

Caspian Corrosion Control

journal home page: <http://ccc-az.com>

ИНГИБИТОР КОРРОЗИИ ДЛЯ ТЯЖЕЛЫХ РАССОЛОВ

**Ф.Г.Велиев*, З.А.Шабанова, Э.Ф.Султанов,
С.Б.Алиева, У.Э.Гасанова**

НИПИ «Нефтегаз», SOCAR, Баку, Азербайджан

Corrosion Inhibitor for Heavy Brines

F.Q.Valiyev, Z.A.Shabanova, E.F.Sultanov, S.B.Aliyeva, U.E.Hasanova

«OilGasScientificResearchProject» Institute, SOCAR, Baku, Azerbaijan

Abstract

On the basis of amines and thio compounds new type inhibitor compositions for zinc bromide and calcium bromide based brines have been developed. By the method of gravimetric testing in the laboratory in the temperature range of 120-150 °C investigated the inhibiting properties of the developed inhibitor compositions. Tests have shown that the synthesized corrosion inhibitors can effectively control the corrosion of carbon steel in high density brines at high temperatures. It was found that the effectiveness of inhibition of the developed inhibitor compositions after 72 hours of testing is 93-98%, respectively.

Keywords:

Corrosion;
Inhibitor;
Heavy Brines.

Введение

Известно, что галогениды щелочных и щелочноземельных металлов используются в качестве буровых, наполняющих и перфорирующих сред в нефтяных и газовых скважинах [1, 2]. Не содержащие твердой фазы технологические жидкости плотностью 1.7 - 2.3 г/см³ обычно представляют собой композицию насыщенных водных растворов (рассолов) бромидов цинка и кальция. Рассолам на основе солей брома в настоящее время отдают предпочтение множество нефтяных компаний. Несмотря на то, что рассолы бромидов цинка и кальция успешно используются, остаётся целый ряд вопросов, решение которых в значительной степени повысило бы эффективность их применения. Высокая температура, высокие концентрации растворенного кислорода, утяжеленные растворы солей вызывают высокую степень коррозии буровых труб и другого внутрискважинного оборудования, работающего в этих условиях. Поставляемые зарубежными сервисными компаниями ингибиторы коррозии обладают защитными свойствами

только при определенных температурах и интервалах pH и не обеспечивают необходимой защиты оборудования при температурах выше 90 °C [3, 4]. Изменения температуры и pH вызывают снижение активности ингибитора. Кроме того многие ингибиторы коррозии, такие как тиосульфаты, четвертичные амины, сложные эфиры полифосфатов осаждаются при взаимодействии с галогенидами цинка. Поэтому разработка ингибитора, который не изменяет защитные и эксплуатационные свойства в зависимости от температуры и pH, имеет решающее практическое значение.

Целью настоящего исследования является получение новых ингибиторов коррозии с высокими антикоррозионными и эксплуатационными свойствами для коррозии труб и оборудования от воздействия рассолов высокой плотности (ZnBr₂ / CaBr₂), используемых в качестве буровых и перфорационных растворов.

Экспериментальная часть

Методика коррозионных испытаний была общепринятой по ГОСТ-9.506-87. Эксперименты по определению скорости коррозии проводились в автоклаве для создания реалистичных рабочих усло-

*E-mail: famil.valiyev@socar.az

вий для оборудования с температурой и давлением. Использовали прямоугольные пластины размером $2 \times 4 \times 0.4$ мм, которые зачищали и полировали на шлифовальных кругах разных размеров. Перед испытаниями образцы обезжиривали ацетоном и степень обезжиривания контролировали по полному смачиванию водой поверхности образца. Для активации поверхности образца перед испытанием его погружали на 1 мин в раствор 15%-ной соляной кислоты, затем тщательно промывали проточной и дистиллированной водой, высушивали фильтровальной бумагой, выдерживали в эксикаторе с влагопоглотителем в течение 1 ч и взвешивали на аналитических весах с погрешностью не более 0.0001 г. Объем раствора составлял не менее 15 см^3 на 1 см^2 площади образца. Продолжительность опытов - 12–72 часов.

