

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Казанский национальный исследовательский
технологический университет

Я. В. Ившин, А. Е. Лестев

ЗАЩИТА ОБОРУДОВАНИЯ ИНГИБИТОРАМИ КОРРОЗИИ В НЕФТЯНОЙ ОТРАСЛИ

Учебное пособие

Под редакцией А. Ф. Дресвянникова

Казань
Издательство КНИТУ
2021

УДК 620.197.3:622.323.05

ББК 34.662:35.514я7

И 25

*Печатается по решению редакционно-издательского совета
Казанского национального исследовательского технологического университета*

Рецензенты:

канд. хим. наук Е. В. Миронова

канд. хим. наук Е. А. Кураמיшина

Ившин Я. В.

И 25

Защита оборудования ингибиторами коррозии в нефтяной отрасли : учебное пособие / Я. В. Ившин, А. Е. Лестев; под ред. А. Ф. Дресвянникова; Минобрнауки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань : Изд-во КНИТУ, 2021. – 112 с.

ISBN 978-5-7882-3086-3

Приведена классификация ингибиторов коррозии, рассмотрен механизм действия активных компонентов, представлены требования нефтяных компаний к нормируемым показателям качества.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлению подготовки 18.03.01 «Химическая технология» (профили «Технологии электрохимических производств» и «Технологии защиты от коррозии»), магистров, обучающихся по направлению подготовки 18.04.01 «Химическая технология» (программа «Коррозия и защита металлов»).

Подготовлено на кафедре технологии электрохимических производств.

УДК 620.197.3:622.323.05

ББК 34.662:35.514я7

ISBN 978-5-7882-3086-3

© Ившин Я. В., Лестев А. Е., 2021

© Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1. ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ.....	6
1.1. Термины в области добычи, транспортировки и переработки углеводородного сырья.....	6
1.2. Термины в области коррозии нефтяного оборудования.....	7
1.3. Термины в области определения показателей и методов испытаний химреагентов для борьбы с коррозией.....	10
Контрольные вопросы.....	12
2. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ В НЕФТЕГАЗОВОЙ ОТРАСЛИ.....	14
3. КОРРОЗИЯ ВНУТРИСКВАЖИННОГО ОБОРУДОВАНИЯ.....	17
4. КЛАССИФИКАЦИЯ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ.....	22
Контрольные вопросы.....	30
5. МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ.....	31
6. ТРЕБОВАНИЯ К ИНГИБИТОРАМ КОРРОЗИИ.....	38
6.1. Требования к нефтепромысловым ингибиторам коррозии.....	38
6.2. Требования к ингибиторам коррозии, применяющимся на нефтеперерабатывающих заводах.....	44
Контрольные вопросы.....	46
7. ЖИЗНЕННЫЙ ЦИКЛ ОТ ПРОИЗВОДСТВА ДО ПРИМЕНЕНИЯ.....	48
Контрольные вопросы.....	53
8. МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ.....	54

8.1. Гравиметрический метод (ГОСТ 9.506-87)	58
8.2. Электрохимический метод (ГОСТ 9.506-87 и ГОСТ 9.514-99, ASTM G 5-94 «Стандартный метод коррозионного испытания потенциометрическим методом»)	60
8.3. Метод вращающегося барабана (ASTM G202 и ASTM G184).....	63
Контрольные вопросы	64
9. ПРИМЕНЕНИЕ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ ДОБЫЧИ И ПОДГОТОВКИ НЕФТИ.....	65
9.1. Описание технологического процесса добычи и подготовки нефти.....	65
9.2. Мониторинг коррозии	82
9.3. Статистические параметры для оценки эффективности применения ингибиторов коррозии	84
10. ПРИМЕНЕНИЕ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ НА НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ЗАВОДАХ.....	88
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	90
ПРИЛОЖЕНИЕ	94

Введение

На современном этапе разработки нефтяных месторождений требуется применение большого спектра химических реагентов для борьбы с осложнениями, возникающими в процессе добычи нефти (коррозией, асфальтосмолопарафиновыми и солевыми отложениями), разделения водонефтяной эмульсии, понижения вязкости нефти. Среди антикоррозионных мероприятий особого внимания заслуживает использование ингибиторов коррозии, поскольку является эффективным и экономически целесообразным методом борьбы с коррозией. Именно поэтому ингибиторная защита от коррозии представляется одним из основных направлений химизации нефтедобычи.

Под термином «ингибиторы коррозии» понимают химические вещества, которые влияют на физико-химические процессы в коррозионной системе и способны предотвращать, сдерживать или останавливать коррозию. Эти вещества, сохраняя функциональные свойства металлических поверхностей и металлоизделий, уменьшают наносимый коррозией вред. В более узком понимании ингибиторами называют такие растворенные в растворах электролитов вещества, которые накапливаются на границе раздела фаз «металл–раствор электролита» вследствие адсорбции на поверхности металла. Ингибиторы, введенные в агрессивную среду в очень малых количествах, способны уменьшать скорость коррозии в разы. Использование ингибиторов и ингибированных материалов позволяет подавлять коррозию практически в любых средах: в различных газах, в пресной и морской воде, при воздействии кислот, оснований и сильных окислителей, в охлаждающих жидкостях, в моторных маслах, в гетерогенных системах типа «вода–углеводороды».

В данном учебном пособии рассмотрены особые требования нефтяной отрасли к ингибиторам коррозии, физико-химическим свойствам, методам их испытаний, а также технология применения ингибиторов коррозии на примере реальных технологических регламентов.

1. ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

1.1. Термины в области добычи, транспортировки и переработки углеводородного сырья

Объект добычи углеводородного сырья компании (ОДУСК) – площадочные объекты, все виды трубопроводов, а также погружное оборудование, вовлеченные в процессы добычи, подготовки и транспортировки нефти, газа и воды.

Подготовка нефти – производственная деятельность по подготовке нефти к дальнейшей поставке потребителю, включающая процессы обезвоживания (отделение воды), обессоливания (удаление солей), стабилизации (отделение легких фракций) для получения нефти с характеристиками, определенными технологическим регламентом.

Производственный процесс добычи нефти (добыча) – производственная деятельность с целью получения нефти в определенном количестве и определенного качества, включающая технологические процессы по строительству, освоению, эксплуатации, ремонту, реконструкции, консервации и ликвидации скважин, интенсификации извлечения продукции скважин, утилизации отходов производства, а также по сбору и подготовке нефти.

Производственный процесс транспорта нефти – производственная деятельность по перемещению нефти по трубопроводам до пунктов подготовки, переработки или хранения.

Производственный процесс хранения нефти – производственная деятельность по содержанию нефти и газа в резервуарах или специально предусмотренных для этого емкостях.

Реконструкция скважины – комплекс мероприятий по изменению конструкции скважины и ее назначения, предусмотренных проектной документацией.

Ремонт скважины – комплекс мероприятий по устранению повреждений и аварий с внутрискважинным оборудованием, изоляции водопритоков, дополнительной перфорации, забурированию новых стволов и других мероприятий по восстановлению условий нормальной эксплуатации скважины в соответствии с проектной документацией.

Строительство скважины – совокупность производственных процессов по монтажу буровой установки, проведению подготовительных работ (обеспечение веществами, материалами, энерго- и водообеспечением и т. д.), оснащению скважины, бурению, разобщению пластов, демонтажу бурового оборудования, освоению скважины в соответствии с проектной документацией.

Углеводородное сырье – нефть и попутно добываемый с нефтью углеводородный газ.

Химизация производственных процессов (химизация) – использование химических реагентов в технологических процессах добычи, промышленного сбора, подготовки и транспортировки углеводородного сырья и воды.

Центральный пункт сбора (ЦПС) – объект наземной инфраструктуры, предназначенный для сбора и дальнейшей подготовки транспортируемого углеводородного сырья или товарной нефти.

1.2. Термины в области коррозии нефтяного оборудования

Коррозия – это разрушение твердых тел, вызванное химическими и электрохимическими процессами, развивающимися на поверхности тела при его взаимодействии с внешней средой.

Коррозия металла – это физико-химическое взаимодействие металла со средой, ведущее к его разрушению.

Коррозионная или агрессивная среда – среда, в которой металл подвергается коррозии (корродирует).

Эрозия – разрушение поверхности материала под влиянием механического воздействия природных факторов, таких как дожди, ветры, песчаная пыль и пр.

По характеру взаимодействия металла со средой коррозия подразделяется на следующие типы:

– *химическая коррозия* – взаимодействие металла с коррозионной средой, при котором окисление металла и восстановление окислительной компоненты коррозионной среды протекают в одном акте;

– *электрохимическая коррозия* – разрушение металла под действием электролита при протекании двух самостоятельных, но взаимосвязанных процессов – анодного и катодного.

По условиям протекания коррозионного процесса выделяют следующие виды коррозии:

– *атмосферная коррозия* (в воздухе, в атмосфере);

– *биокоррозия* – коррозия под действием микроорганизмов или продуктов их жизнедеятельности;

– *жидкостная коррозия* (в жидкой среде; в электролитах, неэлектролитах);

– *контактная коррозия* (при контакте разнородных металлов в электролите);

– *коррозия под напряжением* (при совместном воздействии агрессивной среды и механических напряжений);

– *коррозионная кавитация* (при одновременном коррозионном и ударном воздействии);

– *коррозионная эрозия* (при одновременном воздействии агрессивной среды и механического износа);

– *подземная коррозия* (под действием растворов солей в почвах и грунтах);

– *структурная коррозия* (обусловлена структурной неоднородностью сплава);

– *термоконтактная коррозия* (за счет температурного градиента, обусловленного неравномерным нагреванием поверхности металла);

– *фреттинг-коррозия* (при воздействии агрессивной среды в условиях колебательного перемещения двух трущихся поверхностей относительно друг друга);

– *щелевая коррозия* (коррозия в узких щелях, зазорах, резьбовых соединениях оборудования, эксплуатирующегося в электролитах, местах неплотного контакта металла с изоляционным материалом);

– *электрокоррозия* (под действием внешнего источника тока или блуждающего тока).

По виду разрушения выделяют следующие виды коррозии:

– *местная коррозия* (локализуется на отдельных участках поверхности);

– *сплошная (общая) коррозия* (протекает по всей поверхности металла), которая, в свою очередь, делится на *равномерную коррозию*, протекающую с одинаковой скоростью по всей поверхности металла,

и *неравномерную коррозию*, протекающую на различных участках поверхности с неодинаковой скоростью.

По типу разрушения коррозионные процессы подразделяются на следующие виды:

- *коррозия пятнами* (диаметр поражений больше их глубины);
- *коррозионное растрескивание* (протекает при одновременном воздействии коррозионной среды и растягивающих остаточных или приложенных напряжениях);
- *межкристаллитная коррозия* (разрушение сосредоточено по границам зерен металла или сплава);
- *нитевидная коррозия* (разрушение металла под слоем неметаллических покрытий в виде нитей);
- *ножевая коррозия* (протекает вдоль сварного соединения в сильно агрессивных средах);
- *подповерхностная коррозия* (начинается с поверхности, но преимущественно распространяется под поверхностью металла, вызывая его вспучивание и расслоение);
- *сквозная коррозия* (разрушение металла насквозь в виде свище);
- *точечная, или питтинговая, коррозия* (малые поперечные размеры при значительной глубине);
- *язвенная коррозия* (глубокое поражение участка поверхности ограниченной площади).

Для борьбы с коррозией применяют химические реагенты.

Химический реагент – вещество или смесь веществ, добавляемые в водонефтегазовые смеси для воздействия на процессы, связанные с добычей, сбором, подготовкой и транспортом углеводородного сырья и воды. Химреагенты для борьбы с коррозией:

Бактерицид (БЦ) – химический реагент, применяемый для подавления роста и развития сульфатовосстанавливающих и других бактерий.

Ингибитор коррозии (ИК) – химический реагент, который при введении в коррозионную среду (в незначительном количестве) снижает скорость коррозии металла.

Ингибиторы коррозии для кислотных составов – вещества, снижающие коррозионное воздействие кислоты на оборудование при ее транспортировке, перекачивании и хранении. Обычно ингибиторы добавляются в количестве не более 1 % от объема кислоты.

Комплексный ингибитор солеотложения и коррозии – химический реагент комплексного действия, обладающий свойствами ингибитора солеотложения и ингибитора коррозии.

Нейтрализатор сероводорода (НС) – химические реагенты, предназначенные для нейтрализации сероводорода и легких меркаптанов в обрабатываемой среде.

Поглотитель кислорода (ПК) – химический реагент, предназначенный для снижения содержания и удаления растворенного в воде кислорода.

Технология применения ингибитора коррозии включает закачку ингибитора при разных режимах дозирования.

Дозирующее устройство – устройство, предназначенное для дозированной подачи химических реагентов.

Индекс подачи – отношение числа дней отчетного периода, в котором дозировка была равна плановой (допускаются отклонения не более 10 % от расчетной дозировки), к общему количеству дней в отчетный период.

Рассредоточенная закачка – технология защиты трубопроводов, основанная на подаче ингибитора с разных точек с последующим поступлением его к одному защищаемому объекту. Как правило, в качестве точек дозирования применяются добывающие скважины. Особенность рассредоточенной закачки заключается в том, что, кроме основного объекта защиты (трубопровода), производится защита внутрискважинного оборудования.

Применение ингибиторов коррозии осуществляется с постоянным мониторингом коррозии.

Мониторинг коррозии – процесс наблюдения за основными характеристиками перекачиваемой жидкости, остаточным содержанием ингибитора коррозии, скоростью коррозии с использованием узла контроля коррозии, расположенного, как правило, в конце защищаемого участка трубопровода или на наиболее коррозионно-опасном участке.

1.3. Термины в области определения показателей и методов испытаний химреагентов для борьбы с коррозией

Групповые лабораторные испытания химических реагентов (ГЛИ) – лабораторные испытания группы химических реагентов, проводимые в одинаковых условиях.

Исполнитель лабораторных испытаний – лаборатория нефтяной компании или сторонняя организация с аккредитованной в соответствующем порядке испытательной лабораторией, осуществляющие лабораторные испытания химического реагента согласно утвержденной программе лабораторных испытаний.

Испытательная лаборатория – лаборатория, выполняющая испытания химических реагентов на предмет их соответствия требованиям нормативных документов.

Лабораторные испытания химического реагента (ЛИ) – испытания химического реагента, проводимые в лабораторных условиях, связанные с поиском эффективных дозировок и реагентов.

Лабораторное заключение – документ, подготавливаемый испытательной лабораторией по результатам проведенных испытаний по идентификации продукции, который включает в себя физико-химические характеристики.

Лабораторный образец – проба химического реагента, отобранная непосредственно для проведения лабораторного анализа.

Метод испытаний – совокупность конкретно описанных операций, выполнение которых обеспечивает получение результатов испытания с установленными показателями точности.

Минимальная эффективная дозировка – минимальная дозировка химического реагента, при которой сохраняется его эффективность.

Нормативный документ – документ, устанавливающий правила, общие принципы или характеристики, касающиеся различных видов деятельности или их результатов.

Паспорт партии (паспорт качества) химического реагента – сопроводительный документ, устанавливающий качество химического реагента и его технические характеристики, а также соответствие представленного химического реагента ГОСТ, ТУ и иным нормативным документам.

Опытно-промышленные испытания химического реагента (ОПИ) – испытания опытных партий химического реагента на действующих объектах добычи углеводородного сырья.

Опытная партия химического реагента – количество химического реагента, необходимое для проведения опытно-промышленных испытаний, сопровождаемое соответствующим комплектом разрешительной документации.

Производитель (поставщик) химического реагента – сторонняя организация, осуществляющая полный цикл производства и/или

поставки товарной формы химического реагента, а также являющаяся заявителем продукции при закупочных процедурах.

Партия химического реагента – любое количество химического реагента, на которое выдается один документ (паспорт), соответствующее по показателям качества указанным в нем параметрам.

Подрядная (сервисная) организация – юридическое лицо, которое выполняет работы по договору подряда, заключаемому с заказчиком в соответствии с Гражданским кодексом Российской Федерации.

Предлабораторные исследования химических реагентов – исследования химических реагентов в лабораторных или промышленных условиях, проводимые производителем (поставщиком) химических реагентов или специализированными организациями и направленные на поиск эффективных марок с учетом технологических условий промысла.

Стендовые испытания – работы по оценке эффективности химического реагента, проводимые в условиях промысла с использованием проточных ячеек, подключаемых непосредственно к трубопроводу для максимального моделирования условий перекачки.

Текущий контроль химического реагента – контроль соответствия химических реагентов установленным в нормативно-технической документации требованиям во время хранения на базах хранения и использования.

Технические условия – документ, устанавливающий технические требования, которым должны удовлетворять конкретное изделие, материал, вещество или их группа.

Товарная форма химического реагента – вид, в котором химический реагент поставляется потребителю.

Удельный расход химического реагента – количество химического реагента, необходимое для достижения заданного уровня технологических показателей, отнесенное к единице обрабатываемой среды.

Контрольные вопросы

1. Как называется химический реагент, который при введении в коррозионную среду (в незначительном количестве) снижает скорость коррозии металла?

2. Какие химреагенты используются для борьбы с коррозией в нефтяной отрасли? Выберите правильные ответы (возможно, несколько):

- a. ингибитор коррозии;
- b. деэмульгатор;
- c. ингибитор парафиноотложений;
- d. нейтрализатор сероводорода;
- e. поглотитель сероводорода.

3. Разрушение металла под действием электролита при протекании двух самостоятельных, но взаимосвязанных процессов – анодного и катодного – это...

2. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ В НЕФТЕГАЗОВОЙ ОТРАСЛИ

Начало применения химических реагентов (химреагентов) в нефтяной отрасли России официально принято относить к 1916 г., хотя при добыче нефти их начали использовать еще в конце XIX в. Дальнейшая интенсификация процессов добычи, подготовки и транспорта нефти потребовала новых, более эффективных химреагентов в нефтедобыче и транспорте нефти, особенно химреагентов для повышения нефтеотдачи, деэмульгаторов, ингибиторов коррозии, соле- и парафиноотложений, депрессантов. На первом этапе химизации нефтяной отрасли в СССР применялись в основном импортные химреагенты, так как имеющиеся отечественные значительно уступали им как по эффективности, так и по качеству.

Современный этап эксплуатации нефтегазовых месторождений характеризуется осложнением добычи нефти вследствие увеличения доли трудноизвлекаемых запасов, роста фонда скважин с различными видами осложнений за счет выпадения солей, асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО), гидратов, обводнения и эмульгирования скважинной продукции. При этом прослеживается четкая тенденция снижения эффективности проводимых работ в данных направлениях. Кроме того, остро стоит вопрос коррозионной активности добываемого флюида. В России традиционно добывается большое количество высокосернистой нефти.

Можно выделить три группы технологических процессов по нефтепромысловой химизации:

- борьба с осложнениями в процессе добычи нефти;
- борьба с осложнениями при сборе, транспортировке и подготовке нефти;
- прочие технологические процессы с применением химических реагентов.

Борьба с осложнениями в процессе добычи нефти включает в себя:

- предотвращение и удаление солеотложений;
- предотвращение и удаление АСПО;
- предотвращение гидратообразования;
- предотвращение коррозии;
- щадящее глушение скважин;

- ремонтно-изоляционные работы в скважине с применением химических реагентов;
 - регулирование реологических свойств добываемых жидкостей.
- Борьба с осложнениями при сборе, транспортировке и подготовке нефти предполагает:
- защиту от коррозии трубопроводных систем;
 - регулирование реологических свойств транспортируемых жидкостей;
 - контроль и регулирование взаимного влияния химических реагентов;
 - путевую деэмульсацию с применением химреагентов;
 - подготовку закачиваемой в пласт воды с применением химреагентов;
 - борьбу с биозараженностью нефтепромысловых объектов;
 - борьбу с солеотложением на установках подготовки и в печах подогрева.

Прочие технологические процессы с применением химических реагентов включают в себя:

- входной контроль качества химических реагентов;
- хранение химических реагентов;
- приготовление технологических жидкостей, растворов химических реагентов, кислот, щелочей и др.;
- глушение скважин и проведение технологических операций с растворами;
- обработку призабойной зоны скважины активными составами (кислоты, щелочи, растворители и др.);
- гидроразрыв пласта;
- регенерацию, повторное применение отработанных растворов;
- утилизацию химических реагентов.

Пластовый флюид (пластовая жидкость) обладает кислотными свойствами и содержит меркаптаны и сероводород. Уровень содержания сероводорода в пластовом флюиде может составлять 0,11 % мол. (0,02 % вес.). Металлоемкое подземное и наземное нефтепромысловое оборудование и материальные трубопроводы подвержены интенсивной коррозии под действием агрессивных агентов: сероводорода, углекислого газа, кислорода, органических кислот, а также в результате жизнедеятельности сульфатовосстанавливающих бактерий.

Можно выделить несколько типов сред, охватывающих большинство нефтепромысловых скважин:

1. Неаэрированная без сероводорода. Среда никогда не контактировала с кислородом воздуха, или он удален до концентрации менее 0,05 мг/л.

2. Неаэрированная с сероводородом. Нет контакта с кислородом воздуха, а содержание растворенного сероводорода составляет более 1 мг/л.

3. Аэрированная без сероводорода. Содержание растворенного кислорода в среде превышает 0,05, а сероводорода – менее 1 мг/л.

4. Аэрированная с сероводородом. Содержание растворенного сероводорода составляет более 1 мг/л, есть контакт с кислородом воздуха.

Растворимость кислорода в электролитах зависит от степени их минерализации, температуры, давления, наличия в них примесей, способных взаимодействовать с кислородом.

При коррозии малоуглеродистой стали в нейтральных средах процесс коррозии лишь на 3 % определяется катодным процессом водородной деполяризации, а остальная составляющая определена кислородной деполяризацией. Скорость коррозии стали растет практически прямо пропорционально увеличению содержания растворенного кислорода. Проблема коррозионных разрушений нефтепромысловых объектов, в особенности различных технологических трубопроводных систем, достаточно серьезная и требует безотлагательного решения. Данная проблема существует практически во всех нефтедобывающих регионах, независимо от условий добычи, эксплуатации оборудования, состава добываемой продукции.

Одним из видов антикоррозионных мероприятий является ингибиторная защита трубопроводов системы нефтесбора и поддержания пластового давления, основанная на применении химических реагентов – ингибиторов коррозии, защитное действие которых напрямую зависит от способности адсорбироваться и образовывать на поверхности металла защитную пленку. Признано, что замедление коррозии с помощью ингибиторов является одним из наиболее эффективных нетехнологических методов борьбы с коррозией, дающих наилучшие результаты в системах большой протяженности. К таким системам относятся скважины, нефтесборные и напорные коллекторы, водоводы системы ППД, газопроводы различного назначения.

3. КОРРОЗИЯ ВНУТРИСКВАЖИННОГО ОБОРУДОВАНИЯ

Термин «коррозия» применим к металлам, бетону, некоторым пластмассам и другим материалам. Коррозия полимеров называется деструкцией. Кроме коррозии, металлические конструкции, в частности строительные, подвергаются действию эрозии – разрушению поверхности материала под влиянием механического воздействия. Эрозию провоцируют дожди, ветры, песчаная пыль и прочие природные факторы.

Коррозия – это физико-химическое взаимодействие металла со средой, ведущее к разрушению металла. В результате коррозии металлы переходят в устойчивые соединения – оксиды или соли, в виде которых они находятся в природе. В дальнейшем под термином «коррозия» будет подразумеваться коррозия металлов. Согласно международному стандарту ISO 8044 «Коррозия металлов и сплавов. Общие термины и определения» под коррозией понимают физико-химическое или химическое взаимодействие между металлом (сплавом) и средой, приводящее к ухудшению функциональных свойств металла (сплава), среды или включающей их технической системы.

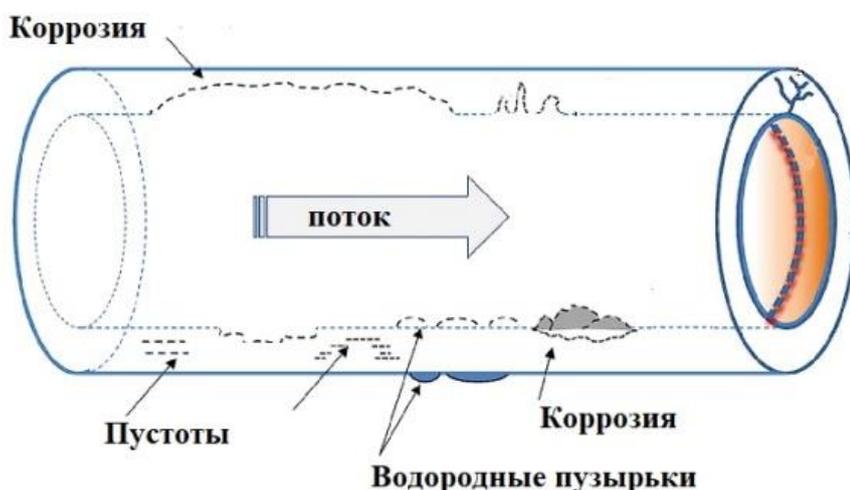


Рис. 3.1. Схематичное изображение процесса коррозии в трубе

Способы защиты от коррозии:

- рациональное конструирование;
- снижение агрессивности коррозионной среды;
- нанесение покрытий;

– изменение электродного потенциала защищающей конструкции.

