

УДК 620.197.3

**АДСОРБЦІЯ ПОЛІАМІНОЕФІРІВ НА ЗАЛІЗНОМУ ЕЛЕКТРОДІ
ТА ЇХ ІНГІБУЮЧА ДІЯ В СІРКОВОДЕНЬВМІСНИХ
РОЗЧИНАХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ****д.т.н., проф. В.Ф. Волошин, к.х.н., доц. В.С. Скопенко, В.В. Волошина**
Приднєпровська державна академія будівництва та архітектури

Проблема. Нафтогазодобувна промисловість має значні втрати із-за низької надійності і довговічності нафтогазопромислового устаткування і комунікацій при їх експлуатації в сірководеньвмісних електролітах. На об'єктах добування нафти і газу і підтримування пластового тиску (ППТ) мають місце багаточисленні аварії, пов'язані з корозійним руйнуванням обсадних колон, значно ускладнюючі процес раціональної розробки нафтових і газових родовищ і охорони навколишнього середовища. Строки служби трубопроводів при роботі в сірководеньвмісних електролітах нафтогазових промислів в 2-3 рази нижче нормативних, строк служби обсадних колон 8-10 років, в той час як строк служби нафтових і газових родовищ досягає 50 років і більше [1 - 4].

На багатьох нафтогазових родовищах обводнення продукції досягає 80% і більше. В цих умовах, коли утилізують сотні мільйонів м³ агресивних стічних вод, втрати від ліквідації поривів і дострокової заміни трубопроводів надзвичайно великі. Виливи нафтопродуктів і стічних вод наносять непоправні втрати навколишньому середовищу, знижують ефективність і темпи розробки нафтогазових родовищ.

Мега роботи. Надійність і довговічність трубопроводних систем і об'єктів нафтогазодобування стають головними актуальними проблемами. Швидке вирішення цих проблем актуально і є метою цієї праці, яка дає можливість успішної експлуатації і розробки як старих, так і нових родовищ, в продукції яких містяться агресивні компоненти і сірководень. Праця приурочена Північно-Кавказько Мангішлакський нафто-газоносній провінції (ПКМНГП) і Сурхан-Вахський нафтогазоносній області (СВНГО).

Північно-Кавказько-Мангішлакська нафтогазоносна провінція (ІЖМНГП) займає значну площу (610 тис. км²) на суші і акваторії Чорного, Азовського, Каспійського морів. Вона охоплює південні райони України (Одеську, Херсонську, Запорізьку області і Автономну Республіку Крим), Молдову, Російську Федерацію (Ростовську обл., Ставропольський і Краснодарський краї, Республіку Калмикію, Республіку Північна Осетія-Албанія, Кабардино-Балкарську Республіку, Чеченську Республіку, Республіку Інгушетію, Карачаєво-Черкаську Республіку, Республіку Дагестан, Республіку Адігея, Азербайджан, Мангістуську область (плато Мангішлак) і Антирауську область Казахстану. Глибина залягання від 1 до 3 км, а у впадинах 6-8 км, а в краєвих впадинах до 12км. В ПКМНГП виділяються 8 промислово-нафтогазових і газоносних областей: Причорноморсько-Кримська НГО (площа 38 тис км², максимальна товщина осадового чохла 9 км).

Сухан-Вахська нафтогазоносна область (СВНГО) розміщена в межах Таджикистану, Узбекистану і Туркменістану. Загальна площа її досягає 90 тис. км². Максимальна товщина осадового чохла 3-15 км.

