

УДК 628.168.3

DOI <https://doi.org/10.32838/2663-5941/2019.6-2/08>**Гомеля М.Д.**Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»**Крисенко Т.В.**Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»**Степова О.В.**

Полтавський національний технічний університет імені Юрія Кондратюка

ОЦІНКА ЕФЕКТИВНОСТІ ІНГІБІТОРІВ КОРОЗІЇ МЕТАЛІВ У ВОДОНАФТОВИХ СЕРЕДОВИЩАХ

У роботі виконані дослідження, направлені на створення композицій – ефективних інгібіторів корозії сталі у нафтовмісних водних середовищах. Враховуючи важливість нафтовидобутку, переробки нафти в економіці країни, екологічні ризики, пов'язані з корозійним руйнуванням обладнання та нафтопроводів, актуальними є дослідження, направлені на створення ефективних засобів захисту металів від корозії в агресивних середовищах, що містять воду, нафтопродукти, карбонові кислоти та мінеральні солі.

У роботі проведена оцінка корозійної активності нафтовмісних високомінералізованих вод, що містять карбонові кислоти при температурах до 80°C. Показано, що корозійна активність водних середовищ відносно нелегваної сталі зростає із підвищенням рівня мінералізації води. При змішуванні мінералізованих вод із нафтою корозійна активність суміші суттєво знижується незалежно від рівня мінералізації води. При цьому швидкість корозії металів у водно-нафтових сумішах зростає із підвищенням температури. В значній мірі зростає швидкість корозії сталі і при підкисленні водно-нафтових сумішей оцтовою кислотою.

Визначена ефективність інгібіторів на основі алкілімідазолінів та алкілпіридинів при захисті металів від корозії. Показано, що інгібітори на основі алкілімідазолінів забезпечують високу ефективність захисту металів від корозії в широкому діапазоні температур при наявності в модельних середовищах карбонових кислот. Ефективність інгібіторів на основі алкілімідазолінів у водно-нафтових сумішах зростає із підвищенням температури від 30 до 80°C та при підвищенні концентрації інгібіторів із 5 до 50 мг/дм³. Особливо добре інгібуючий ефект виражено у водно-нафтових сумішах у присутності карбонових кислот. Алкілпіридини є малоефективними як інгібітори корозії металів в даних умовах.

У цілому, інгібітори на основі алкілімідазолінів перспективні при захисті сталі від корозії як в мінералізованих водах в присутності нафти, так і в середовищі нафти та нафтопродуктів в присутності мінералізованих вод.

Ключові слова: корозія металів, нафта, нафтопродукти, нафтопровід, видобуток нафти, імідазоліни, інгібітори корозії.

Постановка проблеми. Відомо, що шахтні води в процесах нафтовидобутку характеризуються високими концентраціями мінеральних солей, що, в свою чергу, обумовлює їх високу корозійну активність та схильність до утворення відкладень [1, с. 25].

Вміст води в нафті, яка відбирається із свердловин нафтових родовищ, залежить від характеристик родовища, часу його експлуатації [2, с. 153; 3, с. 292]. Часто з нафтових родовищ України добувають трьохфазну суміш, яка містить, воду, нафту і газ [4, с. 191]. Спо-

чатку від суміші відділяють газ, знижуючи тиск від 0,6 МПа до 0,4 – 0,5 МПа. В подальшому водно-нафтова суміш подається на сепаратори для відділення води від нафти. При цьому існує загроза відкладень осадів на поверхні трубопроводів та обладнання. Для боротьби з осадовідкладеннями використовують інгібітори накипоутворення [5, с. 92; 6, с. 83]. Після сепарації газу із сирової нафти, після зневоднення емульсії до 20–30° С нафта подається на установку для інтенсифікації зневоднення. Отримані при цьому потоки високомінералізованих