Результаты и их обсуждение

Исследованы коррозионные активности рассолов бромидов цинка и кальция. Скорость коррозии изучалась в зависимости от плотности рассолов, температуры, времени экспозиции, и значений величины pH.

На рисунке 1 представлены зависимости скорости коррозии от температуры в рассолах различной плотности. При температуре 20°C скорость коррозии в рассолах бромидов в диапазоне плотностей $1.70 - 2.30 \text{ г/см}^3$ не превышает величины $3 \text{ г/м}^2\cdot\text{час}$. При температурах выше 90°C отмечено резкое увеличение ско-

рости коррозии в рассолах, содержащих в своём составе бромид цинка и бромид кальция. Резкое увеличение скорости коррозии связано с тем, что в водном растворе бромид цинка гидролизует, величина показателя pH не превышает 4.5. При таком значении pH плёнка оксида железа растворяется, и сталь постоянно находится в непосредственном контакте с коррозионной средой. Таким образом, доминирующим фактором высокой скорости коррозии стали в рассолах, содержащих в своём составе бромид цинка, особенно при температурах выше 90°C , является величина показателя pH - не выше 4.5.

Были разработаны ингибиторные композиции на основе тиоцианата натрия, тиоглюконата натрия и добавок диэтанолamina, (масс.%):

Тиоцианат натрия (NaTS)	- 10-15
Тиоглюконат натрия (NaTQ)	- 10-20
Диэтаноламин (DEA)	- 5-10
Вода	- оставшаяся часть

Определены физико-химические показатели разработанных ингибиторных композиций (плотность – ГОСТ 3900-85, температура застывания – ГОСТ 20287-91, кинематическая вязкость – ГОСТ 33-2000) (табл.1).

Для оценки оптимального состава реагента были приготовлены композиции с изменением массовых соотношений компонентов.

Результаты экспериментов по тести-

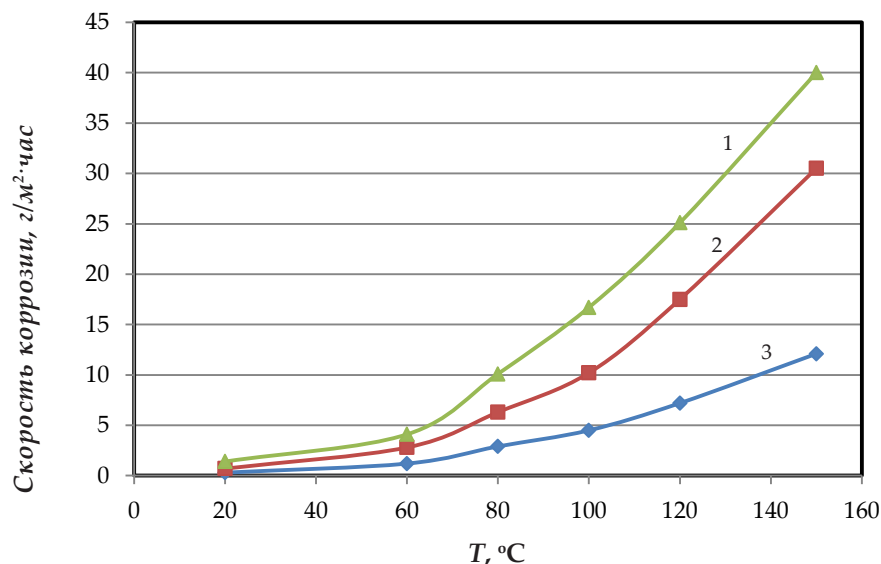


Рис.1. Зависимость скорости коррозии стали от температуры в рассолах бромидов цинка и кальция различной плотности. 1 – 1.3 г/см^3 ; 2 – 1.5 г/см^3 ; 3 – 1.6 г/см^3 . Время выдержки 36 часов