Хімічний склад пластових і стічних вод родовищ: 1) по Тоджикнафта (р. довище Кичик-Бель Акбаш- Адир) мг/л: $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ 31814,0; NH_4^+ 80,0; Ca^{2+} 5180,5; Mg^{2+} 2584,0; Cl^- 6397,5; Br^- 314,4; I^- 21,2; SO_4^{2-} 2334,0; HCO_3^- 317,6; HS^- 117,9; H_2S -170. 2) Астраханська ГKM (свердловина Ширяевська) мг/л: $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ 6453,3; NH_4^+ 202,0; Ca^{2+} 1529,6; Mg^{2+} 1025,3; Fe^{2+} 63,0; Fe^{3+} 310,6; Cl^- 12540,4; Br^- 310,2; I^- 37,16; SO_4^{2-} 3286,5; HCO_3^- 1939,2; HS^- 119,4; H_2S 136,7; 3) “Туркменгазпром” родовища: а) Саман-Тепе (Східна Туркменія) мг/л: $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ 44239,8; NH_4^+ 48,2; Ca^{2+} 4509,2; Mg^{2+} 2016,0; Fe^{2+} 4,3; Fe^{3+} 6,8; Cl^- 66520,6; Br^- 30,5; I^- 75,7; SO_4^{2-} 1485,3; HCO_3^- 413,6; H_2S 24,0; H_2S 153,6; б) Західний Шатлик, мг/л: $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ 35946,3; NH_4^+ 63; Ca^{2+} 3652,5; Mg^{2+} 1029,2; Fe^{2+} 1,6; Fe^{3+} 6,4; Cl^- 57631,2; Br^- 123,5; I^- 42,7; SO_4^{2-} .

Як видно з наведених даних пластові і стічні води ПКМНГО і СВНГО відрізняються великою корозійною активністю тому, що містять велику кількість сірководню (136,7 -170 мг/л), гідросульфіда (24,6 - 119,4 мг/л), гідрокарбоната (317,6 - 1939,2 мг/л), сульфату (1485,3 - 3286,5 мг/л).

Наявність сірководню в продукції ПКМНГО і СВНГО зв'язано з життєдіяльністю сульфатвідновлюючих бактерій (СВБ). Наявність СВБ відмічено в продуктивних пластах по “Таджикнафта”, “Астраханському ГKM”, по “Туркменгазпром”, де корозія зовнішньої поверхні обсадних труб потребувала проведення ремонтних робіт через 5-7 років експлуатації. Для захисту від СВБ можна рекомендувати формальдегід. Він не є аміновмісним, але в деякій мірі знижує життєдіяльність СВБ. Низька ступінь захисту формальдегідом (при концентрації 0,1% в дистильованій воді насиченої сірководнем ($Z=33\%$)), а в пластовій (3 б) ($Z=38\%$), тому не дозволяє рекомендувати його в якості інгібітора самостійно, але є можливість для використання його в композиції з поліаміноєфірами при наявності СВБ в агресивному середовищі.

Розвиток паливно-енергетичного потенціалу країні СНД пов'язаний з збільшенням сітки магістральних трубопроводів, транспортування нафту, газу і нафтопродукти. В цих країнах створена могутня система трубопроводів, яка складає біля 600 тисяч кілометрів. На нафтопроводах 40-43%, а на газопроводах біля 23% от казів утворюються із-за корозійних пошкоджень стінок трубопроводів, тому втрати від сірководневої корозії дуже значні і питання боротьби з нею актуальні.

Поліаміноєфіри (“ПАЕ”) отримували контактним гідро-амінуванням дістиленгліколя (ДЕГ) амоніаком (NH_3) в присутності водню (H_2) в молярному співвідношенні 1:30:3 над Ni каталізатором або його сплавами.

“ПАЕ” аналізували хромато-мас-спектрометром LKB -209 з системою оброблення даних LKB - 2130 на скляних капілярних колонах з нерухомими фазами Sp-2100, SE-3 і Sp -1000. Склад “ПАЕ” наведено в таблиці 1.

“ПАЕ” представляє собою унікальний хімічний реагент, тому що містить компоненти, які розчиняються у воді кислотах і лугах. Він технологічний в застосуванні. Основні фізико-хімічні характеристики: колір - темнокоричневий, густина 1,12-1,16 г/см³, температура замерзання 230-250°C, температура спалаху (в закритому тиглі) 165°C, температура замерзання -31,2°C. Важливою перевагою “ПАЕ” є доступність вихідної сировини для виготовлення і мала токсичність (4 клас). Загальний вміст титруемого азота 9-11%

Таблиця 1

Склад "ПАЕ"