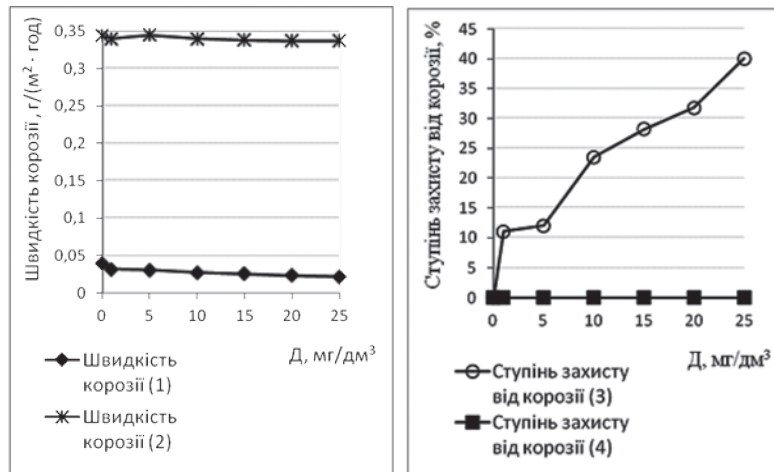


Рис. 1. Залежність швидкості корозії сталі Ст20 (1;2), ступеню захисту від корозії (3; 4) від дози інгібітору “JN-ECO-168” в 3% розчині NaCl при температурі 25°С (1; 3) та 80°С (2; 4)

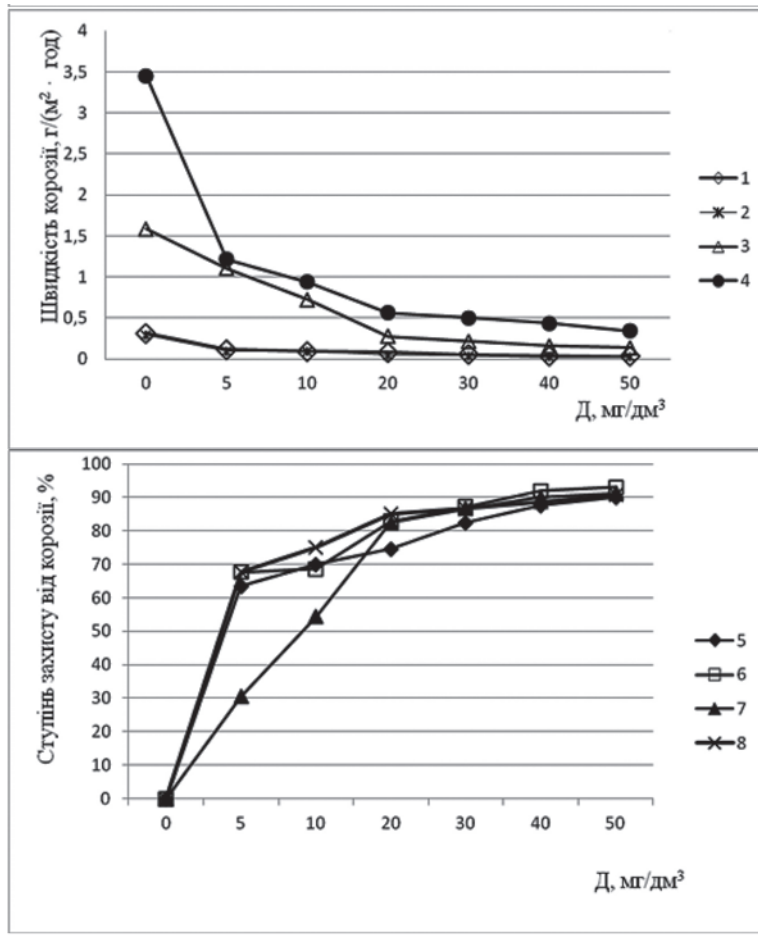


Рис. 2. Залежність швидкості корозії (1; 2; 3; 4), ступеню захисту від корозії (5; 6; 7; 8) сталі Ст20 від дози інгібітору “JN-ECO-168” при температурі 80°С у водно-нафтовій суміші складу: 800 см³ 3% NaCl та 200 см³ нафти (1;5); 200 см³ 3% NaCl та 800 см³ нафти із вмістом оцтової кислоти г/дм³: 0,0 (2; 6), 0,5 (3; 7), 3,0 (4; 8)

