S , меркаптаны и другие сероорганические соединения.

Из всех сернистых соединений по отношению к сталям наиболее агрессивен сероводород. Агрессивность остальных сернистых соединений обусловлена, главным образом, их способностью образовать H_2 в результате распада.

Агрессивность пластовых вод увеличивается при наличии CO_2 . Это связано с понижением рН пластовой воды при растворении в ней углекислого газа.

Присутствие в пластовых водах кислорода (растворимость которого уменьшается с ростом минерализации вод) облегчает деполяризацию коррозионного процесса.

3 Разработка методики по определению эффективности ингибиторов коррозии

За основу был взят гравиметрический метод испытания ингибиторов коррозии[2]. Метод заключается в определении потери массы металлических образцов за время их пребывания в ингибированной и неингибированной испытываемых средах с последующей оценкой защитной способности ингибитора по изменению скорости коррозии.

В качестве испытываемой среды была выбрана водная часть водно-нефтяной среды, так как представленные пробы скважинной нефти имели в своем составе во взвешенном состоянии пластовую воду. В лабораторных условиях оценку защитного действия ингибиторов рекомендуется проводить в моделях пластовых вод нефтяного месторождения, так как замена пластовых вод модельными средами позволяет повысить воспроизводимость результатов испытаний.

В данном случае использовалась модель минерализованной пластовой воды плотностью $1,12 \text{ г/см}^3$ состава, г/дм^3 : кальций хлористый 6-водный (34,00 г), магний хлористый 6-водный по ГОСТ 4209-77 (17,00 г), натрий хлористый по ГОСТ 4233-77 (163,00 г), кальций серноокислый 2-водный (0,14 г). Раствор готовим на дистиллированной воде [2].

В каждом режиме проводилось не менее двух параллельных испытаний на образцах в количестве не менее трех для каждого испытания. Время испытания образцов в ингибированной и неингибированной испытываемой среде должно быть равным (4 часа).

Для проведения испытаний рекомендуется применять плоские образцы (пластины) в соответствии с требованиями ГОСТ 9.905-82, изготовленные из конструкционного металла или металла, близкого по химическому составу и структуре.

Поверхность образца шлифовалась и обезжиривалась ацетоном. Степень обезжиривания контролируют по полному смачиванию водой поверхности образца. После обезжиривания последующие операции с образцами необходимо проводить с помощью пинцета или фильтровальной бумаги.

Для активации поверхности образца он погружался на одну минуту в раствор 15 %-ной соляной кислоты, затем тщательно промывался проточной и дистиллированной водой, высушивался фильтровальной бумагой, упаковывался в неё, выдерживался в

эксикаторе с влагопоглотителем в течение 24 часов и взвешивался на аналитических весах с погрешностью не более 0,0001 г [2].

Испытания проводились в ячейке из коррозионно-стойкого материала, снабженной обратным холодильником, обеспечивающим возможность проведения длительных опытов без уменьшения объема жидкости. Ячейка погружалась в водяной термостат. Термостат должен обеспечивать стабильную температуру в интервале от 20 до 90 °С с погрешностью не более ± 2 °С.

Температуру испытываемой среды была принята равной 75°С. Концентрация ингибитора устанавливалась программой испытаний ($[c]=50$ мг/дм³).

Для определения потери массы образцов их поверхность была очищена от продуктов коррозии. Применялся механический способ очистки: щетка, абразивная шкурка мелкой зернистости. Затем проводилось обезжиривание ацетоном.

Ингибитор может быть рекомендован к стендовым испытаниям, если при испытаниях водной части водно-нефтяной среды показал эффективность не менее 80% [2].

4 Результаты лабораторных испытаний

Для проведения лабораторных испытаний по определению эффективности ингибиторов и сравнительного анализа были предоставлены пять образцов ингибиторов коррозии под номерами от одного до пяти соответственно.

Состав ингибиторов коррозии:

- третичные диметиламины;
- диметилалкиламины;
- растворитель – метанол, типичная масса сухого остатка около 10 %.

Точный состав ингибиторов не раскрывается производителями, поэтому при проведении эксперимента ограничились только условными номерами проб без коммерческого названия.

Свойства и эффективность ингибиторов различна по причине различного содержания аминов (может изменяться, как правило, от 10-30%). Могут добавляться стабилизирующие добавки.

В таблице 2 представлены результаты лабораторных испытаний по определению эффективности ингибиторов коррозии.

Таблица 2 – результаты лабораторных испытаний по определению эффективности ингибиторов (во всех случаях взято среднее значение массы образца при проведении двух параллельных испытаний на образцах в количестве не менее трех для каждого испытания).