Мероприятия по борьбе с внутренней коррозией:

1. Трубопроводы, НКТ и другое внутрискважинное оборудование:

– выбор типа трубы (материал, покрытие);

– выбор стали при строительстве и ремонте в зависимости от коррозионно-агрессивной среды;

– разработка и внедрение стандартов по подбору внутрискважинного оборудования и трубопроводов, включающих методы защиты от коррозии.

2. Химические реагенты для борьбы с коррозией:

– подбор ингибиторов коррозии, бактерицидов, поглотителей кислорода и др.;

– составление программы обработок, технологии дозирования;

– разработка и внедрение стандартов по подбору и применению химреагентов, оценке их эффективности и входному контролю качества.

3. Сервисные операции по обработке химреагентами:

– разработка и внедрение регламентов обработки;

– контроль физических операций по обработке.

При добыче нефти применяются разные типы труб:

– насосно-компрессорные (НКТ);

– обсадные;

– бурильные;

– для нефтепромыслового транспорта.

Трубы используются в процессах крепления стволов скважин и образования каналов внутри скважин, подвески оборудования в скважине, прокладки трубопроводов по территории промысла.

Насосно-компрессорные трубы. Предназначены для подъема на поверхность жидкости и газа. В зависимости от способа эксплуатации скважины они могут быть подъемными, газлифтными, фонтанными, компрессорными. Посредством труб НКТ проводятся кислотная и соляно-кислотная обработка призабойной зоны пласта, разбуривание цементных пробок и другие работы. Скорость потока рабочей среды определяет выбор диаметра проходных отверстий скважинного трубопровода. Для производства труб НКТ применяются стали марки 30ХМА, 30, 20. В промышленности также используют НКТ из алюминиевых сплавов с целью обеспечения более высокой устойчивости труб к коррозии, в том числе и сероводородной, а также для снижения веса конструкции. Многие производители дополнительно наносят на внутренние стенки НКТ защитные покрытия специальными лаками, эпоксидными смолами и жидким

стеклом с целью увеличения сроков эксплуатации трубопроводов, защиты их от возникновения отложений на стенках.

Обсадные трубы. Применяются для укрепления ствола скважины. Это позволяет предотвратить обвалы стенок скважины, глобальные поглощения технологических жидкостей, смещение пластов, деформацию нефтедобывающего оборудования. Применяются обсадные колонны нескольких видов: направляющие, технические и эксплуатационные колонны, кондукторы. *Направляющие* предохраняют устье скважины от размыва, а ее стенки – от осыпания неустойчивых пород, они устанавливаются на глубину от 5 до 40 м. *Кондукторы* устанавливаются на глубину от 200 до 800 м и предназначены для изоляции водоносных пластов, перекрытия неустойчивых пород. *Технические* колонны перекрывают пласты при сложных геологических условиях (разное пластовое давление, высокие поглощения, склонные к набуханию глинистые породы). *Эксплуатационная* колонна – наиболее важна, применяется непосредственно в процессе функционирования скважины и спускается на всю ее глубину. Резьба труб выполняется конической, треугольной или специального трапецеидального профиля. Для создания герметичности при высоких давлениях добываемого пластового флюида (более 30 МПа) применяются соединения с уплотнительными элементами. Обсадные трубы должны соответствовать ГОСТ Р 53366 или американскому API Spec 5CT. Для дополнительного укрепления между обсадной колонной и стенкой скважины закачивается цементный раствор. Количество, диаметр и длина обсадных колонн определяются в зависимости от геолого-физических условий, в которых проходит бурение. Для производства обсадных труб используется углеродистая низколегированная сталь марки 20, например X20. Иногда для уменьшения затрат используют трубы из марки стали 3, например ст3сп.

Бурильные трубы. Соединяются между собой и представляют основную составляющую бурильной колонны. Они предназначены для спуска в буровую скважину, подъема инструмента для разрушения пород, создания осевой нагрузки на инструмент, транспортирования бурового раствора к забою скважины. Бурильные трубы изготавливаются бесшовным методом из углеродистых сталей, легкосплавных материалов. Соединяются бурильные трубы бурильными замками. Диаметр бурильных труб составляет от 60 до 140 мм, толщина стенки – от 7 до 10 мм. Для изготовления используют сталь марок 20, 13хфа. Утяжеленные бурильные трубы сбалансированные (УБТС) изготавливают из

сталей марки 38ХНЗМФА (предел текучести 735 МПа) и 40ХН2МА (предел текучести 637 МПа).

Трубы для нефтепромыслового транспорта (коммуникаций).

Для транспортировки добываемых жидкостей на месторождении используются электросварные горячекатаные стальные трубы, пригодные по прочности и гидравлическому сопротивлению:

– трубы стальные бесшовные, горячедеформированные по ГОСТ 8732-78, с наружным диаметром от 20 до 550 мм, с толщиной стенок от 2,5 мм и более, марок стали: 10; 10Г2; 20; 12ХН; А2 и др.;

– трубы стальные сварные для магистральных газонефтепроводов (по ГОСТ 20295-85), диаметром от 159 до 820 мм (сталь К 34, К 50, К 60 и др.).

Среди антикоррозионных мероприятий особое внимание заслуживает способ защиты металлов от коррозии путем введения в среду ингибиторов коррозии (один из способов снижения агрессивности коррозионной среды). Применение ингибиторов явля – один из наиболее эффективных и экономически целесообразных методов борьбы с коррозией. Под термином «ингибиторы коррозии» (от латинского inhibit – сдерживать, останавливать, предотвращать) понимают химические вещества, влияющие на физико-химические процессы в коррозионной системе и способные предотвращать, сдерживать или останавливать коррозию. Эти вещества сохраняют функциональные свойства металлических поверхностей и металлоизделий, уменьшая наносимый коррозией вред. С точки зрения этого общего представления об ингибиторах коррозии к ним можно отнести и такие вещества, которые подщелачивают раствор с целью деактивации коррозионного агента, например гидроксид натрия, а также вещества, поглощающие растворенный кислород, например гидразин.

В нефтяной отрасли под ингибиторами коррозии понимают химические реагенты, применяемые для защиты от коррозии конструкционных металлов нефтепромыслового оборудования и коммуникаций в водно-нефтяных средах. В более узком понимании к ингибиторам относят такие растворенные в растворах электролитов вещества, которые накапливаются на границе фаз металл/раствор электролита вследствие адсорбции на поверхности металла. Ингибиторы, введенные в агрессивную среду в очень малых количествах, способны уменьшать скорость коррозии во много раз. Использование ингибиторов и ингибированных материалов позволяет подавлять коррозию практически в любых средах: в различных газовых средах, в пресной и морской воде; при

воздействии кислот, оснований и сильных окислителей, в охлаждающих жидкостях; в моторных маслах; в гетерогенных системах типа вода – углеводороды.

С применением ингибиторов стабилизируется производственный процесс, сокращаются простои, связанные с ремонтом оборудования, появляется возможность использования более дешевых конструкционных материалов, например низкоуглеродистых сталей, улучшаются санитарно-гигиенические условия труда. Техническое значение имеют только те вещества, которые оказывают сильное тормозящее действие на коррозионный процесс при малой их концентрации в объеме раствора (порядка 10^{-3} моль/л). Возможность практического применения ингибитора коррозии в значительной степени зависит от того, удовлетворяют ли они современным высоким требованиям по токсичности. Преимущество метода защиты конструкций от коррозии с помощью ингибиторов – это возможность при небольших капитальных затратах замедлять коррозионное разрушение конструкций, даже если они давно находились в эксплуатации.

Ингибиторная защита не требует изменения технологических схем добычи и промысловой подготовки нефти, существенного аппаратного оформления, позволяет в процессе эксплуатации заменять один ингибитор коррозии на другой, который в большей мере отвечает изменяющимся условиям эксплуатации месторождения. Эффективность ингибиторной защиты зависит от концентрации ингибитора в водной фазе добываемой продукции и способности ингибитора создавать и сохранять сплошную защитную пленку на поверхности оборудования. Ингибиторная защита применяется как самостоятельный метод защиты от коррозии, а также в комплексной защите в сочетании с другими методами. Актуальность проблемы разработки новых ингибиторов коррозии обусловлена изменением условий эксплуатации месторождений и значительной потерей отечественных мощностей по производству ингибиторов коррозии.

4. КЛАССИФИКАЦИЯ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ

Ингибиторы коррозии классифицируются в зависимости:

- от химической природы;
- химического состава;
- механизма действия;
- растворимости;
- ингибируемой среды;
- объектов поставки.

Ингибиторы коррозии в зависимости от объектов поставки можно условно разделить:

- на ингибиторы коррозии для нефтедобычи и нефтепромысловой подготовки (объект поставки – нефтедобывающая компания);
- ингибиторы коррозии для транспортировки нефти (объект поставки – нефтедобывающая компания, нефтетранспортная компания);
- ингибиторы коррозии для нефтеперерабатывающих заводов (объект поставки – нефтеперерабатывающий завод),
- ингибиторы коррозии для кислотной обработки скважин (объект поставки – производитель кислотных составов).

По происхождению ингибиторы коррозии можно разделить:

- на естественные – содержащиеся в нефти, нефтепродуктах, продуктах переработки сланцев, углей, торфа, древесины;
- специально синтезируемые на базе химического и нефтехимического сырья;
- извлекаемые как побочные продукты основных производств и из отходов производства.

При классификации по типу взаимодействия с водной и углеводородной фазами ингибиторы коррозии подразделяются:

- на водорастворимые;
- вододиспергируемые;
- углеводородорастворимые.

В зависимости от химической природы ингибиторы коррозии подразделяются:

- на органические;
- неорганические.

Дальнейшая классификация сводится к химической: азот-, фосфор- и серосодержащие соединения.



Рис. 4.1. Классификация ингибиторов коррозии по действующему веществу

Механизм защиты промышленного оборудования от коррозии с применением ингибиторов коррозии бывает трех видов:

- 1) адсорбция ингибитора коррозии в виде тонкой защитной пленки на поверхности металла;
- 2) образование осадка, который защитным слоем покрывает металл;
- 3) изменение характеристик среды добываемого флюида либо удаление агрессивных компонентов из него.

По химическому составу ингибиторы коррозии отличаются содержанием композиции поверхностно-активных веществ (активной основы) и составом растворителя. В подавляющем большинстве органические ингибиторы коррозии – это поверхностно-активные вещества (ПАВ). Эти соединения проявляют поверхностную активность и меняют термодинамические характеристики (свободную поверхностную энергию, энтальпию, энтропию, энергию активации, изобарно-изотермический потенциал) на различных фазовых поверхностях раздела. Отталкиваясь от классификации ПАВ, предложенной академиком П. А. Ребиндером и распространенной Ю. Н. Шехтером и С. Э. Крейном на маслорастворимые ПАВ в полярных углеводородных средах, предложено делить ингибиторы коррозии по их

растворимости и основным функциональным свойствам на водорастворимые, водомаслорастворимые и маслорастворимые.

Водорастворимые неорганические и низкомолекулярные органические ингибиторы коррозии: нитриты, нитраты, хроматы, фосфаты, фосфиты, молибдаты, бораты, силикаты, бензоаты щелочных и щелочноземельных металлов, соли никеля, цинка, кобальта, молибдена и других металлов.

Органические ингибиторы анодного, катодного и анодно-катодного типа: четвертичные аммониевые основания (хлориды, бромиды, иодиды), нитробензоат гексаметиленмина, низкомолекулярные амины, амиды, аминоспирты, фосфаты, фосфиты, гликоли и полигликоли, динитросалицилаты, динитрофенолы, основания Манниха, пиридиновые основания.

Водо- и маслорастворимые ингибиторы: мыла жирных кислот, первичные и вторичные алкилсульфаты и алкилсульфонаты, алкилбензолсульфонаты (молекулярная масса до 300), оксиэтилированные спирты, амины, алкилфенолы, продукты оксипропилирования, блоксополимеры, соли первичных, вторичных, третичных аминов и аминоспиртов, производные имидазолинов.

Маслорастворимые ингибиторы коррозии. Защитные присадки хемосорбционного типа, доноры электронов (анодного действия): нефтяные и синтетические алкилбензолсульфонаты щелочных, щелочноземельных, переходных, редкоземельных металлов, нитрованные масла и другие нитрованные нефтепродукты, высокомолекулярные фосфаты, их соли, алкенил- и алкилсукцинимиды, соли алкенилянтарной кислоты.

Защитные присадки хемосорбционного типа, акцепторы электронов (катодного действия): высокомолекулярные алифатические и ароматические амины, амиды, производные аминов и органических кислот, имидазолины, основания Манниха, алкилсукцинимиды.

Защитные присадки экранирующего, адсорбционного действия, быстродействующие и водовытесняющие компоненты: окисленный петролатум, высокомолекулярные спирты, простые и сложные эфиры, гликоли, полигликоли, олигоэфиры, димерные и многоосновные кислоты, глицериды, продукты переработки сланцев и пр.

Противокоррозионные присадки: диалкилдиарилфосфаты цинка, бария и других металлов, высокомолекулярные сульфиды, дисульфиды, бензотриазол и его производные.

Комбинированные ингибиторы коррозии: композиции защитных присадок донорного, акцепторного и экранирующего действия и противокоррозионных и противоокислительных присадок (композиции нефтяных или синтетических сульфонатов или нитрованных масел, аминов или их производных, фосфатов, сложных эфиров, полигликолей или олигоэфиров, диалкилдитиофосфатов и т. п.).

Те же соединения для водоразбавляемых продуктов. Те же соединения с вовлечением ингибиторов – эмульгаторов: сульфонатов натрия, продуктов оксиэтилирования, четвертичных аммониевых оснований и т. д.

Антифрикционно-защитные композиции. Композиции комбинированных защитных, противокоррозионных, противоокислительных, антифрикционных, противоизносных и противозадирных присадок: композиции кислых сложных эфиров, полигликолей, оснований Манниха, сукцинимидов, органических производных легированных металлов – молибдена, никеля, кобальта, хрома, редкоземельных металлов (сульфонатов, диалкилдитиофосфатов, олигоизобутиленов с активными группами и др.).

Таблица 4.1

Типы ингибиторов коррозии в зависимости от химического состава и объектов применения

№ п/п	Типы ингибиторов	Используемые соединения	Объекты применения
1	Водо- и масло-растворимые ингибиторы	Полноценные катионоактивные, анионоактивные, неионогенные и амфотерные (амфолитные) ПАВ, образующие в воде (полярной среде) и в масле (неполярной среде) мицеллы. Мыла жирных кислот, первичные и вторичные алкилсульфаты и алкилсульфонаты, алкилбензолсульфонаты (молекулярная масса до 300), оксиэтилированные спирты, амины, алкилфенолы, продукты оксипропилирования, блоксополимеры, соли первичных, вторичных, третичных аминов и аминоспиртов, производные имидазолинов	Предпочтительное или обязательное применение: – для нефтедобывающей промышленности, хранения нефти и транспортирования; – подготовки и переработки нефти; – ингибирования водоразбавляемых продуктов. Возможно использование для ингибирования топлив, масел, смазок, пленкообразующих ингибированных нефтяных составов для получения твердого пленочного консервационного покрытия (ПИНСов) на углеводородных растворителях

Продолжение табл. 4.1

2	Водорастворимые неорганические и низкомолекулярные органические	Неполноценные ПАВ, образующие истинные растворы в электролитах. Нитриты, нитраты, хроматы, фосфаты, фосфиты, молибдаты, бораты, силикаты, бензоаты щелочных и щелочноземельных металлов, соли никеля, цинка, кобальта, молибдена и других металлов	Возможно использование: – для хранения и транспортирования нефти в нефтедобывающей промышленности; – ингибирования топлив, масел, смазок, ПИНСов на углеводородных растворителях
3	Органические ингибиторы анодного, катодного и анодно-катодного типов	Полноценные катионно- и анионоактивные, неионогенные ПАВ, образующие в воде мицеллярные растворы. Четвертичные аммониевые основания (хлориды, бромиды, иодиды), нитробензоат гексаметиленмина, низкомолекулярные амины, амиды, аминокислоты, фосфаты, фосфиты, гликоли и полигликоли, динитросалицилаты, динитрофенолы, основания Манниха, пиридиновые основания	Предпочтительное или обязательное применение: – для нефтедобывающей промышленности, хранения нефти и транспортирования; – подготовки и переработки нефти. Возможно использование для ингибирования топлив, масел, смазок, ПИНСов на углеводородных растворителях
4	Маслорастворимые ингибиторы коррозии. Защитные присадки хемосорбционного типа, доноры электронов (анодного действия)	Полноценные ПАВ, образующие в углеводородах (маслах) мицеллярные растворы. Нефтяные и синтетические алкилбензолсульфонаты щелочных, щелочноземельных, переходных, редкоземельных металлов, нитрованные масла и другие нитрованные нефтепродукты, высокомолекулярные фосфаты, их соли, алкенил- и алкилсукцинимиды, соли алкенилмалеиновой кислоты	Предпочтительное или обязательное применение для ингибирования водоразбавляемых продуктов. Возможно использование для ингибирования топлив, масел, смазок, ПИНСов на углеводородных растворителях
5	Защитные присадки хемосорбционного типа, акцепторы электронов (катодного действия)	Высокомолекулярные алифатические и ароматические амины, амиды, производные аминов и органических кислот. Имидазолины, основания Манниха, алкилсукцинимиды	Предпочтительное или обязательное применение для ингибирования водоразбавляемых продуктов. Возможно использование для ингибирования топлив, масел, смазок, ПИНСов на углеводородных растворителях

6	Защитные присадки экранирующего, адсорбционного действия. Быстродействующие и водовытесняющие компоненты	Неполноценные ПАВ, образующие в маслах коллоидные растворы (ассоциаты) без четко выраженной границы раздела. Окисленный петролатум, высокомолекулярные спирты, простые и сложные эфиры, гликоли, полигликоли, олигоэфиры, димерные и многоосновные кислоты, глицериды, продукты переработки сланцев и пр.	Предпочтительное или обязательное применение для ингибирования водоразбавляемых продуктов. Возможно использование: – для нефтедобывающей промышленности, хранения нефти и транспортирования; – подготовки и переработки нефти; – ингибирования топлив, масел, смазок, ПИНСов на углеводородных растворителях
7	Противокоррозионные присадки	Диалкил-диарилфосфаты цинка, бария и других металлов, высокомолекулярные сульфиды, дисульфиды, бензотриазол и его производные	Предпочтительное или обязательное применение для ингибирования водоразбавляемых продуктов. Возможно использование для ингибирования топлив, масел, смазок, ПИНСов на углеводородных растворителях
8	Комбинированные ингибиторы коррозии. Композиции защитных присадок донорного, акцепторного и экранирующего действия, а также противокоррозионных и проксилированных присадок	Композиции нефтяных или синтетических сульфонов или нитрованных масел, аминов или их производных, фосфатов, сложных эфиров, полигликолей или олигоэфиров, диалкилдитиофосфатов и т. п.	Предпочтительное или обязательное применение для ингибирования водоразбавляемых продуктов. Возможно использование для ингибирования топлив, масел, смазок, ПИНСов на углеводородных растворителях
9	Те же соединения для водоразбавляемых продуктов	Те же соединения с вовлечением ингибиторов и эмульгаторов: сульфонов натрия, продуктов оксиэтилирования, четвертичных аммониевых оснований и т. д.	Предпочтительное или обязательное применение для ингибирования топлив, масел, смазок, ПИНСов на углеводородных растворителях. Возможно использование: – для ингибирования водоразбавляемых продуктов; – нефтедобывающей промышленности, хранения нефти и транспортирования

10	Антифрикционно-защитные композиции. Композиции комбинированных защитных, противокоррозионных, противокислительных, антифрикционных, противоизносных и противозадирных присадок	Композиции кислых сложных эфиров, полигликолей, оснований Манниха, сукцинимидов, органических производных легированных металлов (молибдена, никеля, кобальта, хрома), редкоземельных металлов (сульфонатов, диалкилдитиофосфатов, олигоизобутиленов с активными группами и др.)	Предпочтительное или обязательное применение для ингибирования водоразбавляемых продуктов. Возможно использование для ингибирования топлив, масел, смазок, ПИНСов на углеводородных растворителях
----	---	---	---

По механизму действия водорастворимые ингибиторы коррозии в зависимости от того, какую реакцию коррозионного процесса они тормозят, делятся на анодные, катодные и анодно-катодные (смешанные). Как ПАВ водорастворимые органические ингибиторы коррозии в зависимости от химического строения, наличия тех или иных активных групп, молекулярной массы, длины углеводородных радикалов, гидрофильно-липофильного (ГЛБ) и олеофильно-гидрофильного (ОГ) баланса могут принадлежать к неполноценным ПАВ-смачивателям металла и к полноценным ПАВ-гидрофобизаторам металлических поверхностей в полярных жидкостях (вода, электролиты). Аналогично всем ПАВ водорастворимые ингибиторы коррозии также делятся на анионоактивные (олефин-сульфонаты, сульфаты), катионоактивные (четвертичные аммониевые основания), амфолитные–амфотерные (сульфоамины, и неионогенные, такие как оксиэтилированные алкилфенолы, спирты, амины).

Водомаслорастворимые ингибиторы коррозии относятся к ПАВ третьей группы и имеют максимальную поверхностную активность на границе раздела масло–вода–металл. В них гидрофильные группы обеспечивают растворимость (разбавляемость, микроэмульгирование) в воде, а достаточно длинные углеводородные радикалы – растворимость в неполярных углеводородах.

Маслорастворимые ингибиторы коррозии имеют разветвленную углеводородную часть, обеспечивающую растворимость всей молекулы в маслах, и одну, две или более гидрофобные или гидрофильные группы, чаще всего карбоксильную, сульфо-, нитро-, amino-, амидо- и имидосложноэфирные и прочие группы. Маслорастворимые ПАВ

слабо поверхностно-активны или инактивны на границе раздела масло–воздух, но весьма активны на границах раздела в системе металл–электродит–масло–воздух.

Маслорастворимые ингибиторы коррозии относятся к четвертой группе полноценных (большинство) или к пятой группе неполноценных ПАВ, например высокомолекулярные ингибиторы – пленкообразователи, используемые в ПИНСах и ЛКМ, некоторые естественные ингибиторы типа асфальтенов, битумов и др. Проведенные исследования позволили классифицировать маслорастворимые ингибиторы коррозии на защитные присадки хемосорбционного типа – доноры электронов и акцепторы электронов; защитные присадки экранирующего, адсорбционного типа, быстродействующие и водовытесняющие компоненты, противокоррозионные присадки, обладающие, как правило, и противоокислительным действием.

В научной среде предлагается также несколько иной подход к классификации ингибиторов. В основу такого подхода заложены следующие критерии:

- тип замедляемых процессов;
- химический состав;
- характер воздействия на коррозионную среду и металл;
- характер влияния на коррозионный процесс;
- способ нанесения на защищаемую поверхность.

По типу замедляемых коррозионных процессов выделяют ингибиторы:

- газовой, в том числе атмосферной, коррозии;
- кислотной коррозии;
- коррозии в водно-солевых растворах;
- биоповреждений;
- консерванты;
- коррозионно-механического разрушения.

По характеру воздействия на поверхность ингибиторы подразделяют:

- на блокирующие;
- энергетические;
- смешанные (энергетически-блокирующие).

По характеру влияния на коррозионный процесс выделяют ингибиторы:

- анодного действия;
- катодного действия;
- смешанного (анодно-катодного) действия.

По способу нанесения на коррозионную поверхность ингибиторы подразделяют:

- на дозируемые в коррозионную среду;
- летучие;
- ингибированные смазки;
- ингибированные оберточная бумага и пленка;
- ингибированные пористые адсорбенты.

Согласно данной классификации применяемые для защиты нефтегазового оборудования ингибиторы коррозии являются преимущественно дозируемыми в среду ингибиторами кислотной коррозии (H_2S , CO_2), смешанного энергетически-блокирующего и анодно-катодного действия.

Также стоит отметить, что в нефтяной отрасли в подавляющем большинстве случаев используют органические ингибиторы коррозии. Неорганические ингибиторы, пассивирующие металл или покрывающие его защитным слоем осадка, практически не используются. Во многом это связано с технологическими особенностями процесса добычи и транспортировки добываемого флюида. В трубах создается постоянный поток, поэтому нет смысла менять агрессивность среды или пытаться покрыть трубы изнутри осадком, так как поток смывает осадок, а измененная среда через мгновение будет вытеснена новой партией агрессивной среды. По этой причине наибольшее распространение получили ингибиторы коррозии адсорбционного типа.