вод та зневоднені потоки нафти мають високу корозійну активність та схильність до осадоутворень [7, с. 54]. Особливо висока корозійна

активність та здатність до осадовідкладень спостерігається в пластових водах, солеміст яких змінюється в широких межах [8, с. 73].

Достатньо високою є корозійна активність сирої нафти, в якій вміст води досягає 10–30%. Обумовлено це тим, що при транспортуванні нафти її підігривають до температури 70–80°С, що в присутності води приводить до значної корозії сталених трубопроводів з нелегованої сталі [9, с. 82]. Одним з найбільш розповсюджених способів захисту трубопроводів є використання інгібіторів корозії сталі [10, с. 5819; 11, с. 571].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Відомо, що в якості інгібіторів корозії в нафтовмісному середовищі [12, с. 522] використовують композиції, які разом з неорганічними сполуками містять поверхнево-активні речовини на основі алкілсульфонатів [13, с. 1080]. Можливе використання інгібіторів, які містять наряду із сульфонатними і алкілфосфонатні групи [14, с. 6746]. Перспективними є інгібітори на основі азотмістких гетероциклічних сполук [15, с. 73]. Тому в своїх дослідженнях автори використали в якості інгібіторів добавки, що містять 2-алкілімідазоліни і алкілпіридини.

Постановка завдання. Ціллю даної роботи було визначення ефективності катіоноактивних реагентів як інгібіторів корозії сталі у водно-нафтовому середовищі залежно від концентрації реагенту, температури та складу водно-нафтової емульсії.

Виклад основного матеріалу дослідження. В роботі використали зразки із сталі Ст20. Корозію вивчали масометричним методом. В якості корозійного середовища використали розчини хлористого натрію у воді з концентрацією 3%, суміші 3%-го розчину хлористого натрію з нафтою, суміші 3%-го розчину хлористого

натрію з нафтою в присутності оцтової кислоти. Температуру змінювали від 25 до 80°С. Час корозії – 8–10 годин.

Швидкість корозії розраховують за формулою:

$$V = \frac{(m_1 - m_2)}{S \cdot \tau}, \text{ г/(м}^2 \cdot \text{год)}, \quad (1)$$

де m_1 – початкова маса зразків, г;
 m_2 – маса зразків після експерименту, г;
 S – площа поверхні зразків сталі, м²;
 τ – час експерименту, год.

Коефіцієнт гальмування визначали як

$$K_z = \frac{V_0}{V_i}, \quad (2)$$

де v_0 – швидкість корозії без інгібітору, г/(м² год); v_i – швидкість корозії сталі Ст20 з інгібітором, г/(м² год).

де v_0 – швидкість корозії без інгібітору, г/(м² · год);

v_i – швидкість корозії сталі Ст20 з інгібітором, г/(м² · год).

Ступінь захисту від корозії, %, визначали за формулою:

$$Z = \left(1 - \frac{1}{K_z}\right) \cdot 100$$

В якості інгібіторів корозії використовували інгібітор “JN-ECO-168” на основі 2-алкілімідазолінів і алкілпіридину (алкіл C₁₆–C₁₈).

Головним чином водно-нафтові суміші, отримані при видобуванні нафти та при її транспортуванні, є корозійно активними для металів через наявність домішок мінералізованої води та карбонових кислот. При цьому кислі домішки підвищують швидкість корозії сталі в десятки разів. У присутності нафти та інгібіторів корозії цей ефект дещо знижується.