Таблица 1				
Физико-химические характеристики ингибиторных композиций				
Внешний вид	Плотность при 20 °С, г/см³	Температура застывания, °С	Кинематическая вязкость при 20 °С, мм²/с (сSt)	pH
От светло-коричневого до темно коричневого	1.1-1.25	< -30	3.5-4.5	8-10

рованию различных ингибиторных композиций приведены в таблице 2. Как видно из таблицы 2, в зависимости от состава и концентрации ингибитора и плотности рассола защитная эффективность от коррозии достигает

Таблица 2								
Защитные свойства разработанного ингибитора для стали марки Ст -20								
№	Состав ингибитора, масс.%				Концентрация ингибитора, масс.%	Скорость коррозии, г/м²· час	Защитная эффективность, %	Коэффициент торможения
	NaTQ	NaTS	DEA	H ₂ O				
ZnBr ₂ /CaBr ₂ , ρ = 1.3 г/см³, t = 150 °С, 30 час								
1	-	-	-	-	-	48.53		
2	15	20	-	65	0.3	36.83	24.10	1.31
3					0.5	22.54	53.55	2.15
4					1.0	13.91	71.34	3.49
ZnBr ₂ /CaBr ₂ , ρ = 1.3 г/см³, t = 150 °С, 30 час								
5	-	-	-	-	-	46.95	-	-
6	15	20	10	55	0.3	7.11	84.85	6.60
7					0.5	1.36	97.10	34.52
8					1.0	0.81	98.27	57.96
ZnBr ₂ /CaBr ₂ , ρ = 1.3 г/см³, t = 150 °С, 30 час								
9	-	-	-	-	-	47.31		
10	15	10	5	70	0.3	13.68	64.36	2.80
11					0.5	4.57	88.09	8.39
12					1.0	3.02	92.14	12.71
ZnBr ₂ /CaBr ₂ , ρ = 1.3 г/см³, t = 150 °С, 30 час								
13	-	-	-	-	-	48.41		
14	10	20	10	60	0.5	14.2	70.66	3.41
15					1.0	6.3	86.98	7.68
16	5	5	3	87	1.0	8.9	85.74	5.4
17	20	25	15	40	1.0	10.3	78.72	4.7
ZnBr ₂ /CaBr ₂ , ρ = 1.3 г/см³, t = 150 °С, 30 час								
18	-	-	-	-	-	47.9	-	
19	10	10	10	-	1.0	3.3	93.11	14.51
ZnBr ₂ , ρ = 1.6 г/см³, t = 150 °С, 30 час								
20	-	-	-		-	55.6		
21	15	20	10	55	0.3	35.7	35.79	1.55
22					0.5	15.9	71.42	3.49
23					1.0	7.8	85.97	7.12
ZnBr ₂ /CaBr ₂ , ρ = 2.0 г/см³, t = 150 °С, 48 час								
24	-	-	-	-	-	54.95		
25	15	20	10	55	0.5	7.66	86.01	7.17
26					1.0	4.64	91.55	11.84
ZnBr ₂ /CaBr ₂ , ρ = 2.0 г/см³, t = 150 °С, 72 час								
27	-	-	-	-	-	56.42		
28	15	20	10	55	0.5	8.11	85.62	6.95
29					1.0	4.98	91.17	11.32

93-98%. Оптимальная концентрация компонентов в составе ингибитора составляет, масс. %: тиоцианат натрия (NaTS) - 20, тиоглюконат натрия (NaTQ) – 15, диэтиламин (DEA) – 10, вода – 55.

В дальнейших исследованиях были проведены сравнительные испытания разработанного ингибитора (Нефтегаз - 2016 БР) с ингибитором компании Ashland «COR 350» (табл.3 и рис.2). Исследования проводились на образцах марки стали P110 в течение 3-х суток

при температуре 150 °С.