Ингибиторы коррозии, меняющие агрессивность среды, в нефтяной отрасли используются в качестве присадок к кислотным составам для кислотных обработок скважин. Принцип удаления агрессивных компонентов из среды достигается применением других реагентов, направленных на борьбу с коррозией, среди которых стоит отметить нейтрализаторы сероводорода и меркаптанов, поглотители кислорода, бактерициды.

Контрольные вопросы

1. В нефтяной отрасли применяют в основном неорганические ингибиторы коррозии

Выберите один ответ:

- a. верно;
- b. неверно.

2. Как подразделяются ингибиторы коррозии по характеру влияния на коррозионный процесс?

5. МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ

На защищаемом металле в результате адсорбции ингибитора образуются экранирующие пленки с особой структурой, слабопроницаемые для ионов агрессивной среды. Защитная пленка представляет собой продукт взаимодействия атомов металла, ингибитора и ионов коррозионной среды. Защитные пленки, возникающие на металле в результате поверхностно-химических реакций, могут иметь в зависимости от температуры и концентрации ингибитора различную толщину – от мономолекулярной до фазовой – и способны в ходе своего создания переходить от поверхностных к объемным соединениям с образованием самостоятельной фазы. Показано, что образование непроницаемой пленки хотя бы на части границы раздела фаз металл–коррозионная среда является необходимым и достаточным условием для проявления ингибитором защитного эффекта, поскольку такая поверхностная блокировка существенно снижает величину обменных токов между металлом и средой.

Таким образом, адсорбция молекул ингибитора на поверхности металла является первой и необходимой ступенью в процессе торможения коррозии. Ее величина и степень влияния на кинетику электрохимического растворения металла определяется зарядом его поверхности, характером протекания на металле электродных реакций, физико-химическими свойствами и структурой адсорбирующихся частиц ингибитора, а также свойствами жидкой среды (растворителя). В процессе адсорбции молекул ингибитора на неоднородной поверхности металла часть из них закрепляется прочно (необратимо), часть же – обратимо. В зависимости от степени заполнения корродирующей поверхности частицами ингибитора они могут тормозить непосредственно стадию диффузии реагирующих частиц или предшествующую стадию проникновения этих частиц через адсорбированный слой молекул ингибитора. При достаточно большой степени заполнения поверхности металла ингибитором или при образовании на нем практически непроницаемого слоя торможение анодного и катодного процесса может быть настолько значительным, что окажется достаточным для перевода металла в пассивное состояние.

Исходя из неоднородности поверхности металла и наличия на ней активных в адсорбционном отношении участков с высокой удельной поверхностной энергией (места с различной кристаллографической ориентацией отдельных кристаллитов, дефекты кристаллической решетки, границы зерен, выступы и углы, трещины, разрывы или слабые места в оксидной пленке) показано, что не вся доступная поверхность равнозначным образом участвует в образовании прочной связи с адсорбирующимися на ней молекулами. После насыщения ингибитором более активных участков начинается его адсорбция на менее активных участках, что ведет к образованию на металле сплошных пленок с высокой экранирующей способностью. Оба эти процесса идут одновременно: хемосорбция происходит на активных участках, а оставшаяся часть поверхности покрывается ингибитором за счет сил физического взаимодействия. Полагают, что хемосорбционная связь ингибитора с защищаемой поверхностью обусловлена π -электронным взаимодействием свободной пары электронов, имеющейся у атомов азота, фосфора, серы и кислорода с незаполненными электронами d-оболочки атомов металла. При этом возможно образование координационных или ковалентных связей молекул ингибитора с поверхностными атомами металла, поэтому ингибитор действует как донор электронов, а металл – как их акцептор.

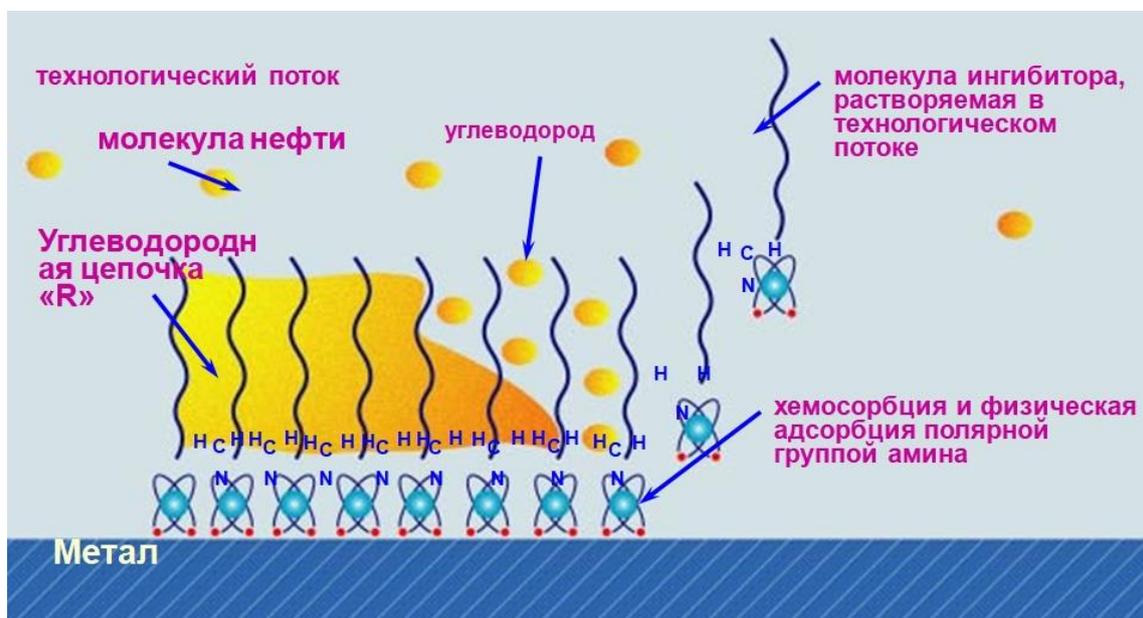


Рис. 5.1. Механизм действия ингибитора коррозии, образующего пленку на поверхности металла

Замедление коррозии существенно зависит от растворимости ингибитора в агрессивной среде. С увеличением длины углеводородной цепи растворимость органических соединений в водных растворах падает, а их адсорбируемость, соответственно, возрастает. Поэтому стойкость защитной пленки повышается с увеличением молекулярной массы применяемого органического ингибитора коррозии. В то же время разветвленность алкильной цепи уменьшает эффективность ингибитора коррозии, за счет стерических факторов затрудняется тесное смыкание углеводородных цепей и снижается плотность их упаковки.

Защита металлов от коррозии ингибиторами во многом связана с химической адсорбцией, включающей изменение заряда адсорбирующегося вещества и перенос заряда с одной фазы на другую. Вступая во взаимодействие с незавершенными d-орбиталями, гетероатом молекулы ингибитора выступает в качестве донора электронов. Очевидно, что прочность связи металл–ингибитор будет зависеть от величины электронной плотности на адсорбционно-активном атоме ингибитора. Поэтому особое значение приобретает электронная структура ингибиторов. Электронная плотность на атомах функциональных групп, являющихся реакционным центром, влияет на прочность адсорбционной связи. Кроме того, прочность связи зависит и от свойств металла, а также от поляризуемости функциональной группы.

В состав большей части органических ингибиторов входит по крайней мере одна полярная группа с атомом азота, серы, кислорода, а в некоторых случаях селена и фосфора. В связи с этим большой интерес представляют работы, в которых пытаются связать ингибирующие свойства органических соединений с электронными особенностями молекул. Основные положения адсорбционной теории органических ингибиторов следующие: ингибирующие свойства соединений определяются электронной плотностью на атоме, являющемся основным реакционным центром. С увеличением электронной плотности у реакционного центра хемосорбционные связи между ингибитором и металлом усиливаются. В процессе исследования ингибирующих свойств пиридина и его производных было установлено, что защитные свойства этих соединений, действительно, увеличиваются по мере увеличения электронной плотности на атоме азота в ряду: пиридин < 3-метилпиридин < 2-метилпиридин < 4-метилпиридин.

То же наблюдается у алифатических и циклических аминов: чем больше электронная плотность на атоме азота, тем более эффективен ингибитор. Циклические амины – лучшие ингибиторы по сравнению

с алифатическими аминами, у которых электронная плотность на азоте существенно меньше. Аналогичные исследования ингибирующих свойств аминов и тиолов и их производных показали хорошее совпадение экспериментальных результатов с теоретическими предпосылками, связывающими защитные свойства ингибиторов с электронной структурой.

Изучение алициклических аминов (циклогексиламин и дициклогексиламин) и их производных продемонстрировало, что эффективность ингибиторов заметно растет с увеличением электронной плотности на атоме азота, которая определяется электронно-отталкивающим эффектом заместителей. Исключительный интерес представляет определение электронной плотности на атоме, являющемся центром реакции, а также установление основных закономерностей ее изменения. Особое значение последнее имеет для ароматических и гетероциклических соединений, поскольку у них электронная плотность на реакционном центре может сильно меняться при введении различных заместителей.

Эффективность функционального атома в адсорбционных процессах при равной стабильности соединений изменяется в следующем ряду: селен > сера > фосфор > азот > кислород. Это может быть объяснено меньшей электроотрицательностью элементов левого ряда, вследствие чего их соединения легче поляризуются. Многочисленными экспериментами установлено, что амины и другие азотсодержащие ингибиторы обладают лучшими защитными свойствами, чем кислородсодержащие соединения (спирты, органические кислоты, альдегиды). В свою очередь, серосодержащие соединения (тиокарбаматы, тиосемикарбазиды, тиоцианаты) эффективнее соответствующих азотсодержащих соединений (карбаматов, семикарбазидов, цианатов), селенфосфорорганические соединения эффективнее тиофосфорорганических.

Найдена корреляция между защитной концентрацией алифатических аминов RNH_2 , R_2NH , R_3N и величиной pK_a , являющейся мерой основности амина и зависящей от величины зарядов на атомах азота в свободном и адсорбированном состоянии:

$$\text{Lg } C_{\text{защ}} = a + b \times pK_a,$$

где a и b – константы. Установлено, что величина b снижается в ряду первичные–вторичные–третичные амины, что обусловлено стерическими затруднениями при адсорбции аминов.

Был проведен ряд квантово-химических расчетов зарядов на атомах азота в молекулах азотсодержащих ингибиторов, и получено качественное соответствие между эффективностью действия ингибитора и зарядом на атоме азота. Расчеты электронных структур молекул

азотсодержащих ингибиторов в свободном и адсорбированном состоянии показывают, что их строение значительно отличается. В адсорбированном комплексе ингибитор–металл заряд перераспределен на атомы металла, что соответствует донорно-акцепторной связи, молекулы ингибитора проявляют в этом случае донорную функцию. Было установлено, что введение в молекулы ингибиторов, содержащих адсорбционно-активный гетероатом функциональных групп $\text{NH}_2 - \text{CO}_2 - \text{COO} - \text{CNS} - \text{CN}$ и другие, являющихся донорами электронов по отношению к гетероатомам, значительно усиливает защитные свойства. Защитные свойства органических соединений при коррозии железа в серной кислоте являются функцией констант Гаммета и Тафта, определяющих электронную плотность на реакционном центре.

Уменьшение электронной плотности на адсорбционном центре ингибитора должно снижать специфическую адсорбцию. От взаимодействия этих двух факторов и зависит ингибирующий эффект. При снижении нуклеофильности заместителей (от $G < 0$ до $G = 0$) наблюдается падение защитного эффекта аминов. Следует отметить, что при рассмотрении зависимости ингибирующих свойств органических соединений от молекулярной структуры необходимо помнить, что между адсорбируемостью соединений и их способностью ингибировать коррозионный процесс в кислотах имеется аналогия: чем лучше адсорбируется вещество, тем сильнее его защитные свойства. По степени адсорбируемости алифатические соединения различных классов располагаются в следующем ряду: кислоты > амины > спирты > эфиры. Молекулы органических веществ, содержащие активные группы – доноры электронов ($- \text{CN}$, $- \text{CNS}$, $- \text{CNO}$, $- \text{CO}$, $- \text{CHO}$, $- \text{NH}_2$), адсорбируются химически на поверхности металлов, имеющих незаполненные электронные орбитали. Высокой адсорбционной способностью отличаются этиленовые и особенно ацетиленовые производные вследствие взаимодействия ПИ-электронов с поверхностными атомами металла. Адсорбция поверхностно-активных веществ возрастает с увеличением их молекулярного веса и дипольного момента.

Основным сырьем для производства ингибиторов коррозии в настоящее время являются пиридиновые основания, низкомолекулярные и высокомолекулярные амины и оксиамины, жирные синтетические кислоты, высокомолекулярные спирты, хинолиновые основания, имидазолины, производные тиомочевины, уротропина, фосфорсодержащие соединения, а также побочные продукты производства синтетических каучуков, коксохимического и нефтехимического производства.

За последние пятнадцать – двадцать лет появилось много работ, в которых делается попытка найти корреляцию между защитным действием и самыми различными характеристиками молекул ингибитора: объемом радикала, площадью поверхности, перекрываемой радикалом, растворимостью, диэлектрической проницаемостью, дипольным моментом, потенциалом ионизации молекул ингибитора, электронодонорными и электроноакцепторными свойствами заместителей и т. п. Многочисленные данные по влиянию строения молекул ингибитора на их защитные свойства можно условно разделить на влияние геометрической и электронной структур молекул на их защитные свойства.

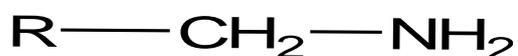
Первая группа зависимостей связывает защитные свойства органических ингибиторов с такими структурными характеристиками молекул, как длина и разветвленность радикала, его объем, площадь поверхности металла, перекрываемой молекулой ингибитора при его адсорбции, местоположением и количеством кратных связей в молекуле ингибитора и т. п. Вторая группа зависимостей связывает защитные свойства ингибиторов с электронной плотностью на адсорбционном центре молекулы, на которую существенное влияние оказывают природа и положение различных заместителей. Влияние природы заместителя на электронную плотность адсорбционного центра молекулы ингибитора может быть учтено G-константами Гаммета–Тафта.

Необходимо отметить, что ингибирующей способностью обладают многие органические молекулы. Справочник Алцыбеевой 1968 г. приводит более 1000 соединений различных классов, которые предлагаются как промышленные ингибиторы коррозии. Однако анализ рынка демонстрирует картину совершенно противоположную: промышленно используемые составы изготавливаются преимущественно на основе азотсодержащих соединений. Причины этого очевидны: в силу экономических соображений накладываются ограничения на стоимость сырья и цену его переработки. Тонкий органический синтез с длинной цепочкой превращений, применение дорогих катализаторов и безводных реакционных сред совершенно не подходит для крупнотоннажных производств, хотя широко используется в наработках лекарственных препаратов. Важную роль в подборе ингибиторов играет совместимость различных реагентов в технологической цепочке добыча–переработка нефти: эмульгаторов, ингибиторов коррозии, деэмульгаторов, ингибиторов парафиноотложений и др. По этой причине, в частности, отпадают серо- и галогенсодержащие соединения. Они являются каталическими ядами, их присутствие в нефти

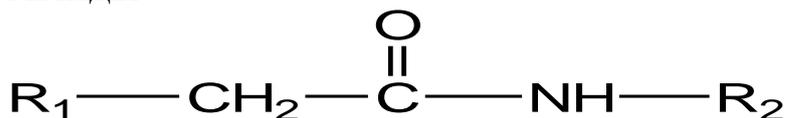
ведет к быстрому выходу из строя дорогостоящих катализаторов на нефтеперерабатывающих заводах.

Основным компонентом промышленно используемых ингибиторов коррозии оказываются азотсодержащие соединения. Различные производители выпускают схожие линейки продуктов под разными торговыми марками. Хотя точный состав промышленных ингибиторов является, как правило, коммерческой тайной, все они относятся к одному из следующих классов азотсодержащих соединений: соли аминов (особенно четвертичные аммониевые соли); основания Манниха; азот- и фосфорсодержащие соединения.

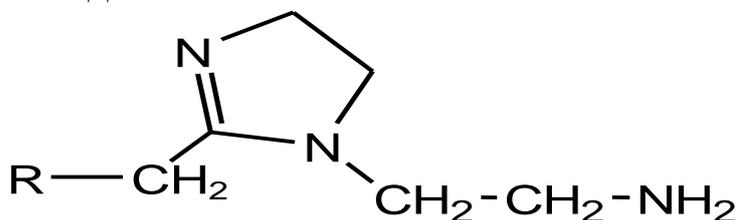
Первичные амины:



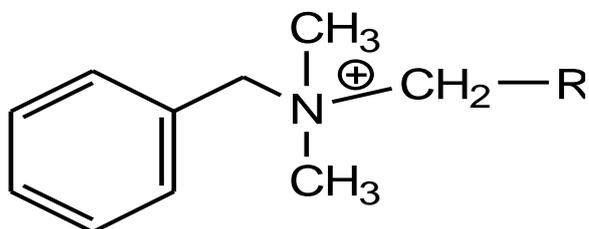
Амиды:



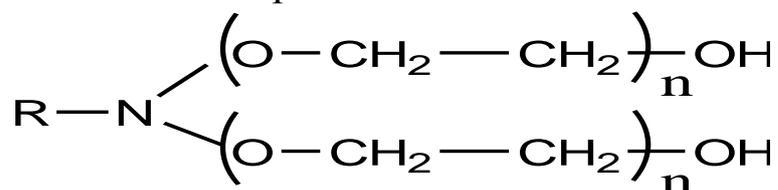
Имидазолы:



Соли четвертичных аммониевых оснований:



Полиэтокселированные амины:



6. ТРЕБОВАНИЯ К ИНГИБИТОРАМ КОРРОЗИИ

Требования к ингибиторам коррозии изложены в нормативно-технической документации и устанавливаются: заказчиком – нефтяной или нефтесервисной компанией – в стандарте компании или техническом задании к конкурсной закупке (тендере); производителем – в технических условиях (ТУ) или стандарте организации (СТО).

Требования устанавливаются :

- к физико-химическим показателям, характеризующим качество химреагента;
- сырью и материалам, используемым при изготовлении химреагента;
- упаковке;
- маркировке;
- комплектности;
- безопасности: идентифицируются свойства продукта по токсичности, возможным путям попадания в организм, мерам оказания первой помощи, пожаро- и взрывоопасности, мерам тушения пожара, экотоксичности, гигиеническим нормативам, средствам защиты человека, организации производственных помещений;
- охране окружающей среды, включая меры по удалению и ликвидации разливов;
- правилам приемки (регламентируется объем партий, приемосдаточные испытания, содержание паспорта качества);
- методам испытаний, с помощью которых определяют физико-химические показатели;
- транспортированию;
- хранению;
- применению.

6.1. Требования к нефтепромысловым ингибиторам коррозии

Требования к ингибиторам коррозии:

- не должны повышать устойчивость водонефтяных эмульсий;

– не должны ухудшать степень подготовки промысловой нефти и воды для заводнения; нефти и газа для поставки транспортным организациям, юридическим лицам РФ и для экспорта;

– в товарной форме должны сохранять свои свойства при транспортировке и в течение периода хранения сроком не менее одного года;

– в товарной или в предполагаемой форме использования в технологическом процессе не должны вызывать образования отложений и приводить к коррозии труб и оборудования, предназначенных для их транспортировки, хранения, перекачки и переработки;

– при смешении с обрабатываемой жидкостью не должны образовывать гели, вызывать выпадение осадков (если данные свойства не являются характеристиками ингибитора коррозии, заявленными производителем);

– не должны содержать хлорорганических соединений;

– при дозировании в нефть не должны содержать в своем составе соли четвертичных аммониевых соединений, разлагающихся при перегонке с образованием хлорорганических соединений.

Требования ПАО «НК «Роснефть» к физико-химическим и технологическим свойствам ингибиторов коррозии представлены в табл. 6.1.

Таблица 6.1

Требования к физико-химическим и технологическим свойствам ингибиторов коррозии

Наименование показателя	Требования к показателю при декларировании в разрешительной документации	Метод тестирования и обязательность декларирования
1	2	3
Срок хранения, год	Не менее одного года с момента изготовления партии химического реагента	Наличие показателя в ТУ обязательно
Внешний вид	ИК должен быть однородным, не расслаивающимся на фазы, без взвешенных и оседающих частиц	Наличие показателя в ТУ обязательно
Температура застывания, °С	Не допускается появления в объеме ИК расслоения или осадка, допускается помутнение при выдерживании не менее суток товарной формы ИК не выше: – 50 °С – для Сибирского региона; – 40 °С – для Урало-Поволжского региона; – 30 °С – для Южного региона	Согласно ГОСТ 20287. Наличие показателя в ТУ обязательно

1	2	3
Кинематическая вязкость, мм ² /с	При +20 °С – не более 20 мм ² /с; при – 40 °С – не более 500 мм ² /с	Согласно ГОСТ 33. Наличие показателя в ТУ обязательно. Для сокращения объемов работ показатель необязателен для включения в ВК
Плотность при + 20 °С, г/см ³	– Для водорастворимых ингибиторов не менее 0,95 г/см ³ (только для фонда скважин, для остальных не нормируется); – Для нефтерастворимых не нормируется. Допуск для всех типов ингибиторов ± 5 % от задекларированного значения.	Согласно ГОСТ Р ИСО 3675, ГОСТ 18995.1, Наличие показателя в ТУ обязательно
Наличие методики определения остаточного содержания ингибитора коррозии в обрабатываемой жидкости. Да/нет	Да	Наличие в ТУ (или приложение к ТУ) обязательно
Массовая доля активных веществ, %	Численное значение не нормируется. Допуск для всех направлений ± 10 % от задекларированного значения	Согласно ТУ. Наличие показателя и методики определения в ТУ обязательн
Класс опасности	Не менее 3	Указано в паспорте безопасности реагента
Растворимость и диспергируемость в минерализованной воде/нефти	Не нормируется	Наличие показателя в ТУ обязательно
Эффективная дозировка, мг/дм ³	Эффективная дозировка должна обеспечивать скорость коррозии защищаемой среды не более 0,10 мм/год и отсутствие очагов локальной коррозии	ГОСТ 9.506, ГОСТ Р 9.905, ГОСТ 9.514. Не подлежит декларации в ТУ, проверяется при ЛИ на модельных (или реальных) жидкостях объекта испытания
Коррозионная агрессивность товарной формы, г/(м ² ·ч)	Скорость коррозии Ст-3 при 20 °С в течение 24 ч: – не более 0,089 для фонда скважин; – не более 0,125 для остальных направлений	ГОСТ Р 9.905, наличие показателя в ТУ обязательно
Совместимость с добываемой жидкостью, жидкостью глушения и другими ХР	Должен быть химически совместим с обрабатываемой жидкостью, жидкостью глушения и при смешении с ними в эффективной и ударной дозировках не должен вызывать выпадения осадка, образования геля или расслоения жидкости (если не является спецификой самого реагента). Совместное применение с другими ХР не должно оказывать взаимного негативного влияния на эффективность действия	Не подлежит декларации в ТУ, проверяется при ЛИ

Требования к физико-химическим и технологическим свойствам комплексных ингибиторов солеотложения и коррозии аналогичны требованиям к ингибиторам солеотложения и ингибиторам коррозии. При этом минимальные допустимые требования к параметрам комплексных ингибиторов солеотложения и коррозии должны соблюдаться с точки зрения соблюдения минимальных требований и к ингибиторам солеотложения, и к ингибиторам коррозии. Порядок испытаний и применения аналогичен последовательности испытаний однонаправленных реагентов.

Ингибитор коррозии должен обеспечивать скорость общей коррозии защищаемой среды не более 0,1 мм/год и отсутствие очагов локальной коррозии.

Эффективность защитного действия ингибитора может быть выражена следующим уравнением:

$$Z = [(V_0 - V_1) / V_0] \times 100\% ,$$

где V_0 и V_1 – скорость коррозии без ингибитора и с ингибитором соответственно.

Ингибитор коррозии в жидкой товарной форме должен иметь *температуру застывания* ниже минимально возможной температуры окружающей среды района. Допускается по согласованию с нефтяной компанией поставка и применение ингибиторов коррозии, имеющих высокую температуру застывания при условии применения технологии, позволяющей разогревать ингибиторы при сохранении ими физико-химических и технологических свойств.

Ингибитор коррозии в жидкой товарной форме должен иметь температуру застывания не выше минус 40 °С для условий Поволжской группы месторождений, минус 50 °С – для условий Западно-Сибирской и Центрально-Сибирской групп месторождений.

Вязкость кинематическая жидкого ингибитора коррозии при применении не должна быть выше указанной в паспортных характеристиках дозирующих насосов, используемых на объектах планируемого применения.