При проведенні досліджень по ефективності інгібіторів корозії ми випробували відомий інгібітор “JN-ECO168” в 3%-ному розчині хлористого натрію (рис. 1).

Як видно з рисунку 1, інгібітор до певної міри знижує швидкість корозії сталі Ст20 при температурі 25⁰ С. Ступінь захисту від корозії при дозі інгібітору 25 мг/дм³ сягає близько 40%. При 80⁰С цей інгібітор не ефективний. Це можна пояснити тим, що інгібітори адсорбційного типу на основі імідазолінів ефективні в присутності органічних речовин, за допомогою яких інгібітор формує гід-

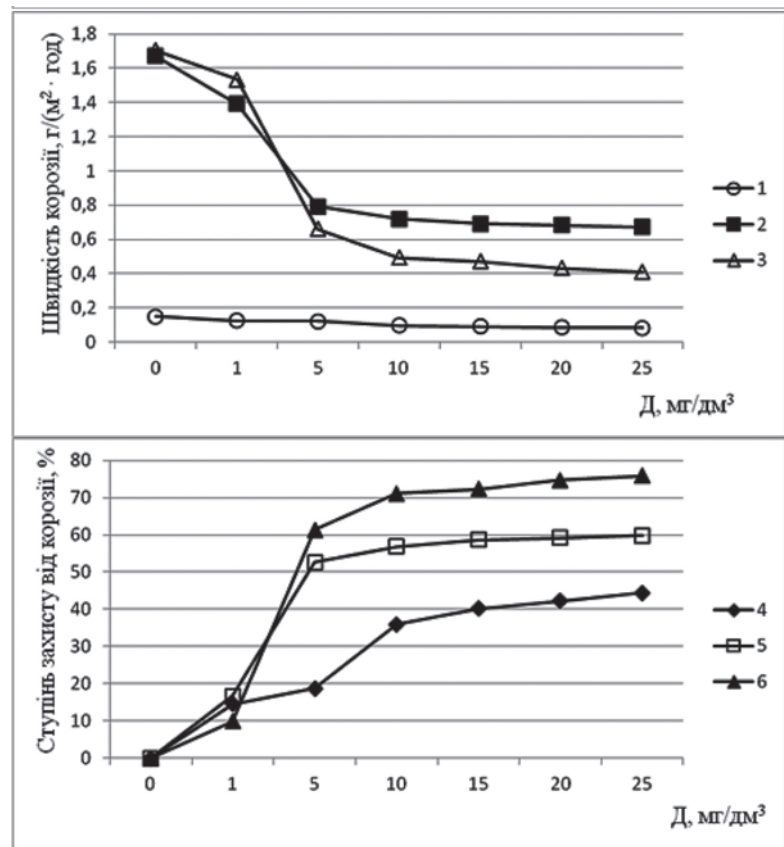


Рис. 3. Залежність швидкості корозії сталі Ст20 (1; 2; 3), ступеню захисту її від корозії (4; 5; 6) від дози інгібітору “JN-ECO-168” при температурі 30⁰ С (1; 4), 60⁰ С (2; 5) та 80⁰С (3; 6) у водно-нафтовій суміші складу: 950 см³ 3% NaCl, 50 см³ нафти та 0,5 г/дм³ CH₃C(O)OH

рофобну адсорбційну плівку на поверхні металу. Механізм захисної дії наступний. Спочатку молекули імідазоліну за рахунок катіонних груп (імідазолінових кілець) сорбуються на негативно зарядженій поверхні металу. Як правило, імідазолінові інгібітори є поверхнево активними речовинами з досить довгими алкільними групами (C₁₆–C₁₈). Тому на поверхні металу сорбуються, як правило, позитивно заряджені азотмісткі гетероцикли, а на гідрофобних алкільних групах сорбуються молекули нафти або інші органічні речовини. Саме завдяки такому механізму на поверхні сталі утворюється стабільна гідрофобна плівка, яка гальмує процеси анодного розчинення металу та катодного розчинення водню.