Установлено, что в солевых растворах с плотностью 1300 кг/м³ и 1600 кг/м³ разработанный нами ингибитор показал лучшие результаты и значительно меньшую скорость коррозии, чем ингибитор коррозии компании Ashland «COR 350». Ниже представлены фото образцов после лабораторных испытаний.

Высокая защитная эффективность разработанного ингибитора связано с тем, что тиоцианат натрия и тиогликонат

Таблица 3

**Результаты сравнительного испытания ингибитора Нефтегаз - 2016 БР
в среде ZnBr₂ ($\rho = 1.3$ и $\rho = 1.6$ г/см³) и сравнение с ингибитором Ashland «COR 350»**

Состав	Тест 1			Повторный тест			Примечания
	Масса образца до теста, г	Масса образца после теста, г	Коррозия, мм/год	Масса образца до теста, г	Масса образца после теста, г	Коррозия, мм/год	
РГС 1.3	14.3100	14.2621	0.3274	15.3611	15.3198	0.2823	Жидкость в ячейке черного цвета, на дне чёрный осадок
РГС 1.6	15.1091	15.0256	0.571	15.3210	15.241	0.5468	Жидкость в ячейке прозрачная. На образце явная питтинговая коррозия
РГС 1.3 + 0.5% Ashland «COR 350»	15.0099	15.0079	0.0137	14.9617	14.9594	0.01572	Жидкость в ячейке прозрачная. Осадок отсутствует
РГС 1.3 + 1% Ashland «COR 350»	15.1255	15.1239	0.01094	15.1264	15.1244	0.01367	Жидкость в ячейке прозрачная. Осадок отсутствует
РГС 1.3 + 0.5% Нефтегаз – 2016 БР	14.9047	14.9024	0.0157	15.4032	15.0058	0.01435	Жидкость в ячейке прозрачная. На дне небольшое количество чёрного осадка
РГС 1.3 + 1% Нефтегаз – 2016 БР	14.2642	14.2631	0.0075	15.0079	15.0068	0.00752	Жидкость в ячейке прозрачная. На дне небольшое количество чёрного осадка
РГС 1.6 + 0.5% Ashland «COR 350»	15.4809	15.4381	0.2926	14.6218	14.5753	0.3178	Жидкость прозрачная, на дне коричневый осадок. На образце явная питтинговая коррозия
РГС 1.6 + 01% Ashland «COR 350»	14.6854	14.6504	0.2392	14.8971	14.8613	0.2447	Жидкость прозрачная, на дне коричневый осадок. На образце явная питтинговая коррозия
РГС 1.6 + 0.5% Нефтегаз – 2016 БР	15.0446	15.4035	0.0075	14.9021	14.9009	0.00820	Жидкость в ячейке прозрачная. На дне небольшое количество серого осадка
РГС 1.6 + 1% Нефтегаз – 2016 БР	14.9421	14.9415	0.0041	14.2625	14.2617	0.00547	Жидкость в ячейке прозрачная. На дне небольшое количество серого осадка

натрия при взаимодействии с ионами железа образуют на поверхности защитный покров и снижают количество растворенного кислорода в среде и в результате снижается скорость коррозии. Диэтаноламина влияет на катодные участки, на поверхности металла и способствует уменьшению скорости коррозии. Катодное ингибирующее действие может быть результатом, как физической адсорбции, так и хемосорбции. Хемосорбция ингибитора происходит через образование координационных ковалентных связей с поверхностными атомами металла, в силу чего ингиби-

тор действует как донор электронов, а металл – как их акцептор. В результате образовавшийся комплекс образует защитный покров на поверхности защищаемого металла и препятствует контакту агрессивного компонента с металлом и в результате снижается скорость коррозии. Диэтаноламин также снижает температуру застывания, и улучшаются эксплуатационные свойства ингибитора.