№ п/п	Речовина	% вміст
1	2,2-амінодіетиловий ефір	10,4-12,6
2	2-(2аміно-окси)-алканал	11-14
3	β -аміно, амідо-(1-4) діетиленокси морфалін	16-19
4	N[2(2'ациклоокситокси)]-етил морфолі	17-20
5	біс-(морфоліно-N-алкіловий) ефір	7-9
6	N-(2-оксиетил)-морфолін	4-6
7	N,N' -2,2-диморфоліхнодіетиловий ефір	15-18
8	Морфолон-3,2,2'-ди[N-морфоліно] діетиловий ефір	13-19
9	Дистиленгліколь	решта

Адсорбцією "ПАЕ" на залізному електроді досліджували імпедансометрично з допомогою моста змінного струму типу Р-568 або Р-5021 і трьох електродної термостатованої комірки. В якості катода використовували залізо-Армко або залізо зонної плавки відполіровані до дзеркального блиску і запресовані в тефлан. В якості анода застосовували платиновий коаксиально розміщений циліндр і платиновий допоміжний електрод. Електрод порівняння - хлор-срібний. Потенціал відносили до нормального водневого електрода. Розчини готували на бідистиляті, а також вимірювали в пластових водах різних родовищ: 1,2,3(а,б).

Використовували узагальнене рівняння ізотерми А.Н. Фрумкіна:

$$B_0 \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) = \frac{\theta}{n(1-\theta)^n} \exp(-2a\theta)$$

де B_0 -константа адсорбційної рівноваги; a -атракційна стала-міра взаємодій між адсорбованими молекулами;

c -концентрація адсорбата моль/л;

0 - ступінь заповнення поверхні заліза адсорбатом.

Результати досліджень наведені в таблиці 2

Таблиця 2

Адсорбційні параметри ПАЕ і аналогів Dodigen і Dodilube

№	Речовина	a	n	k	c'	φ_N	A	Γ_m	S	B
1	Поліаміноєфіри	-1,04	1,02	1,23	3,0	0,25	1,06	4,2	40,6	124
2	Dodigen	+1,23	1,03	1,4	8,2	0,18	1,03	4,2	42,6	130
3	Dodilube	+1,32	1,36	1,04	1,4	0,24	1,26	4,1	53,2	148

Із таблиці 2 слідує, що для поліаміноєфірів $a < 0$, тобто спостерігається притягання між адсорбованими молекулами, а для інгібіторів "Dodigen" і "Dodilube" $a > 0$, тобто спостерігається відштовхувальна взаємодія.

Вимірювання швидкості корозії сталювого (ст.3) електрода в середовищах 2.3, (а,б), проводили гравіметричним методом. Цей метод оцінки швидкості корозії заключається у вимірюванні втрати маси за певний термін мета-

левих зразків, які знаходяться в агресивному середовищі. Швидкість корозії без інгібітора при $t=35^{\circ}\text{C}$ складає для Ст 3 $0,91\text{г}/\text{м}^2\text{год}$ і знижується в присутності "ПАЕ".

Досліджено вплив хімічних реагентів ("ССБ", "Хромпик", "КМЦ" /Тіпан", "Декстрин", " ВКС," "Окзил") на властивості інгібованих тампонажних розчинів електролітів з допомогою "ПАЕ". (ТРЕ); ці реагенти найбільш широко і використовуються при цементуванні газових і газоконденсатних свердловин в ПКМНГЛ і СВНГО.

Встановлено, що "Тіпан" не рекомендується використовувати для обробки " I ТРЕ", а застосування "КМЦ" бажано лише в малих концентраціях. [11,12,13].

Реагенти " ВКС" I " Окзил" хімічно не сумісні з "ПАЕ", тому для обробки ПАЕ" не рекомендується.

Можливо використовувати спеціальні добавки-регулятори технологічних властивостей " IТРЕ", "Хромпіка", "декстрина", "бури" і "С/ДБ" в кількостях не більше 0,2% від маси цементу[14-20].

Для забезпечення високого ступеню захисту обсадних труб від сірководневої корозії рекомендується "ПАЕ". Швидкість корозії сталі У-9 в витяжці, яка містить "ПАЕ" знижується до $0,06-0,03\text{г}/\text{м}^2\text{год}$ при температурі 35°C . З врахуванням адсорбції інгібітора "ПАЕ" на поверхні гідратних новоутворень його концентрація у воді затворення для різних типів цементів знаходиться в межах 1,5-2,0%.