Це підтверджують результати наведені на рис. 2.

Так, у середовищі, яке складається з 8 частин 3% NaCl та 2 частин нафти при 80⁰ С швидкість корозії була на рівні 0,3125 г/(м²год). При використанні інгібітору уже при дозі 5 мг/дм³ швидкість корозії знизилась більше ніж у двічі (ступінь захисту від корозії сягав 63%), а при дозі інгібітору 50 мг/дм³ швидкість корозії знизилась більше

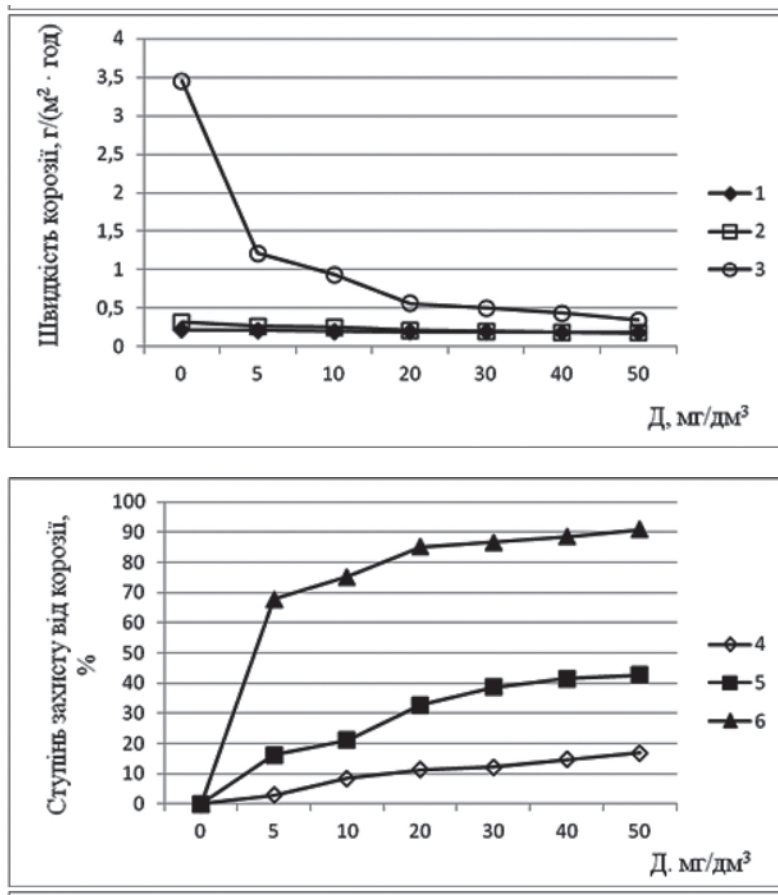


Рис. 4. Залежність швидкості корозії сталі Ст20 (1; 2; 3) та ступеню захисту від корозії (4; 5; 6) від дози інгібітору “JN-ECO-168” при температурі 20°C (1; 4), 40°C (2; 5) та 80°C (3; 6) у водно-нафтовій суміші складу: 200 см³ 3%-го розчину NaCl, 800 см³ нафти, 3 г СН₃С(О)ОН

як на порядок (ступінь захисту від корозії сягав 90,1%).

При наявності у суміші 3% розчину хлориду натрію (2 частини), нафти (8 частин), оцтової кислоти швидкість корозії зростає до 1,58722 г/(м²год) (при концентрації кислоти 0,5 г/дм³) і до 3,4508 г/(м²год) (при концентрації кислоти 3 г/дм³). Це дуже високі значення швидкості корозії, що призводять до швидкого руйнування трубопроводів та обладнання із нелегованої сталі. При швидкості корозії більше 3 мм/рік ресурс нафтопроводів буде вичерпаний досить швидко. Запобігають цьому шляхом зниження вмісту у нафті водної фракції, нейтралізації кислот та застосуванням інгібіторів корозії. У даному випадку інгібітор “JN-ECO-168” забезпечував надійний захист як у середовищі без кислоти, так і у середовищі з концентрацією кислоти 0,5 та 3 г/дм³ (рис. 2). При концентраціях інгібітору 40–50 мг/дм³ швидкість корозії знижується на порядок, а ступінь захисту від корозії сягає 90–93%.