Плотность ингибитора коррозии используется для технологических расчетов при его применении и в связи с этим подлежит обязательному измерению и декларированию. Также плотность реагента важна для расчета массы реагента при его транспортировке в цистернах, кубах и бочках:

$$m_{\text{брутто}} = m_{\text{химреагента}} + m_{\text{тары}}$$

$$m_{\text{химреагента}} = V \times \rho ,$$

где V – объем тары; ρ – плотность химреагента.

Некоторыми химреагентами не рекомендуется заполнять весь объем тары. В этом случае фактическая масса химреагента зависит от коэффициента заполнения тары и рассчитывается по формуле

$$m_{\text{химреагента}} = V \times \rho \times k,$$

где V – объем тары;

ρ – плотность химреагента;

k – коэффициент заполнения.

Массовая доля активной основы – количество эффективной составляющей ингибитора коррозии, выраженное в процентах от общей массы.

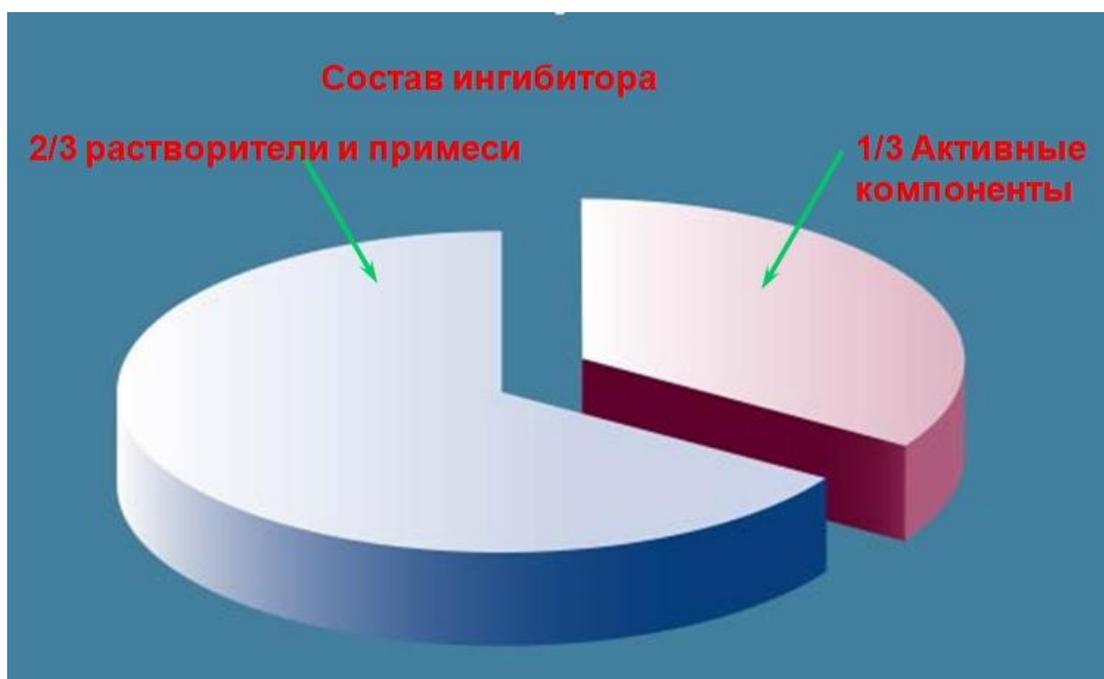


Рис. 6.1. Соотношение растворителя и активной основы в составе ингибитора коррозии

Растворимость ингибитора коррозии. По типу взаимодействия с водной и углеводородной фазами ингибиторы коррозии подразделяются:

- на водорастворимые;
- вододиспергируемые;
- углеводородорастворимые.

Водорастворимые и вододиспергируемые ингибиторы коррозии применяются для дозирования в попутно добываемую воду, водонефтяную эмульсию, систему поддержания пластового давления. Попутно добываемая вода содержит в своем составе большое количество

растворенных солей, представляя собой электролитическую систему, что обуславливает возникновение электрохимических процессов коррозии металла. Анализ эффективности и подбор водорастворимых и вододиспергируемых ингибиторов коррозии проводят на моделях пластовых вод. Модели пластовых вод готовят исходя из данных по ионному составу пластовых вод месторождений, определенных опытным путем. В практике используют 6- и 12-компонентный анализ ионного состава воды.

В табл. 6.2 и 6.3 представлены примеры определенного ионного состава вод некоторых месторождений. Ионный состав воды с течением времени может измениться, поэтому анализ периодически повторяют для актуализации данных.

Приразломное месторождение находится на шельфе Печорского моря, в 60 км от берега, ближайший населенный пункт – поселок Варандей (табл. 6.2). Муравленковское месторождения расположено в северной части Сургутского свода, в Пуровском районе Ямало-Ненецкого автономного округа Тюменской области. Ближайшие населенные пункты – Ноябрьск, Новый Уренгой и Сургут. Еты-Пуровское месторождение расположено в районе поселка Ханымей в Ямало-Ненецком автономном округе Тюменской области.

Таблица 6.2

Ионный состав вод некоторых месторождений

Содержание ионов, мг/л	Состав МПВ Муравленковского месторождения	Состав МПВ Еты-Пуровского месторождения	Состав Приразломного месторождения
Na ⁺	4584	10235	11638
Ca ²⁺	154	450	830
Mg ²⁺	15	50	1294
HCO ₃ ²⁻	732	678	960
Cl ⁻	6963	16425	20013
Ba ²⁺	–	–	–
Sr ²⁺	175	–	–
CO ₃ ²⁻	–	20	152

Таблица 6.3

12-компонентный состав вод Приразломного месторождения

Содержание ионов, мг/дм ³	Пластовая вода	Морская вода
Сульфат-ион	2400	2479
Фосфат-ион	0,32	0,4
Гидрокарбонат-ион	885	122
Хлорид-ион	20800	16670
Стронций	58,1	7,2
Кальций	1000	366
Натрий	11700	9330
Калий	194	195
Магний	1050	1150
Железо	<0,1	<0,1
Цинк	0,050	0,050
Барий	0,29	2,4

**6.2. Требования к ингибиторам коррозии,
применяющимся на нефтеперерабатывающих
заводах**

Таблица 6.4

Требования НПЗ к ингибиторам коррозии

Наименование показателя	Метод испытания	Единица измерения	Значение	Подтверждающий документ
1	2	3	4	5
Состав	Неприменимо			Нормативный документ (ГОСТ, ТУ, СТО, спецификация производителя на импортный продукт), определяющий технические требования к продукции; Паспорт/сертификат качества на последнюю произведенную партию продукта.
Физические свойства ингибитора:				
– плотность при 20 °С		кг/м ³	700,0-1200,0	
– температура застывания		°С	Не выше минус 20	
Внешний вид	Однородная жидкость			
Функциональные свойства:	Ингибитор коррозии – защита от коррозии оборудования установок ЭЛОУ+АВТ-6, АТ ГК-3			
Функциональные параметры ингибитора:				
– массовая концентрация железа двухвалентного в дренажной воде рефлюксных емкостей Уст. ЭЛОУ+АВТ-6: Е-1,Е-3; Уст. ГК-3 блок АТ: Е-1, Е-2; Уст. ГК-3 блок КК: Е-31	Методика 1378	мг/дм ³	Не более 2,0	

1	2	3	4	5
– скорость коррозии углеродистых сталей (Ст.20, 09Г2С); – скорость коррозии легированной стали, меди и медьсодержащих сплавов		мм/год	Не более 0,1 Не более 0,01	
Соответствие качества реагента производителя требованиям нормативной документации на данную продукцию			Соответствует	Паспорт качества, протокол испытаний входного контроля
Удельная норма расхода ингибитора коррозии		кг/т	Указывается поставщиком для каждого узла ввода реагента по результатам обязательных испытаний	
Требования к фасовке	Бочки объемом 200 л Срок хранения в таре поставщика не менее двух лет			
Сведения о безопасности реагента			Карты данных опасного фактора на химические вещества, входящие в состав смесового продукта и подлежащие обязательной Государственной регистрации;	
Класс опасности реагента (по ГОСТ 12.1.007-76 «ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности»)			Не ниже 2	Заключение санитарно-эпидемиологической экспертизы на продукт; паспорта безопасности по ГОСТ 30333
Наличие паспорта безопасности			Наличие	
Наличие сертификата соответствия			Наличие	Сертификат соответствия

В Паспорте качества поставляемого реагента в перечне определяемых показателей должен присутствовать показатель «Сравнение стандартного образца на ИК-спектрометре». Реагенты не должны содержать в своем составе активный хлор, бром, цинк и другие токсичные компоненты. Производитель/поставщик в случае отсутствия опыта промышленной эксплуатации на объектах компании предоставляет заказчику реагент на безвозмездной основе для проведения опытно-промышленных испытаний в течение 30 календарных дней. Вместе

с реагентами должна быть представлена инструкция по применению, содержащая условия и порядок хранения и вовлечения.

Представитель поставщика должен:

- предоставить программу по обработке;
- посещать установки не реже одного раза в квартал для контроля и корректировки подачи реагентов, сбора информации о фактической работе схемы дозирования и технологических параметров;
- предоставлять периодический отчет (не реже одного раза в квартал);
- оперативно контролировать расход реагента, химические показатели (основные параметры),
- при недостижении нормируемых показателей и превышении гарантийного расхода реагентов обеспечить прибытие своего специалиста.

Поставщик несет определенную ответственность за невыполнение показателей. Так, в случае недостижения гарантийных показателей по причине недостатков в работе реагентов поставщик по выбору заказчика возвращает уплаченную заказчиком за реагенты денежную сумму (с отнесением на поставщика затрат на доставку реагентов в адрес поставщика) или заменяет реагенты ненадлежащего качества реагентами, соответствующими условиям договора и техническим требованиям, на безвозмездной основе с отнесением на поставщика затрат на доставку новых реагентов.

Контрольные вопросы

1. Эффективная дозировка должна обеспечивать скорость коррозии защищаемой среды не более 0,10 мм/год и отсутствие очагов локальной коррозии.

Выберите один из вариантов ответа:

- a. верно;
- b. неверно

2. Ингибитор коррозии не должен содержать хлорорганических соединений.

Выберите один из вариантов ответа:

- a. верно;
- b. неверно.

3. Температура застывания ингибитора коррозии для Сибирского региона должна быть не выше, °С (выберите правильный ответ):

- a. 10;
- b. минус 20;
- c. минус 50 ;
- d. 40;
- e. минус 30.

4. Рассчитайте массу нетто ингибитора коррозии в стальной бочке объемом 200 л, если известно, что плотность ингибитора коррозии составляет 950 кг/м³.

7. ЖИЗНЕННЫЙ ЦИКЛ ОТ ПРОИЗВОДСТВА ДО ПРИМЕНЕНИЯ

У любой продукции есть определенный жизненный цикл, включающий различные этапы и процедуры. Перед тем как попасть к конечному потребителю продукт проходит большое количество стадий от разработки до поставки.

Основными потребителями ингибиторов коррозии в нефтяной отрасли являются нефтедобывающие и нефтеперерабатывающие компании, поэтому жизненный цикл продукта «ингибитор коррозии» зависит прежде всего от требований, пожеланий, особенностей работы и процедур нефтяных компаний.

I этап. Разработка ингибитора коррозии. Разработка ингибитора коррозии обычно происходит в лаборатории. Разработчик подбирает компоненты ингибитора коррозии, смешивает и проверяет эффективность ингибитора коррозии на модельных средах или на имеющихся у него технологических жидкостях. Разработчик далеко не всегда обладает собственной производственной базой, заказывая производство своего реагента определенному заводу или арендуя у него площади и оборудование. Кроме эффективности ингибитора коррозии, разработчика всегда интересует его цена, которая должна быть конкурентной на рынке. В этой связи разработчику необходимо подбирать доступные и недорогие компоненты для рецептуры ингибитора коррозии.

В России большое количество фирм, занимающихся разработкой ингибиторов коррозии, например: «НИИнефтепромхим», ООО «Мастер кемикалз», «Мирико», АО «Опытный завод Нефтехим», Котласский химический завод, НПЦ «Интехпромсервис», «Химинвест+», «Колтек-ЭкоХим», «Химтехно», ЗАО «Петрохим», «Химеко-Ганг», «Акватек», «Напор», «Ника-Петротэк» и др.

Этап разработки ингибитора коррозии предполагает и разработку нормативно-технической документации: технических условий (ТУ), паспорта безопасности (ПБ), инструкций по применению. После промышленного выпуска партии ингибитора коррозии его сертифицируют в органе по сертификации. Также ингибитор коррозии должен получить заключение об отсутствии в нем хлорорганических соединений.

II этап. Лабораторные испытания ингибитора коррозии. Разработанный ингибитор коррозии должен показать свою эффективность

при лабораторных испытаниях (ЛИ), которые проводятся в независимых от производителя испытательных лабораториях или в научно-технических центрах нефтяных компаний.

Применение ингибитора коррозии для интенсификации процессов добычи, сбора, подготовки и транспортировки углеводородного сырья осуществляется на объектах, отличающихся большим разнообразием температур, давлений, составов обрабатываемых и транспортируемых жидкостей, гидродинамических режимов. В то же время не существует универсальных ингибиторов коррозии, одинаково эффективных в широком диапазоне рабочих условий. По этой причине промышленное применение ингибиторов коррозии требует осуществления предварительной оценки их потенциальной эффективности, даже если имеются сведения о положительных результатах их применения на других объектах.

Таким образом, для предварительного выбора ингибитора коррозии требуется использование надежных, достоверных и быстрых лабораторных методов оценки технологических свойств и эффективности их действия.

Целями и задачами ЛИ являются:

- принципиальная оценка возможности применения ингибитора коррозии для специфических условий объекта;
- определение основных физико-химических и технологических (применительно к заданным условиям) показателей ингибитора коррозии и установление их соответствия требованиям нефтяной компании;
- выбор из числа испытываемых ингибиторов коррозии наиболее приемлемых для дальнейших опытно-промысловых испытаний (ОПИ);
- определение рабочих дозировок (минимальных эффективных дозировок);
- разработка рекомендаций для ОПИ ингибитора коррозии.

Согласно плану-графику ЛИ и ОПИ профильное управление нефтяной компании направляет информационное письмо производителям (поставщикам) ингибиторов коррозии с приглашением участия в испытании ингибитора, содержащее следующую информацию:

- требования к ингибитору коррозии;
- требования к разрешительной документации;
- характеристики технологических объектов планируемого применения ингибитора;
- форма проведения ЛИ (индивидуальные, групповые);

- количество (объем проб) ингибитора, необходимое для проведения ЛИ;
- форма и сроки предоставления материалов;
- почтовый адрес и контактное лицо для отправки проб и разрешительной документации.

Производителям (поставщикам) ингибиторов коррозии может быть предоставлено право проведения предлабораторных исследований химических реагентов на объектах нефтяных компаний для выбора из имеющегося в их распоряжении ассортимента ингибиторов наиболее подходящих для ЛИ. Если сами физико-химические эксперименты предлабораторных испытаний были проведены совместно со специалистами нефтяной компании, то данные результаты могут быть квалифицированы как ЛИ при условии согласования результатов с профильным управлением. Если производителем (поставщиком) ингибитора данные предлабораторные исследования химических реагентов выполнены в собственных лабораториях на моделях или высланных средах, отложениях, то результаты работ не могут быть квалифицированы как ЛИ, производитель (поставщик) не может быть самостоятельным исполнителем ЛИ.

Допуск ингибитора коррозии к ЛИ производится на основе анализа полученной от производителей (поставщиков) информации на соответствие ингибитора требованиям, установленным нефтяной компанией. Рассмотрение документации проводится работниками профильного управления, в случае отсутствия необходимого комплекта сопроводительной документации составляется акт рассмотрения сопроводительной документации в произвольной форме для мотивированного отказа в проведении ЛИ. Ингибиторы коррозии, не имеющие необходимого комплекта сопроводительной документации и не соответствующие установленным нефтяной компанией требованиям, к ЛИ не допускаются.

Допуск к ЛИ ингибиторов, применявшихся или применяющихся в нефтяной компании, но требующих повторного проведения ЛИ в связи с изменением условий или места их применения, может осуществляться следующим образом. Профильное управление направляет письмо в адрес производителя (поставщика) ингибитора, в котором излагается причина повторных ЛИ. В случае отрицательного ответа со стороны производителя (поставщика) ингибитора (или его отсутствия) ингибиторы коррозии к повторным ЛИ не допускаются.

Пример программы лабораторных испытаний ПАО «НК Роснефть» приведен в приложении.

III этап. Опытно-промысловые испытания ингибитора коррозии. После подтверждения эффективности ингибитора коррозии в лабораторных условиях необходимо подтвердить его эффективность при работе в реальных условиях на объектах нефтяной компании. Для этого проводятся опытнo-промысловые испытания (ОПИ).

ОПИ проводятся согласно утвержденному и согласованному плану-графику проведения ОПИ и являются завершающим этапом работ по допуску ингибитора коррозии к промышленному применению. К ОПИ допускаются ингибиторы коррозии, имеющие положительные результаты ЛИ, дополнительно могут быть представлены результаты стендовых испытаний. ОПИ проводятся с целью получения окончательных данных для технического обоснования целесообразности промышленного применения ингибитора.

Задачи, решаемые на стадии ОПИ:

- подтверждение принципиальной возможности промышленного применения ингибиторов коррозии, рекомендованных по результатам ЛИ;

- определение эффективных (в том числе минимально-эффективных) удельных расходов ингибиторов коррозии для промышленного применения;

- установление параметров, необходимых для разработки рекомендаций по технологии промышленного использования ингибитора коррозии;

- установление параметров и технологии промышленного применения ингибитора коррозии.

ОПИ ингибитора коррозии должны включать следующие этапы:

1. Выбор объекта для проведения ОПИ.

2. Разработка программы ОПИ.

3. Входной контроль опытной партии ингибитора коррозии.

4. Проведение испытаний.

5. Анализ полученных результатов.

6. Принятие решения о допуске ингибитора коррозии к промышленному применению.

Выбор объекта для проведения ОПИ осуществляется с учетом особенностей планируемого объекта применения ингибитора коррозии, при этом необходимым условием является оснащение этого объекта специализированным оборудованием, предназначенным для замера или контроля требуемых программой ОПИ показателей. Рекомендуется

проведение ОПИ непосредственно на планируемом объекте применения, для условий которого были выполнены ЛИ. При выборе объекта ОПИ следует руководствоваться принципом реального проявления осложнения и отнесения к осложненному фонду: частая отказность и порывность. В этом случае уменьшаются риски неприменимости результатов ОПИ к другим осложненным объектам региона/месторождения.

Пример программы ОПИ приведен в приложении. В программе ОПИ должно быть указано требование поиска минимальной эффективной дозировки испытуемого реагента. Под минимальной эффективной дозировкой понимается дозировка, предшествующая нарушению выполнения технологических параметров работы защищаемого объекта. При этом в программе ОПИ должно быть учтено количество опытной партии для поиска этой дозировки. На основании опыта применения и специфики класса испытуемого реагента определяют интервал изменения испытуемых дозировок для включения в программу ОПИ. Для поиска минимальной эффективной дозировки используют минимальный необходимый интервал изменения дозировки, который для ингибитора коррозии составляет 5 г/м^3 .

IV этап. Тендер на поставку ингибитора коррозии. Ингибиторы коррозии, успешно прошедшие лабораторные и опытно-промышленные испытания, получившие разрешительную документацию, допускаются к закупочной процедуре (тендеру). Нефтяные компании в большинстве случаев согласно внутренним стандартам выбирают поставщиков продукции по результатам тендерных процедур. На тендер необходимо представить пакет документов, характеризующих технические характеристики продукции, разрешительную документацию поставщика, бухгалтерские документы для проверки благонадежности и платежеспособности поставщика, а также коммерческое предложение. Компании представляют необходимую документацию, после чего тендерная комиссия оценивает заявку претендента. Заявка оценивается как на соответствие техническим требованиям, так и по ценовым критериям. В случае равенства претендентов по техническим критериям выбирают продукт с меньшей стоимостью и лучшими условиями поставки (например, срок поставки).

V этап. Применение ингибитора коррозии. Последним этапом жизненного цикла ингибитора коррозии является его применение на объекте нефтедобычи, подготовки, транспортировки или нефтепереработки.

Ингибиторы коррозии дозируются в рабочую среду в подобранной на ОПИ эффективной дозировке. В рабочей среде (вода, водонефтяная эмульсия, нефть) составные компоненты ингибитора коррозии перераспределяются в зависимости от химической природы вещества, на этапе подготовки водорастворимые компоненты уходят вместе с отделяемой водой, а нефтерастворимые – с нефтью. В дальнейшем водорастворимые компоненты ингибитора коррозии попадают на водоочистные сооружения, а нефтерастворимые – на нефтепереработку. Неизрасходованные остатки ингибиторов коррозии утилизируются в соответствии с правилами обращения с опасными отходами.

Контрольные вопросы

1. Рекомендуемая дозировка ингибитора коррозии составляет 30 г/т, а ударная дозировка ингибитора коррозии – 150 г/т. Представьте указанные дозировки в процентном выражении.

2. Скорость коррозии оборудования в неингибированной среде составляет 0,284 мм/год. Эффективность ингибитора коррозии по результатам лабораторных испытаний 96 %.

Рассчитайте ожидаемую скорость коррозии оборудования после начала применения ингибитора коррозии.

8. МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ

В настоящее время имеется обширная база нормативно-технической документации в виде методик производителей ингибиторов коррозии, РД, ОСТ и ГОСТ, которые устанавливают методы выбора ингибиторов коррозии для различных нефтепромысловых объектов на основании лабораторных, стендовых и опытно-промышленных испытаний. Срок действия большинства из этих документов истек, и они требуют ревизии. При этом требуется не только ревизия для формального продления действия нужных документов, но часто и принципиальный пересмотр тех или иных методик оценки эффективности ингибиторов по существу.

Причины тому в следующем. В подавляющем большинстве случаев эффективность ингибиторов оценивается по защитному эффекту на сравнительной основе, и впоследствии выбирается наилучший из них. Этот подход был регламентирован отраслевыми руководящими документами Министерства нефтяной промышленности СССР: РД 39-3-611-81 «Методика оценки агрессивности нефтепромысловых сред и защитного действия ингибиторов коррозии при транспорте обводненной нефти», РД 39-3-669-81 «Методика оценки коррозионной агрессивности нефтепромысловых сред и защитного действия ингибиторов коррозии при помощи коррозиметров», РД 39-3-603-81 «Руководство по опытно-промышленным испытаниям ингибиторов коррозии на нефтяных месторождениях Западной Сибири» и др. Все эти методики негласно содержат в себе положение, сформулированное в РД 39-0147103-362-86 «Руководство по применению антикоррозионных мероприятий при составлении проектов обустройства и реконструкции объектов нефтяных месторождений». Оно гласит: «Ингибиторами называются вещества, введение которых в агрессивную среду в небольших количествах значительно снижает скорость коррозии металла». Это влечет за собой, с одной стороны, сравнение ингибиторов на основе их дозировок в жидкости, как будто ингибиторами обрабатываются жидкости, а не поверхность металла. А с другой стороны, скорость коррозии образца используется как измеряемый параметр. В итоге, чтобы корректно сравнить различные ингибиторы, приходится стандартизировать состояние образцов металла, используемых во всех методиках – от лабораторных до опытно-промышленных. Это стандартизованное состояние предусматривается ГОСТ 9.506-87 «Ингибиторы коррозии металлов в водно-нефтяных средах» и ОСТ 39-099-79

«Ингибиторы коррозии. Метод оценки эффективности защитного действия ингибиторов коррозии в нефтепромысловых сточных водах».

Большинство методик ссылается на данные документы. При этом такая стандартизация, или «идеализация» поверхности металла уводит получаемые результаты от реальной картины. Дело в том, что в реальных объектах коррозия, приводящая к наибольшим разрушениям, по типу является локализованной, а не общей. Большинство же используемых методик подбора ингибиторов имеет дело с общей, а не с локализованной коррозией. Эти методики воспроизводят температурные характеристики объектов, химические составы реальных жидкостей, учитывают обводненность продукции, но при этом упускают самое главное – состояние поверхности металла и связанный с этим тип коррозионных разрушений в реальных объектах, за исключением, пожалуй, РД 39-3-519-81 «Методика определения и оценки локальной коррозии при лабораторных исследованиях». Как следствие, недостатки присущи и методам измерения, а также подходам к обработке и интерпретации получаемых результатов. Причем все эти недостатки присутствуют в испытаниях всех типов: от лабораторных до опытно-промышленных. Эта причина является одной из главных, почему на практике ингибирование коррозии не достигает желаемых результатов. Примечательно, что в ГОСТ 9.905-82 «Методы коррозионных испытаний» (п. 1.2) оговорено, что образцы должны воспроизводить основные качества изделий, одним из которых является «состояние поверхности». А «Требованиях к проведению испытаний» (п. 3) ГОСТ требует воспроизводить реальные (или основные) условия эксплуатации в зависимости от цели испытаний.