№	S, м ²	M ₁ , г	M ₂ , г	M ₁ - M ₂ , г	V _{к.н} , г/м ² ·ч	V _{к.и} , г/м ² ·ч	Z, %
0	0,093	10,4036	10,3654	0,0383	0,1028	-	-
1	0,093	10,3644	10,3496	0,0148	0,1028	0,0398	61,3
2	0,093	10,3333	10,3243	0,0089	0,1028	0,0241	76,6
3	0,093	10,3209	10,3148	0,0061	0,1028	0,0164	84,1
4	0,093	10,3155	10,3042	0,0093	0,1028	0,0249	75,8
5	0,093	10,3024	10,2858	0,0167	0,1028	0,0448	56,5

*0 – без применения ингибитора;

S, м² – площадь образца;

M₁ и M₂, г – масса образца до и после испытания соответственно;

M₁- M₂, г – потери массы образца;

V_{к.н} и V_{к.и}, г/м²·ч – скорость коррозии в неингибированной и ингибированной среде соответственно;

Z, % - степень защиты ингибитора коррозии.

На диаграмме 1 представлена информация по эффективности ингибиторов в процентах.

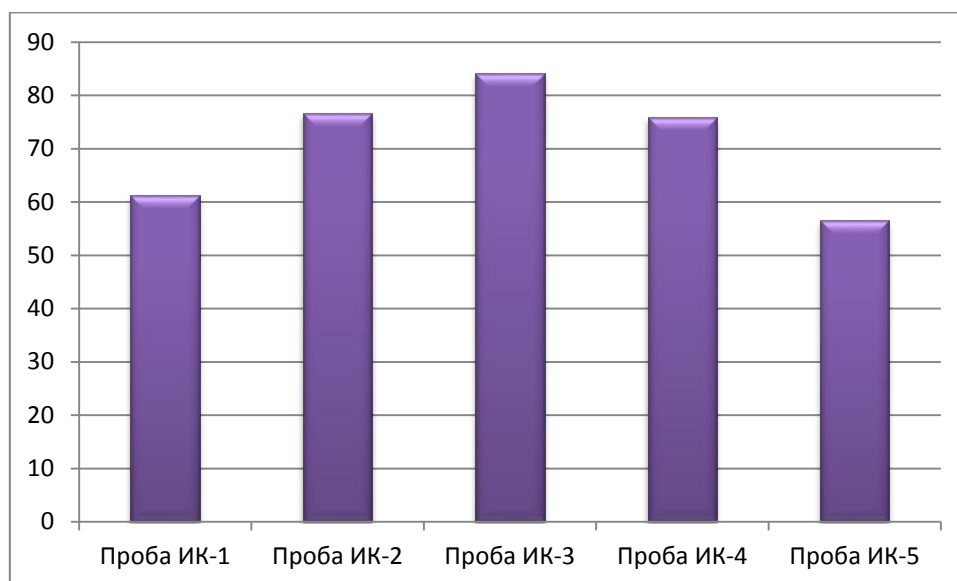


Диаграмма 1 – степень защиты ингибиторов, %

По диаграмме 1 видно, что наибольшая эффективность была проявлена пробой 3 (степень защиты = 84,1%), данный ингибитор коррозии может быть рекомендован к стендовым испытаниям. Наименьшая эффективность была проявлена пробой 5. Близкую к 80% степень защиты проявили пробы 2 и 4.

Выводы: Испытания по определению эффективности ингибиторов коррозии проведены с помощью разработанной методики, которая позволяет отследить степень защиты ингибитора в «экстремальных» условиях (при малой концентрации и избытке пластовой воды в нефти, поступающей из скважины). К достоинствам методике относится сокращение времени проведения испытания до 4 часов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1 Андреев Н.Н., И.С. Сивоконь. Эффективность промышленно применяемых ингибиторов коррозии в западно-сибирском регионе и результаты лабораторного тестирования//Территории нефтегаз. № 9. 2013, С. 1-3

2 ГОСТ 9.506-87 Единая система защиты от коррозии и старения. Ингибиторы коррозии металлов в водно-нефтяных средах. – Введ. 01.01.2002. – Москва 2012, 18с.

3 Рахманько Е.Н., Елашева О.М., Плешакова Н.А. и др. Нефть Юрубчено-Тохомского месторождения в сопоставлении с нефтями Ванкорского месторождения // Технология нефти и газа. № 1. 2011. С. 14–20.

4 Сабириянова К.Ф. Применение растворителей и ПАВ для удаления смолопарафиновых отложений при высоком содержании механических примесей и пластовой воды// С. 1-2.