Таблиця 3

Захисні дії інгібіторів

Інгібітори	Концентрація Інгібіторів, %	Ступінь захисту, % при 35°C			
		Родовища			
		Кичик-Бель Акбаш-Адир	Ширяєвське	Саман-Тепе	Західний Патлик
"ПАЕ"	0,01	52,7	55,8	60,4	62,5
	0,1	80,6	81,3	82,6	86,7
	1,0	92,7	93,4	97,8	98,6
"Dodigen"	0,01	15,6	12,3	11,8	10,6
	0,1	30,2	28,6	17,9	18,2
	1,0	65,6	58,9	56,9	55,9
"Dodilube"	0,01	12,3	10,6	9,7	11,0
	0,1	40,3	37,2	29,4	19,7
	1,0	63,8	60,2	59,2	60,8

Аналіз отриманих результатів (таблиця 3) дозволяє зробити наступні висновки. Інгібітор "ПАЕ" виявив високі захисні властивості дозволяючи використовувати його в дослідно промислових умовах. Наявність в агресивних

середовищах S^2- , Br^- , I^- , SH^- аніонів приведе до підсилення ефективності інгібітора "ПАЕ" ("ефект синергізму").

Приведені аніони адсорбовані на залізі виконують роль аніонних містків, які полегшують адсорбцію інгібітора "ПАЕ" катіонного типу R^+ . До останніх належать і "ПАЕ", які за рахунок реакції протонізації перетворюються в органічні катіони. В результаті взаємодії проміжного комплексу $\text{Fe}(\text{HS}^-)$ з органічним катіоном R^+ на поверхні метала виникають міцні поверхневі сполуки $\text{Fe}(\text{H-S-R})$, які, з одного боку, здатні служити поставщиками протонів для катодного процесу, а з іншого - затруднюють анодну реакцію іонізації метала. Крім того, адсорбовані катіони інгібітора змінюють Ψ_1 -потенціал в позитивну сторону, що також сприяє уповільненню реакції розряду іонів водню [8].

Захищена для інгібітора "ПАЕ" в дистильованій воді по відношенню до сталі при концентрації 0,1% складає 78%, тоді як в природних і стічних водах ступінь захисту досягає 90-98%. В той же час для аналогів спостерігали зворотну: в воді насиченій сірководнем для інгібіторів "Dodigen" і "Dodilube" складає 60,0% і 50,0% відповідно, а в пластовій воді 26,0% і 30% відповідно. І (е означає, що аналоги-інгібітори не амінного типу, для них ефект синергізму не спостерігається і вони не можуть бути рекомендовані для цієї мети).

Як свідчать імпедансометричні дослідження адсорбція "ПАЕ" в області потенціалів незарядженої поверхні заліза 0,2-0,6 в (н.в.е.) диференціальна ємкість знижується до 3 мкФ/см^2 , що характерно для полімолекулярної адсорбції на поверхні заліза і притягальній взаємодії між адсорбованими молекулами інгібітора (його, атракційна стала більша нуля).

Висновок. Вперше синтезований каталітичним методом інгібітор "ПАЕ". Він може бути широко використаний в ІТРЕ сумісно з коректуючими реагентами: "КМЦ", "Хромпик", "Декстарин", "Бура" і "СДБ", в ПКМНП, СПНГО і інших газо-нафтоносних провінціях.

ВИКОРИСТАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Гельман Н.Э. Определение углерода и водорода в органических соединениях. / Н.Э. Гельман, Е.Н. Бунэ. - М.: Наука, 1974. - 160с.
2. Губен-Вейль. Методы органической химии. Методы анализа. / Губен-Вейль. - М.: Химия, 1967. - Т.2. - 1032 с.
3. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. / В.А. Климова - М.: Химия, 1975. - 321с.
4. Крешков А.П. Основы аналитической химии / А.П. Крешков - М.: Химия, 1976. - 480с.
5. Шарло Г. Методы аналитической химии. / Г. Шарло - М.Л.:Химия, 1965. - 975с.
6. Легезин Н.Е. Борьба с коррозией при добыче сероводородсодержащих нефтей и газов / Н.Е. Легезин, А.А. Гоник // Борьба с коррозией в нефтегазовой промышленности - ТНТ ВНИИОЭНТ, 1984. - 64с.
7. Кравцов В.М. Стойкость томпажных материалов в сероводородной среде / В.М. Кравцов, К.Н. Евстегнеев, Ф.А. Агзамов // Газовая промышленность, 1993. - №11. - 69 с.

8. Волошин В.Ф. Защита оборудования скважин от углекислотно-сероводородной электрохимической коррозии / В.Ф. Волошин, В.С. Скопенко, В.В. Волошина // Строительство, материаловедение, машиностроение. – 2011. - Вып.62. - С. 109-112.
9. Волошин В.Ф. Ингибирующие композиции для защиты внутренней поверхности обсадных колонн от сероводородной электрохимической коррозии / В.Ф. Волошин, В.С. Скопенко, В.В. Волошина // Строительство, материаловедение, машиностроение. – 2011 - Вып 62. – С. 113-118.
10. Волошин В.Ф. Комплексные ингибирующие композиции для защиты оборудования скважин от углекислотно- сероводородной электрохимической коррозии / В.Ф. Волошин, В.С. Скопенко, В.В. Волошина // Строительство, материаловедение, машиностроение. – 2011 - Вып.62. – С. 119-123.
11. Волошин В.Ф. Применение ингибированных тампонажных растворов / В.Ф. Волошин, В.С. Скопенко, В.В. Волошина // Газовая промышленность. – 1986. - №12 - С.38-39.
12. Волошин В.Ф. Тампонажный раствор для цементирования скважин в условиях воздействия агрессивных сред / В.Ф. Волошин, Л.В. Перейма // Научно-технические достижения в нефтяной промышленности. - 1990. -Вып. 10 - С. 31-32.
13. Волошин В.Ф. О потенциале незаряженной поверхности железа в кислой среде / В.Ф. Волошин, А.П. Авдеенко // Вопросы химии и химической технологии. – 1977. - Вып.48 - С.40-53.
14. А.с.1236774 с 23F 11/04, 11/14. Ингибитор сероводородной коррозии стали / В.Ф.Волошин, Л.А. Мазалевская, В.С. Скопенко. №3806829. Заявл. 17.07.84. Зарег.. 08.02.86.-6с.
15. С.1495356 E21B 33/138. Способ химической обработки тампонажных растворов / В.Ф. Волошин, Л.А. Мазалевская, В.С. Скопенко №4268789. Заявл. 11.05.87. Зарег 22.03.89.-10с.
16. А.с 134 7539 E21B 33/138 Ингибирующая добавка для тампонажного раствора / В.Ф Волошин, В.С.Бакуменко, Г.Д.Дибров. №3833826. Заявл. Зарег 22. 07. 87.-8с.
17. А.с 1595057 E 21B 33/138. Тампонажный раствор / В.Ф. Волошин, Ю.М. Петраков, А.А.Перейма №4608575 Заявл. 25.11.88. Зарег.22.05.90.-10с.
18. А.с 1652312 с 04В 26/100 Интенсификатор помолы. / В.Ф.Волошин, А.И. Бегун, И.А. Пунагин.№4431842. Заявлено 30.05.88.Зарег.01.02.91.
19. А.С. 898733 С 07 Д 401/04, с23F 11/14. Нитрилы 4,8- диметил-3,4-эпоксидиалкил-аминономем -7-овый кислоты как ингибиторы коррозии углеродистой стали / В.Ф. Волошин, Л.П. Глушко, В.С. Скопенко № 298 4182 Заявл.09.07.80. Зарег. 14.09.81 .-8с.
20. А.с 12580/ С04В 24/330. Композиция для тампониования скважин / В.Ф.Влошин, В.С.Бакуменко, Г.Д.Дибров.№ 382769. Заявл. 17.12.84. Зарег.15.05.86.-10с.