При существующем обилии нормативно-технической документации нужно быть компетентным в данной области, желательно с промышленным опытом работы, для того чтобы правильно осуществлять подбор ингибитора. Для этого необходимо в первую очередь правильно сформулировать цель испытаний – определить ингибиторы, которые в принципе решают проблему коррозии данного объекта, и только затем выбирать лучший из них, а не тот, который лучше всего защищает «идеальные образцы» по приведенным выше методикам. Иногда это возможно, правда при этом приходится идти на какие-то компромиссы с существующей нормативной документацией. Вероятно, нефтедобывающие предприятия испытывают дефицит в таких компетентных специалистах, что сказывается на итогах проведения антикоррозионных мероприятий.

Кроме того, требуются совместные усилия компетентных специалистов для создания обновленной нормативно-технической базы в данной области, учитывающей и по возможности устраняющей отмеченные выше недостатки, для того чтобы упорядочить и упростить выбор оптимальных ингибиторов коррозии для реальных объектов. При этом необходимо сконцентрироваться на методиках, позволяющих выявить и смоделировать локализованные коррозионные разрушения, что, несомненно, должно увеличить эффективность ингибирования. Кроме того, такая база может дать возможность оценивать качество производимых ингибиторов коррозии по его защитным свойствам, вплоть до введения защитного эффекта ингибитора в перечень параметров, регламентируемых техническими условиями на данный продукт. Это означает, что станет возможен контроль качества реагента (вплоть до каждой партии продукта) с точки зрения его целевого назначения.

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. Моделирование состава пластовой воды основывается на результатах химического анализа попутно-добываемых вод. При испытаниях в двухфазных средах в качестве углеводородной фазы необходимо использовать нефть, отобранную с месторождения, для которого проводятся испытания. Проба нефти должна быть с содержанием воды не более 1 %, содержание каких-либо химреагентов не допускается. Испытания по определению эффективности ингибиторов коррозии (защитного действия) проводят, определяя скорости коррозии в ингибированной и неингибированной средах.

Скорость коррозии V_k вычисляют по формуле

$$V_k = \frac{(m_1 - m_2)}{S \cdot \tau}, \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч}),$$

где m_1, m_2 – масса образца до и после испытания, г;

S – площадь поверхности образца, м^2 ;

τ – время испытания, ч.

Для перевода полученного значения общей скорости коррозии в единицы измерения мм/год используют формулу

$$V_{\text{кг}} = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 1000 \cdot 24 \cdot 365}{S \cdot \tau \cdot \rho_m \cdot 1000},$$

где m_1, m_2 – массы образца до и после испытания, г;

S – площадь поверхности образца, m^2 ;

τ – время испытания, ч;

ρ_m – плотность металла образца, kg/m^3 ;

1000 – множитель перевода граммов в килограммы;

1000 – множитель перевода метров в миллиметры;

24×365 – множитель перевода часов в годы.

Для углеродистой стали благодаря упрощению формула принимает следующий вид:

$$V_{кг} = V_k \cdot 1,12,$$

где 1,12 – коэффициент для перевода единиц измерения $г/(m^2 \cdot ч)$ в $мм/год$.

Эффективность ингибитора может быть выражена следующим уравнением:

$$Z = [(V_0 - V_1) / V_0] \times 100\% ,$$

где V_0 и V_1 – скорость коррозии без ингибитора и с ингибитором соответственно.

Для испытаний применяются образцы в виде плоских металлических пластин, выполненных из стали марки Ст20. Подготовка образцов заключается в снятии верхнего слоя металла с помощью раствора для удаления продуктов коррозии и наждачной бумаги (зернистость 600 мк) для придания поверхности одинаковой шероховатости по всей поверхности (не более 1,6 мкм). В качестве раствора травления применяется 15 % водный раствор аммония лимонно-кислого двухзамещенного.

Для активации поверхности образца перед испытанием его погружают на одну минуту в раствор 10 % соляной кислоты, далее тщательно промывают проточной, затем дистиллированной водой с последующей обработкой ацетоном и высушиванием фильтровальной бумагой в эксикаторе с силикагелем в течение одного часа. После чего образцы взвешиваются на аналитических весах с точностью до 0,00001 г.

Для контроля качества подготовки образца проводится замер шероховатости с помощью измерителя шероховатости марки TR 200 или аналогичного. При измерении шероховатости детали на поверхности образца располагают датчик и перемещают его вдоль поверхности с постоянной скоростью. Датчик воспринимает неровности поверхности острым пером. Результаты замера считываются на

жидкокристаллическом дисплее прибора. Замер шероховатости образца до начала гравиметрического испытания позволяет проверить качество подготовки поверхности гравиметрического образца – купона. Замер шероховатости поверхности образца после экспонирования в агрессивной среде холостого испытания позволяет получить замер скорости локальной коррозии, а замер неровности поверхности после ингибированного испытания – эффективность ингибитора в области локальной коррозии.

Скорость локальной коррозии рассчитывается по формуле

$$Vr = \frac{(Ra - R) \cdot 8760}{t \cdot 1000},$$

где Vr – скорость локальной коррозии, мм/год;

Ra – шероховатость образца после испытания, мкм;

R – шероховатость образца до испытания, мкм;

8760 – количество часов в году ($365 \cdot 24$), ч;

t – время экспонирования при гравиметрическом испытании.

Эффективность ингибирования локальной коррозии $Z_{лок}$ определяется по следующей формуле:

$$Z_{лок} = \frac{(Vr - Vr_{инг}) \cdot 100}{Vr}, \%$$

где Vr – скорость локальной поррозии при холостом опыте, мм/год;

$Vr_{инг}$ – скорость коррозии при испытании ингибитора, мм/год;

100 – перевод в %.

8.1. Гравиметрический метод (ГОСТ 9.506-87)

Гравиметрический метод применяется для количественной оценки защитной способности ингибиторов и выдачи рекомендаций к стендовым испытаниям наиболее эффективных ингибиторов. Метод заключается в определении потери массы металлических образцов за время их пребывания в ингибированной и неингибированной испытуемых средах с последующей оценкой защитной способности ингибитора по изменению скорости коррозии. Испытуемыми средами служат ингибированные и неингибированные водно-нефтяная эмульсия и (или) водная часть водно-нефтяной среды. В каждом режиме проводят 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.

Испытания проводят ускоренным методом в рамках согласованной с потребителем программы испытаний, составленной применительно к каждому конкретному месторождению, где планируется применение ингибитора коррозии. С целью обеспечения соответствия механизма коррозии в эксплуатационных условиях механизму коррозии в условиях ускоренных лабораторных испытаний тестирование проводят в водно-солевом растворе, моделирующем состав сточной воды конкретного месторождения. Условия проведения испытаний, а также конструктивные особенности применяемого оборудования указываются в согласованной с потребителем программе испытаний.

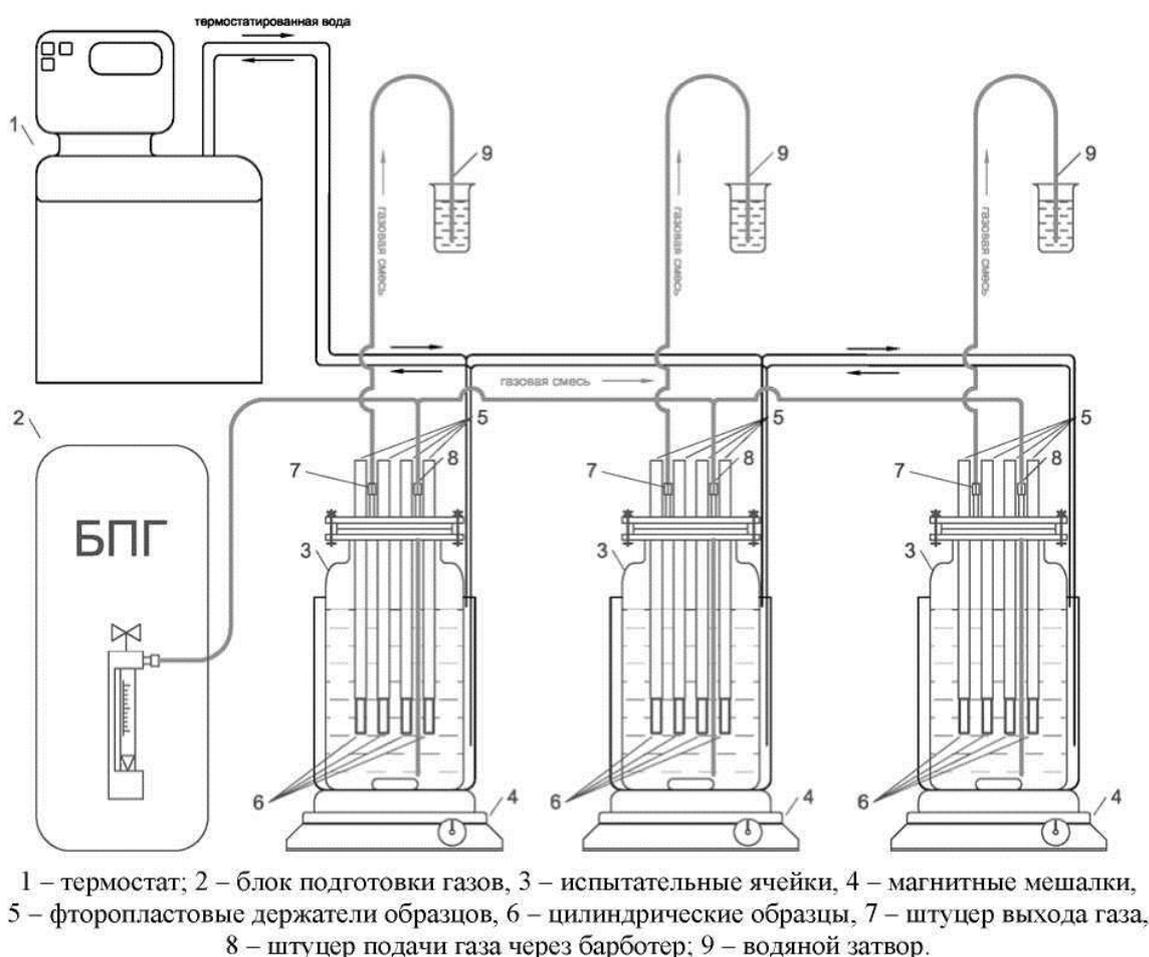


Рис. 8.1. Схема лабораторной установки для измерения защитного действия ингибитора коррозии гравиметрическим методом

8.2. Электрохимический метод (ГОСТ 9.506-87 и ГОСТ 9.514-99, ASTM G 5-94 «Стандартный метод коррозионного испытания потенциометрическим методом»)

Электрохимический метод распространяется на ингибиторы, применяемые в водных системах с рН, близкой к нейтральному. Метод лабораторных коррозионных испытаний основан на измерении скорости электрохимической коррозии металла при воздействии на него водной системы, содержащей ингибитор. Применяется в основном для качественной предварительной и сравнительной оценки защитной способности ингибиторов в водной части испытываемой среды. Метод заключается в получении поляризационных кривых, передающих взаимосвязь между потенциалом исследуемого электрода и плотностью тока при поляризации от внешнего источника постоянного электрического тока, с последующей оценкой защитной способности ингибитора по плотности тока в ингибированной и неингибированной средах. Поляризационные кривые могут быть получены гальваностатическим (для металлов, не склонных к пассивации), потенциостатическим или потенциодинамическим методом. Испытуемой средой служит водная часть ингибированной и неингибированной водно-нефтяной среды, полученная при разделении фаз.

Метод испытаний используют с целью:

- получения сравнительной оценки защитной способности разных ингибиторов;
- определения защитной способности вновь разработанных ингибиторов;
- подбора оптимального ингибитора для среды заданного состава;
- определения степени универсальности одного ингибитора по отношению к различным металлам;
- выявления области применения (технологические параметры коррозионной среды, такие как состав, концентрация, температура) одного и того же ингибитора.

В каждом конкретном случае разрабатывают программу испытаний, в которой указывают цель испытаний, тип и состав ингибитора, металл образца, количество, форму и размер образцов, продолжительность испытаний, состав среды, температуру и концентрацию ингибитора.

Метод не распространяется на ингибиторы по защите металлов и сплавов, работающих под напряжением, а также чувствительных к коррозионному растрескиванию, межкристаллитной и расслаивающей коррозии. Сравнительную оценку защитной способности разных ингибиторов проводят на образцах одного вида, прошедших одинаковую подготовку поверхности, и на одном и том же индикаторе поляризационного сопротивления.



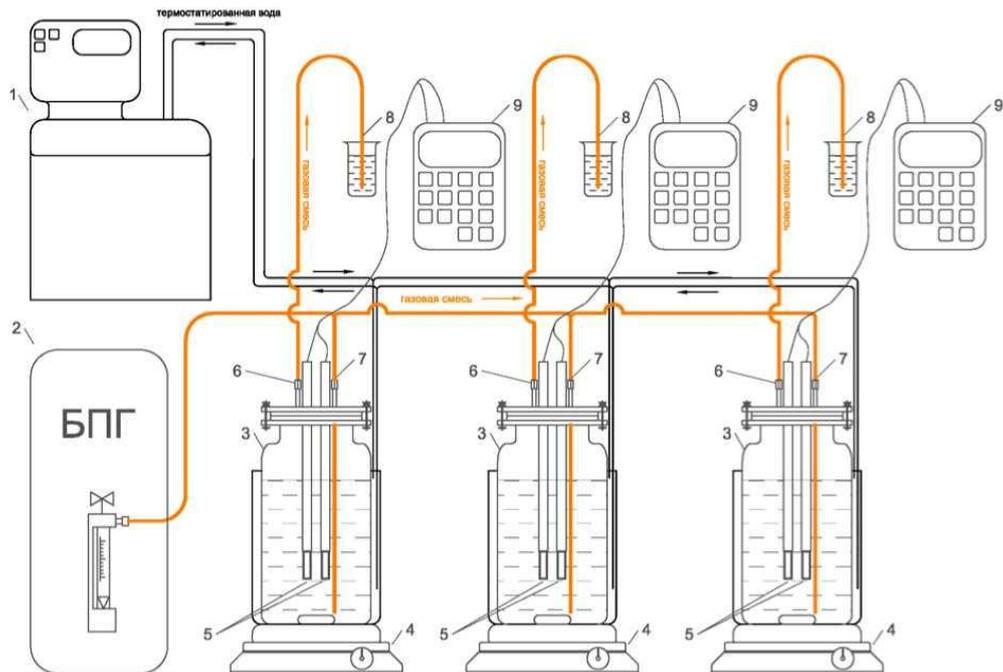
Рис. 8.2. Оборудование для потенциометрического определения эффективности ингибитора коррозии

В стеклянную герметичную емкость объемом 1 л (рис. 8.2) помещают исследуемую жидкость, которая может быть однофазной (только модельная вода) или двухфазной (вода и нефть). После насыщения жидкости CO_2 в нее помещают зонд с электродами, изготовленными из стали той же марки, что и трубопровод или иное корродирующее оборудование. Измеряют скорость коррозии на потенциостате ACM Gill 12 как до подачи ингибитора, так и после подачи его с заданным интервалом (2,5 мин на один замер) методом линейного поляризационного сопротивления.

Защитный эффект рассчитывают по формуле

$$Z \% = \frac{V_{\text{н}} - V_{\text{к}}}{V_{\text{н}}} \cdot 100 \%,$$

где $Z \%$ – защитный эффект, %; $V_{\text{н}}$ – стабилизировавшаяся (начальная) скорость коррозии до ввода ингибитора, мм/г; $V_{\text{к}}$ – стабилизировавшаяся (конечная) скорость коррозии после ввода ингибитора, мм/г. В случае двухфазной системы ингибитор дозируют в нефтяную фазу.



1 – термостат, 2 – блок подготовки газов, 3 – испытательные ячейки, 4 – магнитные мешалки,
5 – датчики LPR, 6 – штуцер выхода газа, 7 – штуцер подачи газа,
8 – затворы, 9 – коррозиметры.

Рис. 8.3. Схема лабораторной установки для измерения защитного действия ингибитора коррозии электрохимическим методом

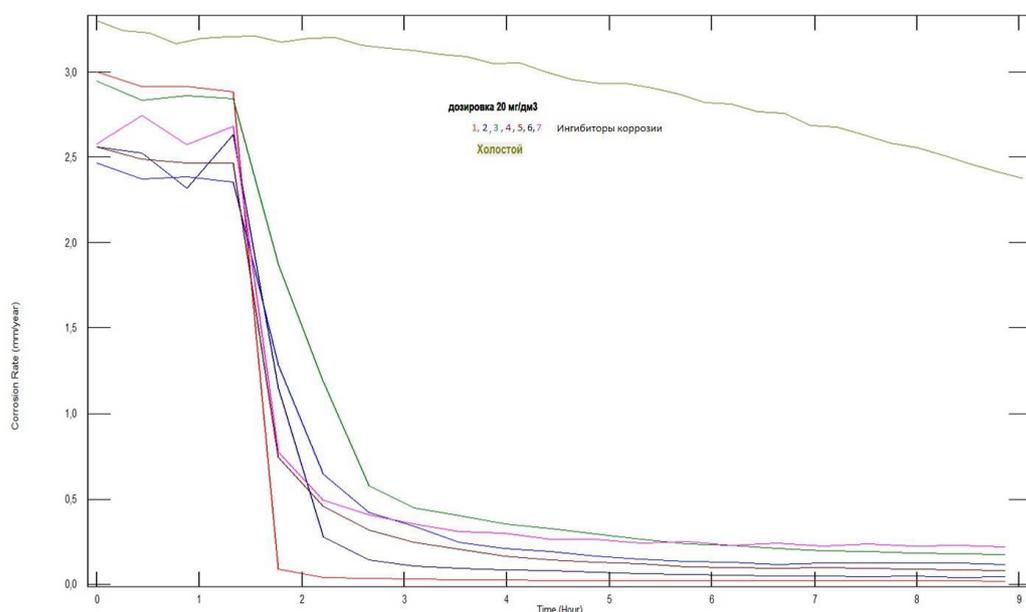


Рис. 8.4. Динамика изменения скорости коррозии в процессе контроля эффективности более 90 % ингибиторов коррозии с дозировкой 20 мг/дм³

8.3. Метод вращающегося барабана (ASTM G202 и ASTM G184)

Испытания ингибиторов коррозии на установке «вращающегося барабана» позволяют оценить эффективность защитного действия ингибиторов коррозии при различных режимах потока, моделируя заданный уровень напряжения сдвига среды относительно поверхности образцов. Кроме того, данная испытательная система использует простые плоские образцы, что делает возможным оценку эффективности защитного действия реагентов как относительно общей, так и локальной коррозии (питтинга).

Метод вращающегося барабана является модифицированным гравиметрическим методом, позволяющим учитывать больше переменных окружающей среды. Методика отличается тем, что подготовленные образцы помещают в автоклав с возможностью регулирования давления, температуры, с перемешиванием и барботажем газа.

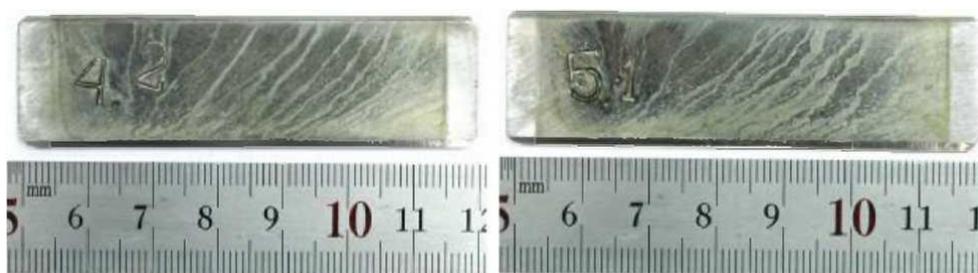


Рис. 8.5. Внешний вид образцов после испытаний в среде с добавлением ингибитора коррозии на установке вращающегося барабана

Подготовленные, взвешенные стальные гравиметрические образцы – купоны – помещаются в установку с помощью держателя барабанного типа. Испытательная емкость через нижний патрубок продувается углекислым газом с целью исключения присутствия кислорода в тестируемом объеме. Затем емкость испытательного реактора заполняется имитатом пластовой воды путем задавливания объема жидкости избыточным давлением углекислого газа через нижний патрубок испытательной емкости, таким образом исключается присутствие кислорода в ячейке. Температурные условия выдерживаются благодаря рубашке нагрева реактора. Время экспонирования образцов обычно составляет 24 ч.

По окончании испытания образцы промываются проточной водной, затем дистиллированной и очищаются от оставшихся продуктов коррозии с помощью ластика. Затем образцы тщательно обрабатываются ацетоном, после чего выдерживаются в эксикаторе с влагопоглотителем в течение одного часа и взвешиваются на аналитических весах с точностью до 0,00001 г. В случае образования в процессе испытания стойкого коррозионного слоя допускается применять подогретый до 50 °С раствор травления (15 % водный раствор аммония лимонно-кислого двухзамещенного) в течение 1–3 мин.

Контрольные вопросы

1) Рассчитайте эффективность ингибитора коррозии, если скорость коррозии стали в неингибированной среде составила 0,35 г/м²·ч, а скорость коррозии стали в ингибированной среде – 0,08 г/м²·ч.

2) Рассчитайте скорость коррозии стали в среде ингибитора коррозии в течение 24 ч, если масса образца до испытаний составила 21,47990 г, после испытаний – 21,47575 г, площадь образца – 0,002814 м².

3) Испытания по определению скорости коррозии проводились параллельно на трех стальных пластинках, в результате чего получены результаты:

	1	2	3
m_0	12,62776	12,43770	12,51525
m_1	12,62084	12,43050	12,50805

Здесь m_0 , m_1 – масса пластины до и после испытаний.

Рассчитайте скорость коррозии, если за результат принимается среднее арифметическое трех параллельных определений.

9. ПРИМЕНЕНИЕ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ ДОБЫЧИ И ПОДГОТОВКИ НЕФТИ

В процессе добычи и подготовки нефти применяют два типа ингибиторов коррозии, различающиеся в зависимости от среды, в которую они дозируются:

- 1) ингибиторы коррозии, дозируемые в водно-нефтяную эмульсию;
- 2) ингибиторы коррозии, дозируемые в воду.

Ингибиторами коррозии в процессах добычи и подготовки нефти обычно называют химические реагенты для борьбы с общей коррозией, вызываемой растворенными в водно-нефтяной эмульсии агрессивными коррозионными агентами: углекислым газом, кислородом, сероводородом, галогенид-ионами (хлоридами, бромидами, йодидами) и другими примесями. Ингибиторы коррозии применяются путем регулярного дозирования в поток добываемой жидкости для постоянного поддержания защитного эффекта.

Помимо собственно ингибиторов коррозии, для борьбы с коррозионными осложнениями технологического процесса используют целый ряд дополнительных химических реагентов:

- 1) бактерициды, используемые для борьбы с бактериями, продукты жизнедеятельности которых приводят к коррозионному разрушению нефтепромыслового оборудования;
- 2) поглотители или нейтрализаторы сероводорода и меркаптанов, используемые для борьбы с сероводородной коррозией;
- 3) поглотители кислорода, применяемые для борьбы с кислородной коррозией, которая наиболее характерна для минерализованных и пресных пластовых вод;
- 4) комплексные ингибиторы коррозии – бактерициды, используемые для борьбы с бактериями и защиты от углекислотной и сероводородной коррозии.

9.1. Описание технологического процесса добычи и подготовки нефти

Рассмотрим на примере технологического процесса подготовки нефти применение ингибиторов коррозии, а также мониторинг коррозии.

Процесс подготовки нефти в технологическом комплексе заключается:

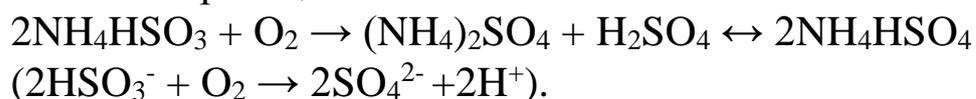
– в отделении от нее попутного газа и пластовой воды в трехфазных сепараторах;

– глубоком обезвоживании под действием электрического поля в электродегидраторах;

– очистке от сероводорода отдувочным газом в стриппинг-колонне.