Ефективність інгібітору корозії на імідазоліновій основі значно залежить від температури (рис. 3). Так, швидкість корозії сталі Ст20 у водно-нафтовій суміші різко зростає із підвищенням температури від 30 до 80°C. Проте із підвищенням температури зростає і ефективність інгібітору корозії. При 30°C при дозі інгібітору 25 мг/дм³ ступінь захисту сягає всього 44%, при 60°–60%, а при 80°–76%. При 80°C і при дозі інгібітору 50 мг/дм³ (рис. 3) у водно-нафтовій суміші ступінь захисту перевищує 90%.

Із рис. 3 видно, що імідазоліновий інгібітор забезпечує високий ступінь захисту від корозії сталі Ст20 навіть при співвідношенні об’ємів 3% розчину NaCl та нафти як 95:5 та при наявності в суміші оцтової кислоти.

При зростанні концентрації оцтової кислоти до 3 г/дм³ у водно-нафтовій суміші ефективність інгібітору “JN-ECO-168” різко знижується при низьких температурах (рис. 4). Навіть при дозі інгібітору 50 мг/дм³ ступінь захисту від корозії при 25°C знижується до 17%, при 40°C – до 43%. При 80°C уже при дозі інгібітору 5 мг/дм³ ступінь захисту сягає 68%, а при дозі 50 мг/дм³ – перевищує 90%.

Швидкість корозії при цьому знижується із 33,83 мм/рік до 0,382 мм/рік.

Крім імідазолінових інгібіторів для захисту сталі від корозії використали суміш алкілпіридинів, де алкільні радикали містили 16–18 атомів вуглецю (алкіл С₁₆–С₁₈). Випробували цей інгібітор у водно-нафтовій суміші, що містила 95 об’ємних частин 3%-го розчину хлориду натрію та 5% нафти за температури середовища 80°С. Час контакту металу із середовищем склав 6 годин. Результати приведено на рис. 5.

Як видно з рисунку 5, швидкість корозії сталі Ст20 зростає із підвищенням температури. Ефективність інгібітору також зростає при підвищенні температури. Проте, ефективність цього інгібітору невисока (Z = 47%, при D = 25 мг/дм³) порівняно з імідазоліновими інгібіторами.

Висновки. Вивчені корозійні процеси сталі Ст20 в сольових водних розчинах, в суміші мінералізованого розчину та нафти. Показано, що швидкість корозії сталі підвищується із збільшен-