Таким образом, разработанные ингибирующие составы могут быть рекомендованы для использования при нефтедобыче для защиты нефтепромыслового оборудования.

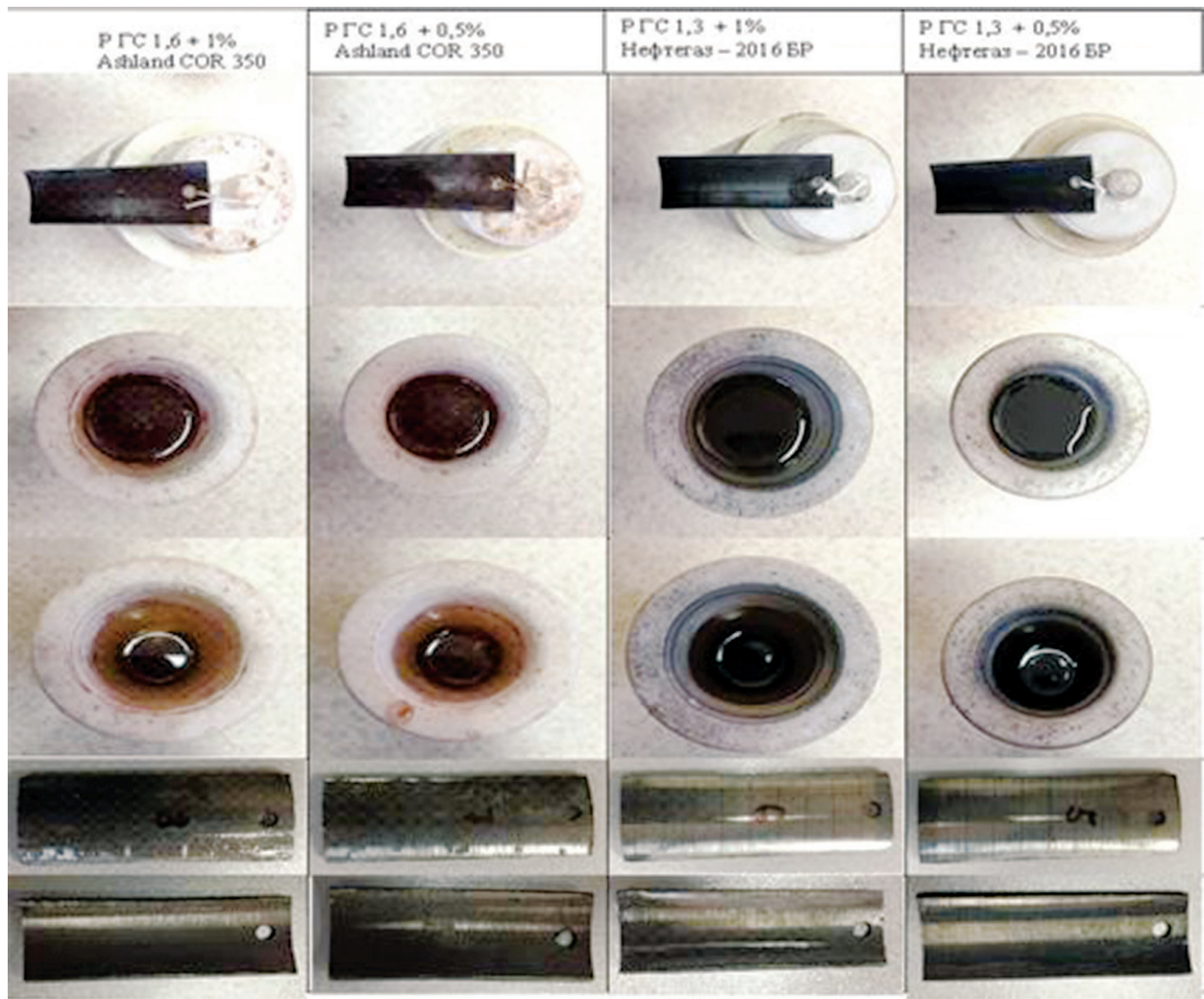


Рис.2. Фото образцов после окончания лабораторных испытаний ингибитора Нефтегаз - 2016 БР в среде $ZnBr_2$ ($\rho = 1.3$ и $\rho = 1.6$) и сравнение с ингибитором Ashland «COR 350»