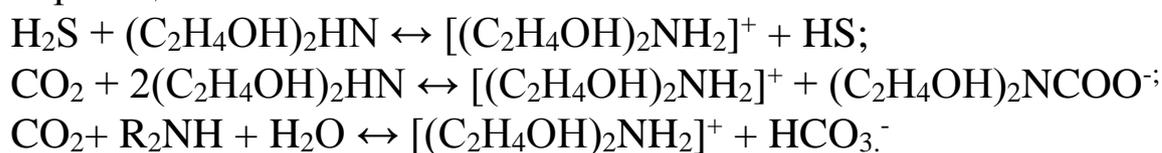
Основными процессами, происходящими при подготовке нефти, являются: теплообмен, сепарация, гравитационная седиментация (отстой), электродегидрация, отдувка растворенного сероводорода. Основные процессы при подготовке воды, предназначенной для закачки в пласт: центрифугирование, дегазация, сепарация, седиментация, флотация, фильтрация, вакуумная деаэрация.

Окончательная очистка пластовой воды от кислорода осуществляется химическим поглощением растворенного кислорода бисульфитом аммония по реакции



Основными процессами, происходящими при подготовке топливного газа, предназначенного для силовых газотурбогенераторов, огневых подогревателей и факельных систем, являются: сепарация, компримирование, теплообмен, хемосорбция. Процесс хемосорбции используется для очистки от сероводорода нефтяного попутного газа, выделяющегося в сепараторах первой и второй ступеней сепарации, а также технологического (отдувочного) газа в системе стриппинг-колонны.

Очистка газа производится 28 % водным раствором диэтаноламина по реакциям



В результате реакций образуются химически неустойчивые соединения – водорастворимые комплексные соли. Целевой реакцией является поглощение сероводорода с образованием раствора амингидросульфида. Реакции поглощения двуокиси углерода являются побочными.

В технологический нефтедобывающий комплекс входят основные системы:

– устьев скважин (оборудование обвязки устьев скважин, эксплуатационный и замерный манифольды);

– подготовки нефти;

– компримирования газа;

– технологического газа;

– топливного газа;

– амина;

– хранения нефти;

– рециркуляции нефти;

– отгрузки нефти;

– обработки эмульсии;

– подготовки пластовой воды;

– маслонефтесодержащей воды;

– балластной воды;

– закачки воды в пласт;

– очистки и распределения нефтяного топлива;

– факельная низкого давления;

– факельная высокого давления;

– отвода газов в атмосферу;

– хранения и закачки химических реагентов;

– закрытого дренажа;

– открытого опасного дренажа;

– измерений количества и показателей качества нефти (СИКН);

– осушения, мойки, зачистки, дегазации и вентиляции танков-хранилищ кессона, а также вспомогательные системы. Часть перечисленных основных систем подразделяются на подсистемы и узлы. Технологический комплекс в различной степени связан с рядом других систем, в частности с противопожарными, общеплатформенными и системами бурового комплекса.

Система устьев скважин предназначена:

– для подъема пластового флюида на платформу с целью получения товарной нефти;

– закачки воды в пласт с целью поддержания пластового давления;

– закачки шламовой смеси в пласт с целью утилизации производственных отходов;

- контроля уровня добычи с учетом характеристик пластовых условий;
- проведения технологических и ремонтных работ на скважинах;
- обеспечения периодической очистки пласта от отложений;
- глушения скважин.

Естественное фонтанирование скважин не может обеспечить проектную производительность, поэтому эксплуатационные скважины изначально оснащены погружными центробежными многоступенчатыми насосами с электроприводами и частотными преобразователями.

Каждая добывающая скважина имеет одну отводную линию – эксплуатационную, на которой установлен блок эксплуатационных задвижек. Для глушения/ремонта скважины предусмотрены шиберные задвижки для работы с затрубным пространством. На эксплуатационной линии после основного клапана предусмотрен боковой регулирующий штуцер с ручным управлением (дроссель), предназначенный для снижения и регулирования давления после себя, т. е. для создания требуемого давления пластового флюида, направляемого в систему сепарации и подготовки нефти. На эксплуатационной линии после бокового регулирующего штуцера с ручным управлением предусмотрены: датчик наличия песка; устройство для контроля скорости коррозии трубопровода (датчик коррозии электрического сопротивления); узел отбора проб, а также узел подачи в поток пластового флюида химических реагентов, таких как ингибитор парафинообразования (концентрация около 200 ppm), ингибитор образования отложений (концентрация 25 ppm) и деэмульгатор (концентрация 50 ppm). По эксплуатационной линии пластовый флюид направляется в один из манифольдов – эксплуатационный или замерный, по которому далее поступает соответственно в эксплуатационный или замерный сепаратор системы подготовки нефти.

Замерный манифольд рассчитан на 50 % производительность относительно эксплуатационного (основной технологической линии системы подготовки нефти). В каждый из манифольдов предусмотрена подача пластового флюида от всех эксплуатационных скважин. Для проведения ремонтных работ на эксплуатационных скважинах или для их глушения предусмотрен отдельный манифольд, по которому через временно устанавливаемый шланг и отводную линию техобслуживания

в скважину могут подаваться: подготовленная вода, кислотный раствор, буровой раствор или цементный раствор.

Нагнетательные скважины. Поддержание необходимого давления в продуктивном пласте осуществляется путем закачки в него воды. Для этих целей используются пластовая, балластная и заборная вода. Эти воды считаются химически совместимыми и закачиваются через общую систему поддержания пластового давления (ППД). При определенных условиях из смеси вод могут выпадать нерастворимые соли бария и стронция. Для исключения возможности возникновения отложений этих солей в систему ППД подается ингибитор солеотложений.

Пластовая вода вместе с нефтью и попутным газом входит в состав пластового флюида. Отделение пластовой воды производится в системе подготовки нефти. Недостаток пластовой воды для поддержания пластового давления восполняется за счет использования балластной воды из емкостей хранения нефти, вытесняемой при приеме в них нефти, и заборной (морской) воды. Вся вода перед закачкой в продуктивный пласт проходит соответствующую подготовку (очистку и деаэрацию).

Система подготовки нефти. Система подготовки нефти предназначена для обработки поступающего от добывающих скважин пластового флюида с целью получения нефти товарного качества. В процессе двухступенчатой сепарации пластового флюида осуществляется его разделение на нефть, попутный газ и пластовую воду. При дальнейшей подготовке нефти производится ее окончательное обезвоживание, очистка от сероводорода и стабилизация.

В системе подготовки нефти предусмотрены две технологические нитки сепарации первой ступени: эксплуатационная (рабочая) и замерная. В обычных условиях разделение продукции скважин осуществляется на рабочей нитке. По мере необходимости пластовый флюид от каждой эксплуатационной скважины поочередно направляется в замерный сепаратор для проверки характеристики потока и определения дебита скважины. Возможно использование замерной нитки в качестве рабочей с 50 % нагрузкой.

В трехфазный сепаратор первой ступени сепарации пластовый флюид поступает из эксплуатационного манифольда через кожухотрубчатый нагреватель. В линию пластового флюида перед нагревателем предусмотрен возврат некондиционной нефти из танков-хранилищ,

эмульсии из танков-хранилищ нефти, нефтесодержащих стоков из закрытой дренажной системы опасных стоков, а также подача противовспенивателя и ингибитора коррозии.

Подача пластового флюида производится в межтрубное пространство нагревателя. В трубное пространство подается теплоноситель (раствор ТЭГ с температурой 170 °С), циркулирующий по замкнутой системе. Подогрев пластового флюида производится с целью создания условий для эффективного разделения нефти, нефтяного газа и пластовой воды в трехфазном сепараторе. На входе и выходе подогревателя нефти первой ступени для контроля эффективности применяемого ингибитора солеотложений/коррозии установлены образцы-свидетели солеотложений/коррозии.

В линию нагретой пластовой жидкости перед сепаратором производится ввод пластовой воды, возвращаемой из электростатических коагуляторов. Сепаратор – горизонтальный цилиндрический сосуд с внутрикорпусными устройствами для гашения пульсаций потока. Внутри сепаратора имеется переливная перегородка, высоту которой можно наращивать при увеличении обводненности нефти в процессе дальнейшей эксплуатации. Пластовый флюид поступает в сепаратор через распределительное устройство.

Жидкая фаза в секции раздела фаз проходит через две успокоительные перегородки (перфорированные пластины) и коалесцер, выполненный в виде пакета из наклоненных под углом 60 градусов металлических пластин с расстоянием между ними 60 мм. Коалесцер предназначен для интенсификации разделения водно-нефтяной эмульсии за счет снижения скорости и обеспечения ламинарности потока между пластинами и уменьшения пути осаждающихся и всплывающих капель.

Из коалесцера жидкая фаза, состоящая из слоев нефти и пластовой воды, между которыми находится зона крупнодисперсной эмульсии, поступает в секцию сепарации, где происходит их окончательное расслоение. Пластовая вода отводится из секции, расположенный до переливной перегородки. Нефть отводится из секции, расположенный за переливной перегородкой. В секции раздела фаз по высоте слоя эмульсии предусмотрено пять пробоотборных штуцеров, объединенных в один пробоотборный узел, предназначенный для контроля процесса разделения и корректировки уставок регулятора уровня раздела

фаз. В нижней части аппарата расположено устройство, предназначенное для его промывки от твердых отложений (песка).

Нефтяной попутный газ с верхней части сепаратора через туманоуловитель направляется в систему компримирования газа, где, объединившись с потоками попутного газа из замерного сепаратора и компримированного попутного газа со второй ступени сепарации, поступает на аминовую очистку от сероводорода и далее – в систему топливного газа. На границе с системой компримирования газа предусмотрен отсекающий, входящий в САО.

Пластовая вода с содержанием нефти до 1000 мг/л из сепаратора выводится на гидроциклоны первой ступени системы подготовки пластовой воды. Для повышения эффективности работы гидроциклонов (отделения капельной нефти от воды) в линию пластовой воды предусмотрена подача полиэлектролита. Нефть с обводненностью 5–30 % из сепаратора выводится через нагреватель в сепаратор второй ступени сепарации. Нефть из сепараторов первой ступени поступает в межтрубное пространство кожухо-трубчатого нагревателя и далее в трехфазный сепаратор второй ступени сепарации.

В поток нефти перед нагревателем выполнены вводы:

- нефти из подготовительного сепаратора;
- жидкой фазы из каплеотбойника аминового контактора ВД.

Температура нефти на выходе из нагревателя поддерживается регулятором. На входе и выходе подогревателя нефти второй ступени для контроля эффективности применяемого ингибитора солеотложений/коррозии установлены образцы-свидетели солеотложений/коррозии.

Сепаратор второй ступени имеет конструкцию, аналогичную сепаратору первой.

На рис. 9.1 изображена схема подачи ингибитора коррозии (две части схемы, выделенные красным). Направление стрелок вверх демонстрирует подачу ингибитора в нагреватель на входе в замерный сепаратор (на схеме X20003), далее из нагревателя флюид с ингибитором коррозии идет в замерный сепаратор (V20004 на схеме). Направление стрелок вниз показывает подачу ингибитора коррозии в нагреватель на входе в сепаратор 1-й ступени (X20001 на схеме), отсюда флюид с ингибитором коррозии поступает в сепаратор первой ступени (V20002 на схеме).

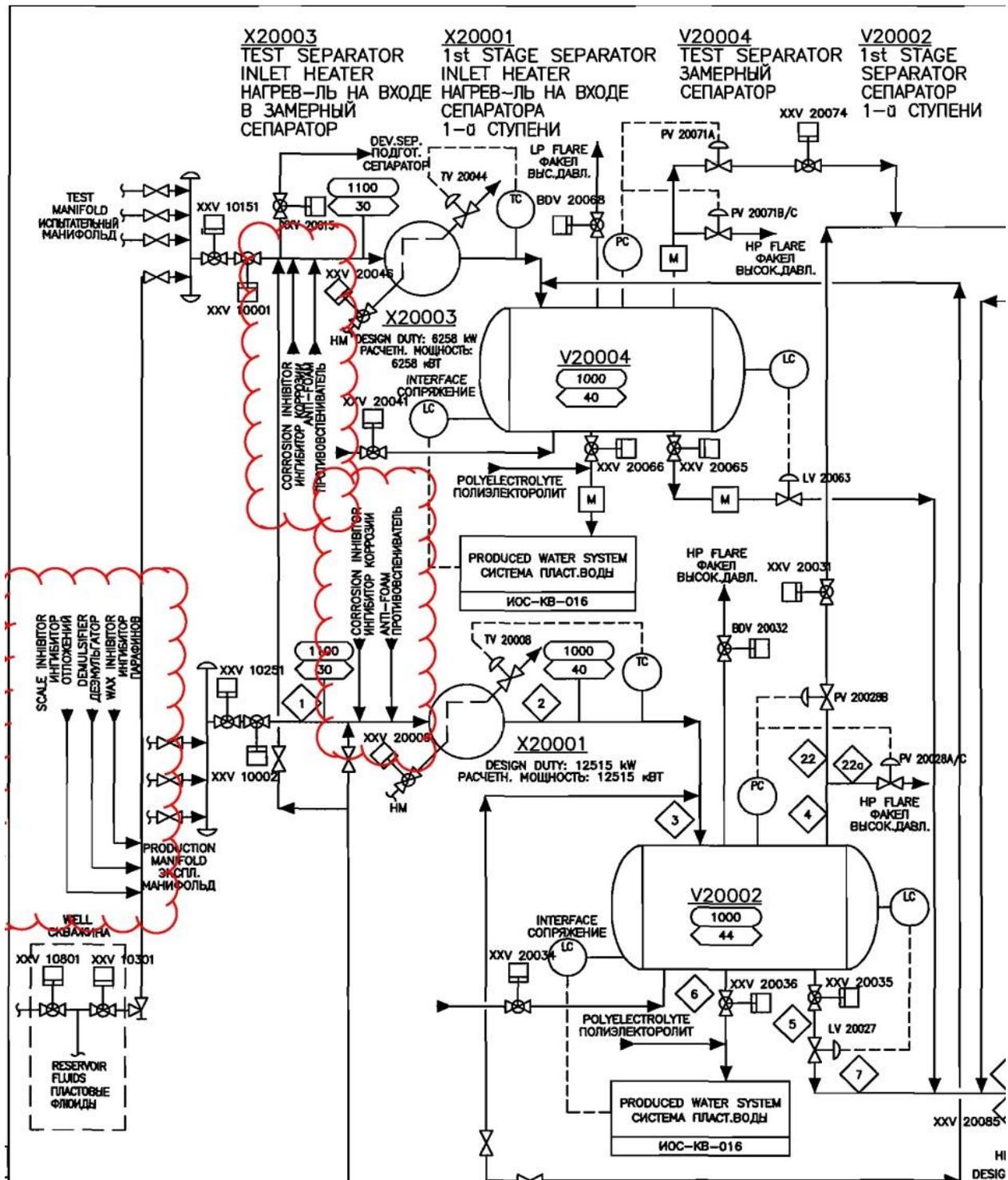


Рис. 9.1. Технологическая схема системы подготовки нефти, демонстрирующая подачу ингибитора коррозии в подогреватель замерного сепаратора и подогреватель сепаратора первой ступени

Кроме основного потока, от нагревателя в сепаратор поступают:

– пластовая вода от насосов блока гидроциклонов второй ступени сепарации (периодический поток возврата воды с высоким содержанием нефти на повторную переработку);

– нефть от насосов узла перекачки товарной нефти из стриппинг-колонны в хранилища (поток возврата некондиции в пусковой период).

Нефть из сепаратора второй ступени сепарации самотеком поступает в электростатические коагуляторы (электродегидраторы, коагуляторы, электрокоалесцеры), где завершается отделение воды от нефти за счет воздействия электрическим полем высокого напряжения. Для обеспечения самотечности потока предусмотрено разновысотное расположение сепаратора 2-й ступени и электрокоагуляторов. В работе находятся оба коагулятора. Их производительность с учетом 20 % резерва для обезвоживания возвращаемой в процесс некондиционной нефти составляет 1044 м³/ч.

Нефть поступает в коагуляторы параллельными потоками через смесительные клапаны, предназначенные для гидродинамического диспергирования в нефти пластовой воды, возвращаемой в смесительные устройства насосами. В случае, если уровень содержания воды в нефти ниже 5 % (это необходимое условие обеспечения нормальной степени сепарации в электрокоагуляторах), предусмотрена возможность частичной рециркуляции воды насосами с выхода коагулятора на его вход, чтобы обеспечить минимальное содержание воды в сырье при любом режиме работы.

Нефть внутри коагуляторов поднимается снизу вверх и проходит между двумя горизонтальными решетчатыми электродами, расстояние между которыми 200 мм. При этом мелкие капли воды поляризуются, соприкасаются между собой и, сливаясь в более крупные капли, опускаются вниз. Образующийся водный слой выводится через водосбросные коллекторы, расположенные в нижних частях аппаратов. Обезвоженная нефть собирается над водным слоем и выводится через нефтесборные коллекторы, расположенные в верхних частях аппаратов.

Стриппинг-колонна – аппарат колонного типа с регулярной насадкой – предназначена:

– для очистки нефти от сероводорода за счет отдувки последнего очищенным нефтяным попутным газом или азотом;

– стабилизации товарной нефти за счет выделения из нее легких углеводородов (С1-С4) при рабочем давлении, близким к атмосферному.

Обезвоженная нефть (питание) поступает в верхнюю часть колонны и через распределительное устройство равномерно подается на насадку. Периодически в поток обезвоженной нефти также поступает углеводородный конденсат из сепаратора и циркуляционный поток нефти от насосов, предусмотрена подача противовспенивателя. Очищенная от сероводорода нефть сливается в кубовую часть колонны. В поток очищенной нефти подается ингибитор образования парафинов. Из стриппинг-колонны товарная нефть откачивается насосами в емкости-хранилища, расположенные в кессоне.

Содержание воды в товарной нефти контролируется поточным анализатором с предупредительной сигнализацией по верхнему допустимому значению. Содержание сероводорода в товарной нефти контролируется поточным анализатором с предупредительной сигнализацией по верхнему допустимому значению и аварийной сигнализацией по предельно высокому значению. Дополнительная гибкость технологической схемы подготовки нефти обеспечивается наличием рециркуляционного потока нефти от нагревателей в трубопровод подачи нефти от насосов. Давление в трубопроводе рециркуляции контролируется прибором с предупредительной сигнализацией по верхнему и нижнему допустимым значениям.

На рис. 9.2 представлена технологическая схема с изображением сепаратора 2-й ступени (V20007 на схеме), стриппинг-колонны (V20011 на схеме), электростатического коагулятора (V20008В на схеме). Перед сепаратором второй ступени устанавливаются образцы-свидетели коррозии. Схема демонстрирует важную часть подготовки нефти, также являющуюся частью противокоррозионных мероприятий, – очистку нефти от сероводорода за счет отдувки последнего очищенным нефтяным попутным газом или азотом, которая происходит в стриппинг-колонне.

V20007
2nd STAGE
SEPARATOR
СЕПАРАТОР
2-я СТУПЕНИ

V20008A/B
ELECTROSTATIC
COALESCERS
ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИЕ
КОАГУЛЯТОРЫ

P20009A/B/C/D
COALESCER RECYCLE
PUMPS
РЕЦИРКУЛИОННЫЕ НАСОСЫ
КОАГУЛЯТОРА

V20011
OIL STRIPPER COLUMN
СТРИППИНГ-КОЛОННА

P20010A/B
OIL TRANSFER
PUMPS
НАСОСЫ
ПЕРЕКАЧКИ НЕФТИ

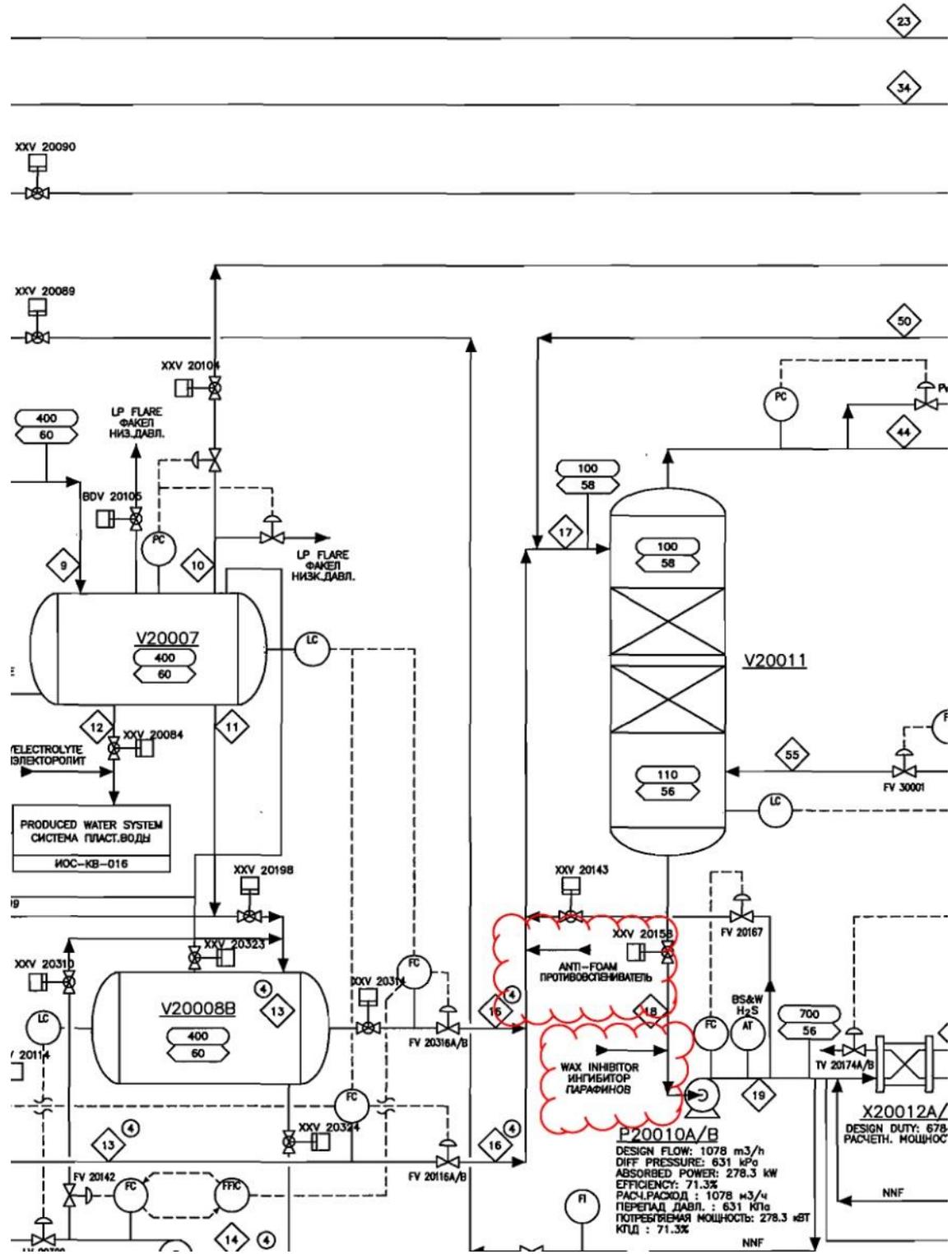


Рис. 9.2. Технологическая схема системы подготовки нефти. Сепаратор 2-й ступени, стриппинг-колонна

От насосов нефть подается в охладители пластинчатого типа, где охлаждается заборной водой. Охладители работают в рабочем и резервном режимах. На выходе нефти из охладителей для контроля эффективности применяемого ингибитора солей/коррозии установлен образец-свидетель солей/коррозии.

Таким образом, ингибитор коррозии подается в подогреватель замерного сепаратора и подогреватель сепаратора первой ступени для предотвращения коррозионного воздействия на трубы, оборудование, арматуру, КИП. Среда – общий флюид при закачке до 25 ppm.

Система масло- и нефтесодержащей воды. Система предназначена для очистки от нефтепродуктов и механических примесей и деаэрации воды, закачиваемой в пласт с целью поддержания пластового давления и производительности добывающих скважин.

В оборудовании системы производится очистка:

- балластной воды из емкостей хранения нефти и дизельного топлива;
- пластовой и промывочной воды из уравнивательной емкости системы подготовки пластовой воды;
- загрязненной воды после обратной промывки собственных фильтров системы;
- дренажных стоков открытой дренажной системы опасных стоков;
- дренажных стоков открытой дренажной системы безопасных стоков;
- заборной воды.

Производительность системы по воде составляет 1072 м³/ч.

Процесс полной очистки масло- и нефтесодержащей воды реализуется в несколько этапов:

- подогрев балластной воды;
- первичная очистка (от 1000 до 100 мг/л нефтепродуктов);
- вторичная очистка (от 100 до 30 мг/л нефтепродуктов);
- тонкая очистка (от 30 до 5 мг/л нефтепродуктов);
- вакуумная деаэрация (до 10 ppm остаточного кислорода).

В процессе очистки удаляется до 98 % механических примесей размером более 10 мкм.