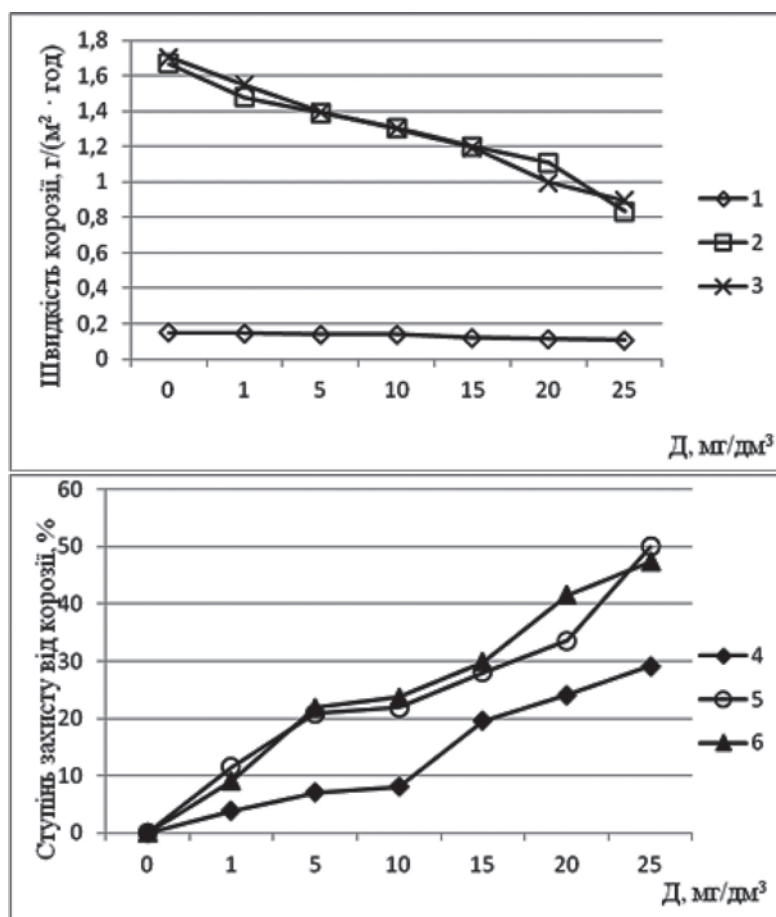


Рис. 5. Залежність швидкості корозії сталі Ст20 (1; 2; 3), ступеню захисту від корозії (4; 5; 6) від дози алкілпіридину (алкіл $C_{16} - C_{18}$) при температурі 30°C (1; 4), 60°C (2; 5) та 80°C (3; 6) у водо-нафтовій суміші складу: 950 см³ 3%-го розчину NaCl; 50 см³ нафти

ням вмісту у водо-нафтовій суміші концентрації оцтової кислоти з 0,5 до 3 г/дм³.

Встановлено, що швидкість корозії сталі Ст20 у водо-нафтовій суміші в присутності оцтової кислоти і без неї збільшується при підвищенні температури від 30 до 60°С. При цьому високий ступінь захисту від корозії забезпечує інгібітор на імідазоліновій основі – “JN-ECO-168”. Ефектив-

ність захисту збільшується з підвищенням температури.

Показано, що використання алкіл піридину у водо-нафтовій суміші дозволяє знизити швидкість корозії сталі Ст20 в діапазоні температур 30–80°С. Однак такий реагент менш ефективний порівняно з імідазоліновим інгібітором “JN-ECO-168”.

Список літератури:

1. Рябов В.Д. Химия нефти и газа. М. : Форум. 2009. 336 с.
2. Роберт А. Мейерс и др., под ред. О.Ф. Глаголевой, О.П. Лыкова. Основные процессы нефтепереработки (пер. с англ.). 3 изд. Изд. ЦОП «Профессия», 2011. 944 с.
3. Мановен А.К. Технология первичной переработки нефти и газа. М. : Химия, 2001. 586 с.
4. Топільницький П., Гринишин О., Мачинський О. Технологія первинної переробки нафти і газу. Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2014. 468 с.
5. Gomelya N.D., Shabliy T.A., Trohymenko A.G., Shuryberko M.M. New inhibitors of corrosion and depositions of sediments for water circulation systems. Journal of Water Chemistry and Technology. 2017. Vol. 39. Issue 2. P. 92–96.
6. Гомеля М.Д., Радовенчик В.М., Шаблій Т.О. Сучасні методи кондиціонування та очистки води в промисловості: монографія. К. : Графіка, 2007. 168 с.

7. Пагер С.М., Герасименко Ю.С. Модифікація карбонатно-накипних осадів для захисту від корозії теплообмінної поверхні. Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля. 2013. № 13. С. 54–65.

8. Соколов Л.И. Переработка и утилизация нефтесодержащих отходов: монография. 2-е изд. испр. и доп. М. : Инфра-Инженерия, 2017. 160 с.