Литература

1. https://www.slb.com//media/Files/resources/oilfield_review/russia07/spr07/02_perforating.pdf
2. А.А.Исламутдинова, Г.Р.Хайдарова, Ю.К.Дмитриев. Синтез ингибитора коррозии на основе четвертичных аммониевых соединений и анализ защитных свойств //Современные проблемы науки и образования. -2015. -№ 1.
3. <https://doi.org/10.2118/14832-MS>
4. G.H.Zaid, D.P.Horton, K.Brashear. Corrosion inhibitors for drilling fluid brines //US Patent No: 1,662,441. 2016.

References

1. https://www.slb.com//media/Files/resources/oilfield_review/russia07/spr07/02_perforating.pdf
2. A.A.Islamutdinova, G.R.Hajdarova, Yu.K.Dmitriev. Sintez ingibitora korrozii na osnove chetvertichnyh ammonievyyh soedinenij i analiz zaschitnyh svojstv //Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya. -2015. -№ 1.
3. <https://doi.org/10.2118/14832-MS>
4. G.H.Zaid, D.P.Horton, K.Brashear. Corrosion inhibitors for drilling fluid brines //US Patent No: 1,662,441. 2016

Ингибитор коррозии для тяжелых рассолов

**Ф.Г.Велиев, З.А.Шабанова, Э.Ф.Султанов,
С.Б.Алиева, У.Э.Гасанова**
НИПИ «Нефтегаз», SOCAR, Баку, Азербайджан

Реферат

На основе аминов и тисоединений разработаны ингибиторные композиции нового типа для рассолов на основе бромида цинка и бромида кальция. Методом гравиметрических испытаний в лабораторных условиях в интервале температур 120-150 °С исследованы ингибирующие свойства разработанных новых ингибиторных композиций. Испытания показали, что синтезированные ингибиторы коррозии могут эффективно контролировать коррозию углеродистых сталей в рассолах высокой плотности при высоких температурах. Было установлено, что эффективность ингибирования разработанных ингибиторных композиций после 30-72 часов испытаний составляет 93-98%, соответственно.

Ключевые слова: коррозия, ингибитор, тяжелые рассолы.

Ağır duz məhlulları üçün koroziya inhibitoru

**F.Q.Vəliyev, Z.A.Şabanova, E.F.Sultanov,
S.B.Əliyeva, U.E.Həsənova**
«Neftqazelmətdəqiqatlayihə» İnstitutu, SOCAR, Bakı, Azərbaycan

Xülasə

Aminlər və tio birləşmələr əsasında, sink bromid və kalsium bromid əsaslı ağır perforasiya mayeləri üçün yeni növün inhibitor tərkibləri hazırlanmışdır. Laboratoriyada gravimetrik üsul ilə 120-150 °C temperatur intervalında hazırlanmış yeni inhibitor kompozisiyaların inhibirləmə xüsusiyyətlərini araşdırılmışdır. Aparılan sınaqlar sintez edilmiş korroziya inhibitorlarının poladın yüksək temperaturda yüksək sıxlıqlı duz məhlullarında korroziyasını effektiv şəkildə idarə edə biləcəyini göstərmişdir. 72 saat sınaqdan sonra hazırlanmış inhibitor kompozisiyalarının mühafizə effektivinin müvafiq olaraq 93-98% olduğu müəyyən edilmişdir.

Açar sözlər: korroziya, inhibitor, ağır duz məhlulları.