В состав системы входят:

- нагреватели балластной воды – для подогрева масло- и нефтесодержащей воды с целью повышения эффективности дальнейшей очистки и деаэрации, а также для поддержания оптимальной температуры при ее закачке в пласт;

– сепараторы первичной очистки – для удаления взвешенных твердых частиц, свободной нефти и парафина из масло/нефтесодержащей воды;

– флотаторы вторичной очистки – для дальнейшей очистки масло- и нефтесодержащей воды (с насосами);

– фильтры тонкой очистки – для окончательной очистки масло- и нефтесодержащей воды (с насосами и фильтрами обратной промывки фильтров);

– емкость обратной промывки – для приема и отстоя воды от шлама после обратной промывки оборудования (с насосами откачки шлама);

– вакуумный деаэратор – для извлечения из очищенной воды кислорода (с вакуумными насосами, воздушными эжекторами и вакуумным сепаратором).

Процессы: подогрев балластной воды, первичная очистка, вторичная очистка, тонкая очистка, вакуумная деаэрация.

Подогрев балластной воды. Балластная вода, вытесняемая из емкостей хранения нефти и дизельного топлива при приеме в них продуктов, рабочим насосом подается в трубное пространство нагревателей.

Первичная очистка. Сепараторы первичной очистки – атмосферные многосекционные сосуды со специальными внутренними устройствами СРІ (рифленные пластинчатые сепараторы). Масло- и нефтесодержащая вода подается в приемную секцию аппарата, из которой переливается в секцию отстоя нефти. В верхней части секции отстоя нефти установлена горизонтальная успокоительная решетка, в нижней части – кассета наклонных рифленных отбойных пластин (коалесцер). Пластины устройства изготовлены из эпоксидной смолы, усиленной стекловолокном. Наличие такой конструкции обеспечивает высокую степень отделения остатков нефти от воды с образованием нефтяных капель (процесс коалесценции).

Масло- и нефтесодержащая вода по принципу сообщающихся сосудов из секции отстоя нефти через коалесцер (сверху вниз) поступает в секцию очищенной воды. При этом капли нефти, сформировавшиеся на пластинах, всплывают вверх (навстречу потоку в секции отстоя нефти), где, сливаясь, образуют нефтяной слой над успокоительной решеткой.

Очищенная вода и нефть по уровню перетекают в предусмотренные для этих целей отдельные карманы, из которых выводятся из аппарата. Перелив нефти в нефтяной карман выполнен на 18 мм выше, чем перелив очищенной воды в водный карман, что обеспечивает

постоянное наличие нефтяного слоя в секции отстоя нефти высотой 50–80 мм и исключает попадание воды в нефтяной карман.

Вторичная очистка. Очищенная вода из сепараторов первичной очистки самотеком (за счет перепада высот) поступает во флотаторы вторичной очистки. На входе комплекта оборудования вторичной сепарации нефтесодержащей воды установлен образец-свидетель солеотложений/коррозии.

Флотаторы вторичной очистки – горизонтальные аппараты емкостного типа с двумя зонами флотации и одной секцией дегазации, отгороженными перегородками. Вода последовательно проходит зоны флотации и поступает в секцию дегазации. В обеих зонах флотации установлено по два эдуктора (аэратора). С помощью этих устройств газ с верхней части аппарата инжектируется водным потоком, создаваемым рециркуляционным насосом, и подается в слой очищаемой воды. Пузырьки газа, поднимаясь вверх увлекают за собой микрокапли нефти, которые на поверхности воды образуют нефтяной слой.

Для постоянного удаления нефтяного слоя используются специальные устройства – плавающие скиммеры, установленные по одному в каждой зоне флотации. Для визуального контроля гидродинамического режима флотации предусмотрены смотровые окна. В секции дегазации происходит выход остатков газа из воды. Флотаторы работают под атмосферным давлением с постоянным протоком азота. Вывод азота с газами дегазации предусмотрен в систему отвода газов в атмосферу.

Тонкая очистка. Фильтры тонкой очистки – стальные сосуды с фильтрующим слоем из скорлупы грецкого ореха и дополнительной системой обратной промывки (насосы и выносные фильтрующие устройства). Внутренняя поверхность фильтров покрыта эпоксидной смолой. Рециркуляционные насосы обратной промывки – центробежные с электроприводом. Выносные фильтрующие устройства – механические трехходовые фильтры, обеспечивающие одновременно возврат фильтрата в промываемый фильтр тонкой очистки и вывод загрязненной воды в емкость обратной промывки.

Вакуумная деаэрация. Из блока тонкой очистки вода, очищенная от нефти и механических примесей, поступает в верхнюю часть деаэратора. В линию питания деаэратора предусмотрена подача реагентов: ингибитора образования отложений, биоцида, противовспенивателя.

Вакуумный деаэратор – вертикальный аппарат колонного типа с двумя слоями полипропиленовой нерегулярной насадки. За счет конфигурации и развитой поверхности элементов насадки вода покрывает

их всего лишь тонкой пленкой, что в значительной мере способствует увеличению интенсивности дегазации. Деаэратор работает под вакуумом, необходимым для извлечения кислорода из воды.

По глубине вакуумирования колонна разделена на две зоны. Между секциями насадки размещен гидрозатвор, обеспечивающий возможность создания двухуровневого выкуумирования с целью достижения более высокой эффективности процесса деаэрации. Функцию гидрозатвора выполняет глухая опорная тарелка с 18 переливными колпачками. Под действием перепада давления между зонами вода поднимается внутри переливных колпачков и перетекает через переливные трубы на перераспределительную тарелку, с которой попадает на нижний слой насадки, откуда затем сливается в кубовую часть деаэратора, где осуществляется второй этап ее очистки химическим способом.

Деаэрация воды механическими средствами позволяет добиться остаточного содержания кислорода на уровне 50 ppbw. Дальнейшее снижение концентрации до 10 ppbw достигается за счет использования поглотителя кислорода, подаваемого в кубовую часть колонны.

Реагент для поглощения кислорода вводится в деаэратор через установленный внутри распределитель, оснащенный форсунками. В качестве поглотителя кислорода используется 65 % водный раствор бисульфита аммония, который для равномерного распределения перед вводом в деаэратор смешивается с потоком очищенной воды, поступающей от промежуточных дожимных насосов системы закачки воды в пласт. На линии воды, подаваемой на разбавление поглотителя кислорода, установлен клапан регулятора, поддерживающего соответствующий требуемому расходу перепад давления на лимитной шайбе. Полностью подготовленная для закачки в пласт вода из кубовой части деаэратора выводится на прием насосных агрегатов. В этот поток предусмотрена подача ингибитора коррозии и биоцида.

Качество проведенной очистки масло- и нефтесодержащей воды контролируется поточными анализаторами на остаточное содержание кислорода, хлора и нефти. Результаты анализов фиксируются датчиком кислорода, датчиком хлора, датчиком нефти с предупредительной сигнализацией по высокому допустимому значению. Для контроля процесса солеотложений/коррозии установлен образец-свидетель солеотложений/коррозии на линии воды от деаэратора к насосам.

Система закачки воды в пласт. Система закачки воды в пласт предназначена для поддержания пластового давления в добывающих скважинах и одновременной утилизации балластной и пластовой воды.

При прекращении добычи нефти закачка воды в пласт может продолжаться с использованием только деаэрированной заборной воды. Освобождение оборудования системы закачки воды в пласт предусмотрено в открытую дренажную систему опасных стоков.

Закачка ингибитора коррозии (комплект оборудования). Емкости и оборудование для ингибитора коррозии:

- емкость хранения ингибитора коррозии;
- расходная емкость ингибитора коррозии;
- насосы-дозаторы для закачки ингибитора коррозии;
- хранилище ингибитора коррозии.

Прием ингибитора коррозии производится из транспортировочной тары в емкость хранения. Емкость эксплуатируется под атмосферным давлением с использованием постоянной азотной продувки на индивидуальную свечу, оснащенную огнепреградителем. Расход азота контролируется прибором с аварийной сигнализацией по предельно низкому значению. Уровень в емкости контролируется приборами с предупредительной сигнализацией по высокому и низкому допустимым значениям, аварийной сигнализацией и блокировкой по отключению насосов при предельно низком значении уровня. Для исключения возможности перелива емкости предусмотрена линия, обеспечивающая вывод избыточного реагента в открытую дренажную систему опасных стоков. Освобождение емкости предусмотрено также в открытую дренажную систему опасных стоков.

Из емкости хранения ингибитор коррозии первым и вторым цилиндрами насосов подается:

- в основной сепаратор первой ступени сепарации пластового флюида (ввод перед нагревателем, подача с первого цилиндра насоса);
- замерный сепаратор первой ступени сепарации пластового флюида (ввод перед нагревателем, подача со второго цилиндра насоса).

Насосы (рабочий и резервный) – плунжерные пятицилиндровые с электроприводом. На каждом цилиндре насосов предусмотрен контроль целостности (разрыва) диафрагмы. На первом и втором цилиндрах насоса целостность диафрагм контролируется приборами с аварийной сигнализацией по предельно высокому значению. Давление на нагнетании первого и второго цилиндров насоса контролируется приборами с предупредительной сигнализацией по высокому и низкому допустимым значениям. При срабатывании любой из блокировок обеспечивается отключение насоса, автоматическое включение насоса. Для защиты насоса от давления, превышающего допустимые пределы, на

нагнетании первого и второго цилиндров предусмотрены предохранительные клапаны с установочным давлением 18300 кПа и сбросом флюида обратно в емкость хранения.

Закачка реагентов в процессе нагнетания воды в пласт. Периодическая подача ингибитора коррозии в расходную емкость производится из хранилища насосом. Емкость эксплуатируется под атмосферным давлением с использованием постоянной азотной продувки на свечу, оснащенную огнепреградителем. Расход азота контролируется прибором с аварийной сигнализацией по предельно низкому значению. Уровень в емкости контролируется приборами с предупредительной сигнализацией по высокому допустимому значению и низкому допустимому значению, а также с аварийной сигнализацией и блокировкой по отключению насосов при предельно высоком уровне в емкости и с аварийной сигнализацией и блокировкой по отключению насосов при предельно низком уровне в емкости.

Для исключения возможности перелива емкости предусмотрена линия, обеспечивающая вывод избыточного реагента в открытую дренажную систему безопасных стоков. Освобождение емкости предусмотрено также в открытую дренажную систему безопасных стоков.

Из расходной емкости ингибитор коррозии насосами подается в линию очищенной воды, выходящей из деаэратора. Насосы (рабочий и резервный) – плунжерные одноцилиндровые с электроприводом. На насосах предусмотрен контроль целостности (разрыва) диафрагм, который осуществляется приборами с аварийной сигнализацией по предельно высокому значению.

Давление на нагнетании насосов контролируется приборами с предупредительной сигнализацией по высокому и низкому допустимым значениям. Для защиты насосов от давления, превышающего допустимые пределы, на нагнетании предусмотрены предохранительные клапаны с установочным давлением 1830 кПа и сбросом флюида на всас насоса. Каждый из насосов оснащен ручным регулятором хода плунжера (от 0 до 100 %) для настройки требуемой дозировки перекачиваемого реагента. На приеме насосов предусмотрена общая калибровочная емкость для настройки производительности. Трубная разводка позволяет произвести индивидуальную калибровку каждого из насосов. На нагнетании каждого из насосов предусмотрен гаситель пульсаций.

Хранение ингибитора коррозии. Прием ингибитора коррозии в емкость хранения производится из транспортировочной тары. Емкость эксплуатируется под атмосферным давлением с использованием

постоянной азотной продувки на свечу, оснащенную огнепреградителем. Расход азота контролируется прибором с аварийной сигнализацией по предельно низкому значению.

Уровень в емкости контролируется приборами с предупредительной сигнализацией по высокому и низкому допустимым значениям с аварийной сигнализацией и блокировкой по предельно низкому значению. При срабатывании блокировки обеспечивается отключение насосов. Из емкости хранения ингибитор коррозии насосами подается в расходную емкость. Для исключения возможности перелива емкости предусмотрена линия, обеспечивающая вывод избыточного реагента в открытую дренажную систему безопасных стоков. Освобождение емкости предусмотрено также в открытую дренажную систему безопасных стоков.

9.2. Мониторинг коррозии

Как видно из технологического регламента, в технологическом процессе регулярно осуществляется мониторинг коррозии, для которого применяют два основных метода:

- мониторинг коррозии с помощью устройства для контроля скорости коррозии трубопровода (датчик коррозии электрического сопротивления);

- мониторинг коррозии с помощью установки образца-свидетеля коррозии.

В рассмотренном технологическом регламенте установка образцов-свидетелей солеотложений/коррозии предусмотрена с целью:

- контроля эффективности применяемого ингибитора солеотложений/коррозии на входе и выходе подогревателя нефти второй ступени, на выходе нефти из охладителей;

- контроля процесса солеотложений /коррозии на линии входа пластовой воды в блок гидроциклонов 1-й ступени, на входе комплекта оборудования вторичной сепарации нефтесодержащей воды, на линии воды от деаэратора к насосам.

Основным требованием к образцам контроля коррозии весовым методом является изготовление их из металла, который аналогичен или близок по химическому составу и термической обработке к металлу

наблюдаемого нефтепромыслового оборудования. Образцы контроля коррозии обычно поставляются предварительно взвешенными и упакованными в герметичные пакеты с парофазным ингибитором коррозии, предотвращающим атмосферную коррозию образцов при хранении. Такие образцы предназначены для одноразового использования в отличие от распространенных на многих российских предприятиях образцов многократного использования. Одноразовое использование позволяет создать пополняемый банк образцов, отражающий динамику изменений в наблюдаемой системе. Одноразовые образцы при необходимости легко превратить в повторно используемые при наличии технических средств для подготовки поверхности металла – шлифовального и полировального станков, дробеструйного или пескоструйного агрегатов.

Для обеспечения периодического контроля за степенью коррозии трубопроводов предусмотрены специальные места для установки датчиков коррозии электрического сопротивления. Метод электрического сопротивления основан на принципе изменения электрического сопротивления в зависимости от изменения геометрических размеров в результате коррозии металлического проводника. Устройство для измерения скорости коррозии методом электрического сопротивления включает датчик с металлическим проводником, являющимся рабочим элементом датчика, и прибор для измерения электрического сопротивления. Датчик помещают в коррозионную среду, и рабочий элемент корродирует. По мере того как его геометрические размеры уменьшаются, его электрическое сопротивление возрастает. По изменению электрического сопротивления рассчитывают потерю массы металла и скорость коррозии. Удельное сопротивление проводника зависит от температуры. Для учета температуры в датчиках электрического сопротивления используют температурную компенсацию с помощью вспомогательного элемента, аналогичного по материалу рабочему элементу, который при этом изолирован от коррозионной среды. Датчики оснащены поверочными элементами, с помощью которых определяют их работоспособность (исправность) в целом. Отношение измеренных значений электрического сопротивления вспомогательного и поверочного элементов известно и должно оставаться постоянным при нахождении датчика в коррозионной среде. Нарушение баланса свидетельствует об износе датчика и необходимости его замены.

Преимущество метода электрического сопротивления в том, что он применим как в электролитах (водная фаза продукции скважин и трубопроводов, водонефтяная эмульсия типа «нефть в воде»), так

и в жидкостях с низкой электрической проводимостью (углеводороды, водонефтяная эмульсия типа «вода в нефти»).

Недостатками метода являются: длительный период экспонирования датчиков в КС со средней и низкой коррозивностью для получения представительных результатов; получение интегральной информации лишь за период между измерениями; невозможность получения оперативных (минуты, часы) данных об изменении коррозионной активности среды; ограниченная возможность получения информации о неравномерной коррозии; необходимость использования специальных приборов и датчиков.

Существует большое разнообразие датчиков коррозии, работающих по принципу измерения электрического сопротивления.

9.3. Статистические параметры для оценки эффективности применения ингибиторов коррозии

Обычно у нефтедобывающей компании несколько дочерних предприятий, добывающих нефть в различных регионах страны. Нефтедобывающие компании проводят оценку показателей и ранжирование своих предприятий по успешности борьбы с осложнениями нефтедобычи. Одним из участвующих в расчете показателей является показатель успешности борьбы с коррозией.

Механизированный фонд скважин. Общая картина эффективности работы предприятия по борьбе с коррозией складывается из двух общих составляющих: статистического среза непосредственно оценки эффективности и контроля осложнений. Для оценки эффективности учитываются охват осложненного фонда, отказы по причине коррозии погружного оборудования на осложненном и всем действующем фонде. Под контролем осложнения понимается то, как предприятие корректно и быстро реагирует на отказы на незащищаемом фонде и переводит скважины в осложненный и защищаемый фонды. Здесь учитывается общее число отказов по осложнению на всем действующем фонде.

Трубопроводы. Ключевыми показателями мониторинга эффективности ингибирования коррозии трубопроводов являются скорость коррозии и фактическая аварийность. Кроме этого, в расчете эффективности учитываются такие показатели, как возраст трубопроводов, выполнение плана по закачке ингибитора, протяженность защищаемых

трубопроводов и общая их протяженность, скорость коррозии на защищаемых трубопроводах.

Рассмотрим пример методики расчетов ранжирования предприятий нефтедобывающей компании по ингибиторной борьбе с коррозией при нефтедобыче. Пример расчета приводится по стандарту ПАО «НК «Роснефть».

Ингибирование трубопроводов от коррозии. Ранжирование предприятий производится путем сравнения расчетных показателей эффективности ингибиторной защиты, рассчитываемых по формуле

$$\mathcal{E} = [0,2 * \mathcal{E}_{ик} + 0,4 * \mathcal{E}_{ск} + 0,4 * \mathcal{E}_{эф}],$$

где 0,2; 0,4; 0,4 – коэффициенты значимости каждого показателя.

1) Показатель эффективности включает в себя два составляющих элемента:

$$\mathcal{E}_{эф} = \mathcal{E}_c + \mathcal{E}_d,$$

где \mathcal{E}_c – составляющая, учитывающая целевой показатель удельной аварийности, рассчитываемая по формуле

$$\mathcal{E}_c = n_1 \mathcal{E}_{1c} + n_2 \mathcal{E}_{2c},$$

где n_1, n_2 – доли от общей протяженности ингибируемых трубопроводов, эксплуатируемых до 10 и свыше 10 лет;

$\mathcal{E}_{1c}, \mathcal{E}_{2c}$ – составляющие эффективности, учитывающие удельную аварийность ингибируемых промышленных трубопроводов сроком эксплуатации до 10 и свыше 10 лет:

$$\mathcal{E}_{1c} = \left(\frac{0,05 - Y_1}{0,05} \right),$$

$$\mathcal{E}_{2c} = \left(\frac{0,1 - Y_2}{0,1} \right),$$

где Y_1, Y_2 – удельные аварийности ингибируемых промышленных трубопроводов за отчетный период сроком эксплуатации до 10 и свыше 10 лет, шт./км·год;

\mathcal{E}_d – составляющая, учитывающая динамику снижения удельной аварийности:

$$\mathcal{E}_d = \left(\frac{Y_1 - Y_2}{Y_1} \right),$$

где Y_1 – удельная аварийность ингибируемых промышленных трубопроводов за предыдущий период, шт./км·год;

Y_2 – удельная аварийность ингибируемых промышленных трубопроводов за отчетный период, шт./км·год.

В случае, если $Y_1=0$ и $Y_2=0$, то предприятие получает 0 баллов. Количество баллов начисляется в зависимости от количества предприятий нефтедобывающей компании, участвующих в ранжировании (например, 18 предприятий = 18 баллов). Максимальное количество баллов (18) получает то предприятие, у которого показатель удельной аварийности по ингибируемым трубопроводам (до 10 лет и свыше 10 лет) равен нулю.

2) Показатель по закачке ингибиторов коррозии (план–факт) $\mathcal{E}_{ик}$ – данный критерий показывает выполнение плана по закачке ингибиторов коррозии. Оценка предприятия производится путем сравнения выполненных плановых и фактических показателей (план–факт) по закачке ингибиторов коррозии, количество баллов начисляется в зависимости от количества предприятий, участвующих в ранжировании (18 ОГ =18 баллов). Максимальное количество баллов (18) получает то предприятие, которое имеет 100 % показатель по выполнению плана. В случае, если показатель плана на 100 % достигается несколькими предприятиями, то каждому присуждается по 18 баллов.

3) Скорость коррозии $\mathcal{E}_{ск}$ – данный критерий характеризует фактическую замеряемую скорость коррозии на трубопроводах. Причем в расчет берется количество замеров со скоростью коррозии выше 0,1 мм/год и делится на общее количество замеров на защищаемом фонде. Таким образом, формула расчета $\mathcal{E}_{ск}$ выглядит следующим образом:

$$\mathcal{E}_{ск} = (\text{ЗАМ}_{0,1} / \text{ЗАМ}_{об}) \cdot 100 \%,$$

где $\text{ЗАМ}_{0,1}$ – количество замеров со скоростью коррозии выше 0,1 мм/год; $\text{ЗАМ}_{об}$ – общее количество замеров скорости коррозии на защищаемом фонде.

Оценка предприятий производится путем сравнения полученных значений $\mathcal{E}_{ск}$, количество баллов начисляется в зависимости от количества предприятий участвующих в ранжировании (18 ОГ =18 баллов). Максимальное количество баллов получает то предприятие, которое имеет наименьший показатель по показателю $\mathcal{E}_{ск}$.

Защита погружного оборудования от коррозии. Ранжирование проводится путем суммирования баллов по двум показателям: техническая оценка эффективности химизации ($\mathcal{E}_{то}$), общая эффективность предприятия по контролю осложнения ($\mathcal{E}_{оэ}$):

$$\mathcal{E} = [0,7 \cdot \mathcal{E}_{то} + 0,3 \cdot \mathcal{E}_{оэ}].$$

Техническая оценка производится по двум показателям:

1) Эффективность ингибиторной защиты за скользящий год, вычисляемая по формуле

$$\text{Эффективность} = \left(1 - \frac{\text{число отказов на защищаемом фонде}}{\text{число охваченных скважин}} \right) \cdot 100,$$

показатель в %.

Все предприятия нефтедобывающей компании ранжируются по эффективности: чем выше эффективность, тем больше баллов. При эффективности, равной 100 % у разных предприятий, они получают одинаково максимальный балл.

2) Охват ингибиторной защитой осложненного фонда скважин вычисляется по формуле

$$\text{Охват} = \frac{\text{число скважин, охваченных ингибированием и другими способами защиты}}{\text{общее число осложненных скважин}} \cdot 100,$$

показатель в %.

Все предприятия нефтедобывающей компании ранжируются по охвату: чем выше охват, тем больше баллов. При охвате 100 % у разных ОГ они получают одинаково максимальный балл. При этом вес показателя «эффективность» в технической оценке составит $\frac{3}{4}$, а вес показателя «охват» – $\frac{1}{4}$.

В зависимости от количества баллов распределяются места в ранжировании технической оценки предприятия нефтедобывающей компании: чем больше сумма баллов, тем выше техническая оценка.

Общая эффективность предприятия по контролю осложнения проводится путем отношения общего количества отказов по причине коррозии за скользящий год к 100 скважинам действующего фонда скважин на момент оценки.

Расчет осуществляется по формуле

$$\text{Общая эффективность} = \left(\frac{\text{число отказов по осложнению}}{\text{действующий фонд скважин}} \right) * 100 .$$

Чем больше показатель, тем ниже положение ОГ при ранжировании, тем меньшее число баллов оно получает.

Далее техническая оценка и оценка общей эффективности сводятся к общему ранжированию путем суммирования баллов с учетом веса показателя. Вес технической оценки 70 %, вес контроля осложнения 30 %. Полученная цифра умножается на коэффициент, учитывающий отношение защищаемого фонда к действующему.

10. ПРИМЕНЕНИЕ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ НА НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ЗАВОДАХ

В нефтепереработке ингибитор коррозии применяется для защиты от коррозии оборудования установок ЭЛОУ-АВТ-6 и АТ ГК-3. ЭЛОУ – это электрообессоливающая установка, АВТ – атмосферно-вакуумная трубчатка, 6 – цифра в конце, обозначает производительность по переработке данной установки, которая составляет 6 млн. т/г, АТ – блок первичной переработки нефти, ГК-3 – комбинированная установка, спроектированная на переработку нефти до 3 млн т/год, ВПБ – установка вторичной перегонки бензина, КК – блок каталитического крекинга.

Рассмотрим характеристику среды, в которую подается ингибитор коррозии.

Установка ЭЛОУ-АВТ-6.

Ингибитор коррозии подается в шлемовые линии К-1, К-2.

Колонна К-1: среда – бензин прямогонный, $t_{\text{верха}}$ колонны К-1 не выше $165\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{низа}}$ колонны К-1 – не выше $240\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Колонна К-2: среда – бензин прямогонный, $t_{\text{верха}}$ колонны К-2 не выше $160\text{ }^{\circ}\text{C}$; $t_{\text{низа}}$ колонны К-2 не выше $360\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Ингибитор коррозии подается в шлемовый трубопровод и в линию орошения колонны К-8.