9. Злыднев Н.Н., Еськин А.А., Ткач Н.С. Источники нефтесодержащих вод. Технические науки – от теории к практике : сб. ст. по матер. XXXVI междунар. науч.-практ. конф. Новосибирск : СибАК, 2014. № 7(32).

10. Du J., Guo J., Zhao L., Chen Y., Liu C., Meng X. Corrosion inhibition of N80 steel simulated in an oil field acidification environment. International Journal of Electrochemical Science. 2018. Vol. 13. Issue 6. P. 5810–5823.

11. Sharma P., Roy H. Mill scale corrosion and prevention in carbon steel heat exchanger. High temperature materials and processes. 2015. Vol. 34. Issue 6. P. 571–576.

12. Wang L., Zhang C., Xie H., Sun W., Chen X., Wang X., Yang Z., Liu G. Calcium alginate gel capsules loaded with inhibitor for corrosion protection of downhole tube in oilfields. Corrosion Science. 2015. Vol. 90. P. 522–528.

13. Yang C., Huag J., Guraieb P., Tomson R.C. Evaluation of ferrous carbonate/iron oxides scaling risk under high temperature in the absence and presence of scale inhibitors. Proceedings – SPE International Symposium on Oilfield Chemistry. The Woodlands, United States, 13-15 April, 2015. Vol. 2. P. 1080–1092.

14. Mady M.F., Charoumran P., Ajiro H., Kelland M.A. Synthesis and Characterization of Modified Aliphatic Polycarbonates as Environmentally Friendly Oilfield Scale Inhibitors. Energy and Fuels. 2018. Vol. 32. Issue 6. P. 6746–6755.

15. Deyab M.A. Corrosion inhibition of heat exchanger tubing material (titanium) in MSF desalination plants in acid cleaning solution using aromatic nitro compounds. Desalination. 2018. Vol. 439. P. 73–79.

Gomelya M.D., Krysenko T.V., Stepova O.V. ASSESSMENT OF THE EFFICIENCY OF METAL CORROSION INHIBITORS IN WATER-OIL ENVIRONMENTS

In this work researches aimed at creation of compositions – effective inhibitors of steel corrosion in oil-containing aqueous media were performed. Given the importance of oil production, oil refining in the country's economy, environmental risks associated with corrosion destruction of equipment and oil pipelines, relevant studies are aimed at creating effective means of protecting metals from corrosion in harsh environments containing water, petroleum products, carbonates and carbonates. salts.

The corrosion activity of high-mineralized oil containing carboxylic acids at temperatures up to 80°C is evaluated. It is shown that the corrosive activity of aqueous media with respect to non-alloy steel increases with the level of water mineralization. And when mixing mineralized water with oil, the corrosion activity of the mixture is significantly reduced, regardless of the level of mineralization of water. In this case, the rate of corrosion of metals in water-oil mixtures increases with increasing temperature. The rate of corrosion of steel and the acidification of water-oil mixtures with acetic acid also increases significantly.

The effectiveness of inhibitors based on alkylimidazolines and alkylpyridines in protecting metals from corrosion is determined. It is shown that alkylimidazoline-based inhibitors provide high efficiency of protection of metals against corrosion in a wide range of temperatures when available in model environments of carboxylic acids. The effectiveness of alkylimidazoline-based inhibitors in water-oil mixtures increases with increasing temperature from 30 to 80°C and increasing the concentration of inhibitors from 5 to 50 mg/dm³. Particularly good inhibitory effect is expressed in water-oil mixtures in the presence of carboxylic acids. Alkylpyridines are ineffective as metal corrosion inhibitors under these conditions.

In general, alkylimidazoline-based inhibitors are promising in protecting steel from corrosion in both mineralized waters in the presence of oil and in the environment of petroleum and petroleum products in the presence of mineralized waters.

Key words: *corrosion of metals, oil, oil products, oil pipeline, oil production, imidazolines, corrosion inhibitors.*