Колонна К-8: среда – бензин прямогонный, $t_{\text{верха}}$ колонны К-8 не выше $95\text{ }^{\circ}\text{C}$; $t_{\text{низа}}$ колонны К-8 не выше $200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

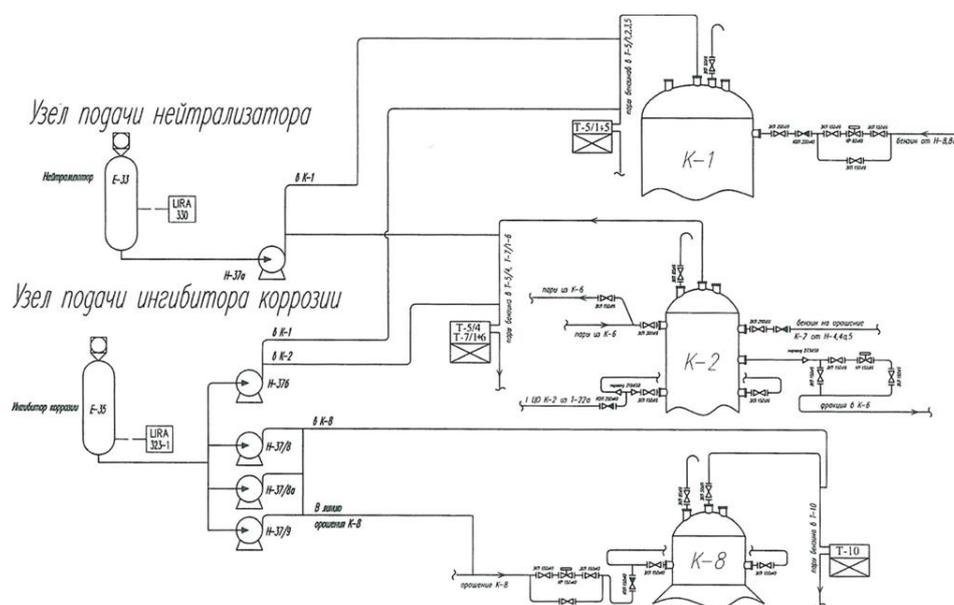


Рис. 10.1. Технологическая схема химико-технологической защиты на установке ЭЛОУ-АВТ-6

Установка ГК-3 блок АТ:

Ингибитор коррозии подается в шлемовые линии К-1, К-2.

Колонна К-1: среда – бензин прямогонный, $t_{\text{верха колонны К-1}}$ не выше $160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{низа колонны К-1}}$ не выше $253\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Колонна К-2: среда – бензин прямогонный, $t_{\text{верха колонны К-2}}$ не выше $138\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{низа колонны К-2}}$ не выше $350\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Установка ГК-3 блок ВПБ:

Ингибитор коррозии подается в линию острого орошения колонны К-4.

Колонна К-4:

среда – бензин прямогонный, $t_{\text{верха колонны К-4}}$ не выше $75\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{низа колонны К-4}}$ не выше $170\text{ }^{\circ}\text{C}$

Установка ГК-3 блок КК:

Ингибитор коррозии подается в шлемовые линии К-10, К-11.

Колонна К-10: среда – нестабильный бензин, $t_{\text{верха колонны К-10}}$ не выше $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{низа колонны К-10}}$ не выше $100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Колонна К-11: среда – стабильный бензин, $t_{\text{верха колонны К-11}}$ не выше $65\text{ }^{\circ}\text{C}$; $t_{\text{низа колонны К-11}}$ не выше $170\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Мощность дозирующего оборудования: насос подачи ингибитора коррозии, нейтрализатора ЭОЛОУ-АВТ-6 $Q = 11,0\text{ л/ч}$; ГК-3 $Q = 4,0\text{ л/ч}$.

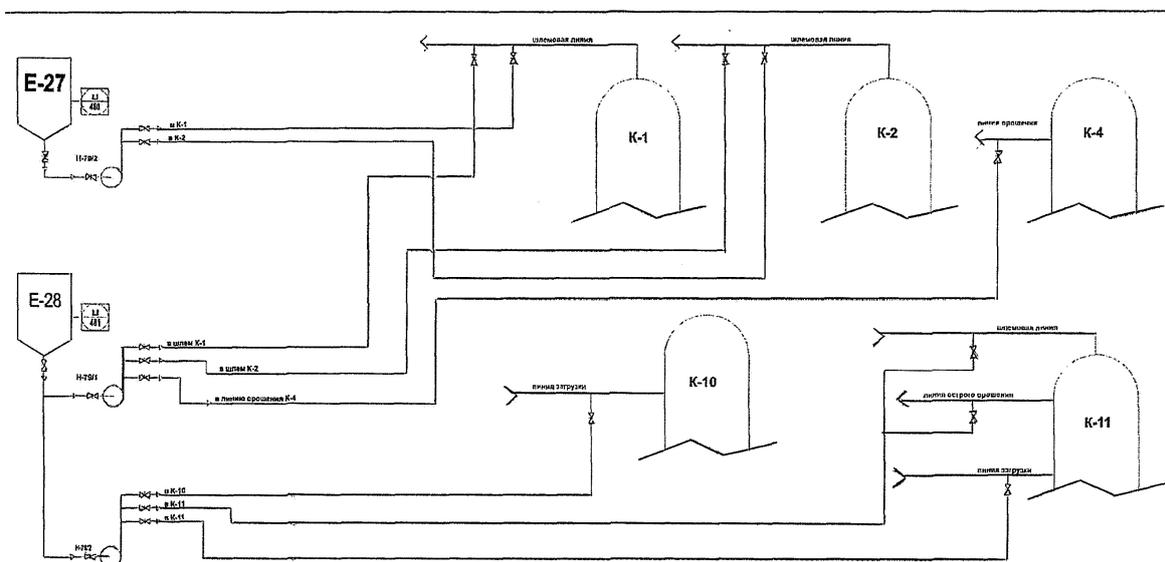


Рис. 10.2. Технологическая схема защиты на установке ГК-3

Список литературы

1. Абрамзон, А. А. Поверхностно-активные вещества. Синтез, анализ, свойства, применение / А. А. Абрамзон, Л. П. Зайченко, С. И. Файнгольд. – Л.: Химия, 1988. – 200 с.
2. Алцыбеева, А. А. Ингибиторы коррозии металлов: справочник / А. А. Алцыбеева, С. П. Левин. – Л.: Химия, 1968. – 264 с.
3. Ахметова, А. Н. Коррозионный мониторинг состояния поверхности нержавеющей стали в хлоридных растворах / А. Н. Ахметова, С. С. Виноградова // Коррозия: материалы, защита. – 2019. – № 8. – С. 42–48.
4. Богданова, Т. И. Ингибированные нефтяные материалы для защиты от коррозии / Т. И. Богданова, Ю. Н. Шехтер. – М.: Химия, 1984. – 248 с.
5. Вагапов, Р. К. Об ингибиторной защите оборудования добывающих нефтяных скважин / Р. К. Вагапов // Коррозия: материалы, защита. – 2007. – № 10. – С. 9–13.
6. Вигдорович, В. И. Критерии оценки защитной эффективности ингибиторов коррозии / В. И. Вигдорович, К. О. Стрельникова // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2011. – Т. 13. – № 1. – С. 24–28.
7. Виноградова, С. С. Комплексная оценка коррозионной агрессивности грунтов участка магистрального нефтепровода / С. С. Виноградова, А. А. Зигангирова, И. А. Щербаков // Вестник технологического университета. – 2017. – Т. 20. – № 18. – С. 30–35.
8. Защита нефтепромыслового оборудования от коррозии: учебное пособие для рабочих / Э. М. Гутман, К. Р. Низамов, М. Д. Гетманский [и др.]. – М.: Недра, 1983.
9. Дресвянников, А. Ф. Контроль и управление качеством материалов / А. Ф. Дресвянников, М. Е. Колпаков. – М.: ЛЕНАНД, 2013. – 440 с.
10. Дресвянников, А. Ф. Основы качественного анализа / А. Ф. Дресвянников, Н. Н. Умарова, С. Ю. Мамыкина. – Казань: Изд-во КГТУ, 2011. – 88 с.
11. Контроль качества материалов и изделий / А. Ф. Дресвянников, М. Е. Колпаков, Е. А. Ермолаева, Е. В. Петрова. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2019. – 80 с.
12. Дресвянников, А. Ф. Базовые понятия, определения и приемы расчетов показателей качества материалов и изделий / А. Ф. Дресвянников, М. Е. Колпаков, И. Д. Сорокина. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2015. – 184 с.

13. Зиневич, А. М. Защита трубопроводов и резервуаров от коррозии / А. М. Зиневич, В. И. Глазков, В. Г. Котик. – М.: Недра, 1975. – 288 с.
14. Ибрагимов, Г. З. Применение химических реагентов для интенсификации добычи нефти: справочник / Г. З. Ибрагимов, К. С. Фазлутдинов, Н. И. Хисамутдинов. – М.: Недра, 1991. – С. 22–32.
15. Иванов, Е. С. Ингибиторы коррозии металлов в кислых средах: справочник / Е. С. Иванов. – М.: Металлургия, 1986. – 175 с.
16. Ившин, Я. В. Азотфосфорсодержащие ингибиторы коррозии нефтепромыслового оборудования / Я. В. Ившин, О. В. Угрюмов. – Казань: Изд-ва Казан. гос. ун-та, 2009. – 213 с.
17. Ившин, Я. В. Ингибиторы коррозии на основе гетероциклических аминов. 1. Влияние структуры молекулы на защитные свойства / Я. В. Ившин, О. В. Угрюмов, О. А. Варнавская // Вестник технологического университета. – 2015. – Т. 18. – Вып. 2. – С. 77–80.
18. Ингибиторы коррозии на основе гетероциклических аминов. 2. Влияние оксиэтильных групп и арил радикалов на защитные свойства / Я. В. Ившин, О. В. Угрюмов, О. Р. Варнавская, Л. Р. Джанбекова // Вестник технологического университета. – 2015. – Т. 18. – Вып. 10. – С. 108–111.
19. Ившин, Я. В. Ингибиторы коррозии на основе гетероциклических аминов. 3. Влияние концентрации ингибитора и состава коррозионной среды на защитные свойства / Я. В. Ившин, О. В. Угрюмов, Л. Р. Джанбекова // Вестник технологического университета. – 2015. – Т. 18. – Вып. 18. – С. 125–126.
20. Ившин, Я. В. Экологичные ингибиторы коррозии и солеотложения для систем водяного охлаждения. Ч. 1. Ингибирование процесса коррозии / Я. В. Ившин, А. Н. Горшков, Д. И. Хасанова // Вестник технологического университета. – 2017. – Т. 20. – Вып. 24. – С. 32–35.
21. Ившин, Я. В. Экологичные ингибиторы коррозии и солеотложения для систем водяного охлаждения. Ч. 2. Ингибирование процесса солеотложений / Я. В. Ившин, А. Н. Горшков, Д. И. Хасанова // Вестник технологического университета. – 2017. – Т. 20. – Вып. 24. – С. 44–7.
22. Ингибиторы коррозии нефтепромыслового, нефтехимического и химического оборудования: аналитический обзор. – Баку, 1984.
23. Ингибиторы коррозии: в 2 т. Т. 2. Диагностика и защита от коррозии под напряжением нефтегазопромыслового оборудования / под ред. Д. Е. Бугай и Д. Л. Рахманкулова. – М.: Химия, 2002. – 367 с.

24. Кузнецов, Ю. И. Возможности ингибирования коррозии оборудования трубопроводов в нефтегазовой промышленности / Ю. И. Кузнецов, Р. К. Вагапов, М. Д. Гетманский // Коррозия: материалы, защита. – 2007. – № 3. – С. 9–13.

25. Левашова, В. И. Разработка ингибиторов сероводородной коррозии нефтедобывающего оборудования / В. И. Левашова, В. А. Антипова // Нефтехимия. – 2003. – Т. 43. – № 1. – С. 60–64.

26. Образование легколетучих хлорорганических соединений при первичной перегонке нефти в результате разложения химических реагентов, содержащих соли четвертичных аммониевых соединений / А. Е. Лестев, А. Н. Крикун, А. В. Синев [и др.] // ПРОНЕФТЬ. Профессионально о нефти. – 2019. – № 4 (14). – С. 63–69.

27. Пожаро- и взрывоопасные свойства брейкеров, используемых для интенсификации процессов нефтедобычи / А. Е. Лестев, А. Н. Крикун, И. В. Ермолаева, Н. В. Лобакин // Нефть. Газ. Новации. – 2020. – № 7. – С. 67–69.

28. Оценка содержания хлорорганических соединений в химических реактивах, применяемых в производственных процессах добычи, подготовки и транспортировки нефти / А. Е. Лестев, А. В. Фролова, Е. В. Миронова [и др.] // Инженерная практика. – 2020. – № 9. – С. 80–82.

29. Лестев, А. Е. Правовая аналитика об оценке и минимизации рисков при проведении научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ / А. Е. Лестев, Р. Ф. Степаненко // Мониторинг правоприменения. – 2020. – № 2(35). – С. 74–77. DOI: 10.21681/2226-0692-2020-2-74-77

30. Маркин, А. Н. Нефтепромысловая химия: практическое руководство / А. Н. Маркин, Р. Э. Низамов, С. В. Суховерхов. – Владивосток: Дальнаука, 2011. – 288 с.

31. Маркин, А. Н. Нефтепромысловая химия: аналитические методы / А. Н. Маркин, С. В. Суховерхов, А. В. Бриков. – Южно-Сахалинск: «Сахалинская областная типография», 2016. – 212 с.

32. Межевич, Ж. В. Электрохимические критерии и способы защиты от коррозии технических материалов и конструкций / Ж. В. Межевич, О. И. Григорьева – Казань: КНИТУ, 2018. – 176 с.

33. Мицеллообразование, солубилизация и микроэмульсии / под ред. К. Миттел; пер. с англ. М. Г. Гольдфельда. – М.: Мир, 1980. – 598 с.

34. Негреев, В. Ф. Коррозия оборудования нефтяных промыслов / В. Ф. Негреев. – Баку: Азнефтеиздат, 1951. 180 с.

35. Исследование возможности применения ингибитора «Ф» для защиты от коррозии и солеотложений оборудования

нефтепродуктообеспечения / И. В. Понурко, З. Н. Костина, С. А. Крылова [и др.] // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования. – 2011. – № 1. – С. 112–114.

36. Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества: справочник / под ред. Абрамзона А. А., Щукина Е. А. – Л.: Химия, 1984. – 392 с.

37. Ингибиторы коррозии. Т. 3. Основы технологии производства отечественных ингибиторов коррозии / Д. Л. Рахманкулов, В. Н. Зенцов, Н. А. Гафаров [и др.]. – М.: Интер, 2005. – 346 с.

38. Ребиндер, П. А. Поверхностные явления в дисперсных системах / П. А. Ребиндер // Физико-химическая механика. – М.: Наука, 1979. – 384 с.

39. Электродные реакции на латунном и медном электродах в растворах ингибиторов коррозии на основе фосфоновых кислот / В. Н. Стацюк, Л. А. Фогель, С. Айт, А. Б. Иманбаева // Вестник ТГУ. – 2013. – Т. 18. № 5. – С. 2325–2329.

40. Уорф, Р. А. Оценка коррозионной активности сред Салымских нефтяных месторождений с точки зрения возможности вызывать сульфидное растрескивание промысловых трубопроводов и оборудования / Р. А. Уорф, А. Б. Киченко // Практика противокоррозионной защиты. – 2012. – № 1 (63). – С. 42–49.

41. Физико-химические основы применения поверхностно-активных веществ / под ред. А. С. Садыкова, Г. И. Фукса. – Ташкент: Фан, 1977. – 315 с.

42. Цыганкова, Л. Е. Ингибиторы коррозии металлов / Л. Е. Цыганков. – Тамбов.: Изд-во ТГУ, 2001.

43. Шехтер, Ю. Н. Маслорастворимые поверхностно-активные вещества / Ю. Н. Шехтер, С. Э. Крейн, Л. Н. Тетерина. – М.: Химия, 1978. – 304 с.

44. Применение композиций поверхностно-активных веществ при эксплуатации скважин / Н. М. Шерстнев, Л. М. Гурвич, И. Г. Булина [и др.]. – М.: Недра, 1988. – 184 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Программа проведения лабораторных испытаний ингибитора коррозии « ... марка ... »

ТУ ... (номер с изменениями/извещениями) производства ... (производитель (поставщик) ХР) на объектах ... «ОГ»

Основание проведения работ: организация работ по физико-химическому лабораторному тестированию химической продукции для защиты внутрискважинного и нефтепромыслового оборудования от коррозии в соответствии с требованиями Положения компании «Применение химических реагентов на объектах добычи углеводородного сырья компании» № П1-01.05 Р-0339.

Цели работы:

- подбор эффективных ингибиторов коррозии для защиты внутрискважинного/наземного (ненужное удалить) оборудования на объектах ... «ОГ»;
- расширение базы эффективных и взаимозаменяемых ингибиторов коррозии;
- обоснование допуска применения реагента к ОПИ на месторождениях ОГ.

Задачи работы:

- проверка комплекта сопроводительных документов согласно требованиям Положения компании № П1-01.05 Р-0339 «Применение химических реагентов на объектах добычи углеводородного сырья компании»;
- проверка соответствия физико-химических свойств реагента требованиям Положения компании № П1-01.05 Р-0339 «Применение химических реагентов на объектах добычи углеводородного сырья компании» и ТУ ... (номер с изменениями/извещениями);
- проверка соответствия технологических свойств реагента требованиям Положения компании № П1-01.05 Р-0339 «Применение химических реагентов на объектах добычи углеводородного сырья компании»;
- определение рекомендуемой удельной дозировки реагента для начала ОПИ с привязкой к объекту (объектам);
- выдача рекомендаций по применению химреагента с привязкой к объекту и технологии, приближенных к фактическим условиям;

– установление ограничений в применении химреагента в случае, если это применимо.

Содержание работы. Тестирование ингибиторов коррозии осуществляется в статических и динамических условиях согласно РД, ОСТ, ГОСТ, а также с учетом специальных требований и условий к проведению ЛИ.

Специальные требования:

- обязательное описание методик, состава обрабатываемой среды и технологий проводимых исследований;
- обязательное описание, схематическое изображение и спецификация оборудования, используемого в исследовательских работах;
- проведение ЛИ в условиях, максимально приближенных к условиям промышленного применения.

Специальные условия:

- тестирование и анализ проводится в четыре этапа;
- тестирование проводится с образцами ингибиторов коррозии, предоставленными заказчиками в лице ОГ или производителя (поставщика) химических реагентов, по поручению профильного СП ОГ;
- техническая документация на химический реагент предоставляется исполнителю работ заказчиком (заводом-изготовителем) химических реагентов вместе с пробой химического реагента; в случае групповых сравнительных ЛИ ОГ запрашивает у заводов-изготовителей пробы испытуемых ХР и разрешительную документацию, которую анализирует самостоятельно. В этом случае с целью соблюдения анонимности исполнителю ЛИ ОГ передаются зашифрованные пробы ХР, пакет разрешительной документации не передается. Исполнителю ЛИ передаются выписки из технических условий, содержащие информацию о температуре вспышки, классе опасности и другую информацию о безопасном обращении химических реагентов в лаборатории.

По следующей форме заполняется таблица, которая вносится в отчет ЛИ и является неотъемлемой частью 1-го этапа ЛИ:

Сводная информация об исполнителе ЛИ

Название лаборатории (предприятия)	Адрес лаборатории	Номер аттестата аккредитации	Срок действия аттестата аккредитации	Область аккредитации	Аудит от СП ОГ (дата, номер документа)
------------------------------------	-------------------	------------------------------	--------------------------------------	----------------------	--

1-й этап: анализ технической документации испытываемых ингибиторов коррозии. На этом этапе обязательно соответствие перечня предоставленных документов перечню документов, обозначенному в Положении компании «Применение химических реагентов на объектах добычи углеводородного сырья компании» № П1-01.05 Р-0339.

По следующей форме заполняется таблица, которая вносится в отчет ЛИ и является неотъемлемой частью 1-го этапа ЛИ:

Техническая документация на химреагент

№ приложения	Нормативный документ	Номер документа (с изменениями)	Дата выдачи (регистрации)	Дата окончания
<i>Для ХР отечественного производства (с учетом информации об актуальных изменениях на текущую дату получения ХР)</i>				
1	Технические условия (для реагентов отечественного производства) по ГОСТ 2.114			
2	Свидетельство о государственной регистрации либо письмо об отсутствии необходимости в оформлении Свидетельства о государственной регистрации на химический реагент			
3	Паспорт безопасности химической продукции (ГОСТ 30333-2007), п. 16.1. и 16.2 должны содержать ссылки на актуальную версию ТУ и изменения к нему (при наличии)			
5	Методика по определению остаточной концентрации ХР в попутно добываемой воде	Представлено / не представлено		
6	Инструкция по применению	Представлено / не представлено		
<i>Для химических реагентов зарубежных изготовителей дополнительно к описанному выше комплекту документации необходимо наличие следующих документов</i>				
7	Паспорт безопасности вещества (Material Safety Data Sheet);			
8	Техническая информация по применению			
9	Свидетельство о государственной регистрации либо письмо об отсутствии необходимости в оформлении Свидетельства о государственной регистрации на химический реагент			

Документация на ингибиторы коррозии должна быть представлена на языке оригинала и на русском языке, заверена подписью ответственного лица и печатью.

Примечание. Ингибиторы коррозии без наличия полного пакета требуемых документов до ЛИ не допускаются.

2-й этап: определение физико-химических свойств:

1. Определение внешнего вида товарной формы ингибитора.

Норматив: должен быть однородным, не расслаивающимся на фазы, без взвешенных и оседающих частиц. Результаты подтверждаются фотофиксацией.

2. Определение температуры застывания (ГОСТ 20287-91 метод Б);

Норматив: не допускается появления в объеме расслоения или осадка, допускается помутнение при выдерживании не менее суток товарной формы при температурах не выше: $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ – для Сибирского региона; $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ – для Урало-Поволжского региона; $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ – для Южного региона.

3. Определение кинематической вязкости ($\text{мм}^2/\text{с}$) при $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ГОСТ 33-2000).

Норматив: при температуре $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$ – не более $20\text{ мм}^2/\text{с}$, при температуре $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ – не более $500\text{ мм}^2/\text{с}$.

4. Определение плотности ($\text{г}/\text{см}^3$) при $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ГОСТ 18995.1-73, разд. 1);

Норматив: для водорастворимых ингибиторов – не менее $0,95\text{ г}/\text{см}^3$ (только для фонда скважин, для остальных не нормируется); для нефтерастворимых не нормируется. Допуск $\pm 5\%$.

5. Определение массовой доли активной основы (технические условия).

Норматив: не нормируется. Допуск для всех направлений $\pm 10\%$ от задекларированного значения.

Примечание. Реагенты, не показавшие соответствия заявленным в ТУ показателям, не подвергаются дальнейшим ЛИ.

3-й этап: определение технологических свойств:

1. Определение растворимости и диспергируемости в минерализованной воде/нефти.

Норматив: не нормируется, должен соответствовать ТУ.

2. Определение защитной способности по предотвращению коррозии, определение эффективных дозировок осуществляется на модельной воде ОГ при температурах, указанных в следующей таблице (ГОСТ 9.506-87, ГОСТ Р 9.905-2007):

Состав модельных вод ОГ

Модельная вода	Количественный солевой состав модельной воды, мг/дм ³						CO ₂	H ₂ S	Концентрация механических примесей*	Температура, °С
	NaCl	CaCl ₂	Или CaCl ₂ ×2H ₂ O	MgCl ₂ MgCl ₂ ×H ₂ O	NaHCO ₃	Na ₂ SO ₄ (Na ₂ SO ₄ ×10H ₂ O)				
Объект 1										
Объект 2										
...										

*В качестве механических примесей используется речной песок по ГОСТ 8736-2014 размером 200 мкм

Норматив: эффективная дозировка должна обеспечивать скорость общей коррозии защищаемой среды не более 0,1 мм/год, отсутствие локальной коррозии.

Если объекты испытаний, помимо коррозии, осложнены выносом КВЧ (песок, другие твердые отложения) со средним содержанием более 100 мг/л ЛИ, определение эффективности ингибиторов коррозии производят в проточных ячейках с моделированием компонентного состава воды и КВЧ (содержание и гранулометрический состав). При этом при подборе эффективной дозировки требование по минимальной требуемой эффективности (скорость коррозии менее 0,1 мм/год) сохраняется. Если на объекте испытания происходит вынос КВЧ с содержанием менее 100 мг/л, то лабораторное определение эффективности можно производить в обычной стеклянной ячейке с магнитной мешалкой без моделирования содержания КВЧ.

1. Определение коррозионной агрессивности товарной формы (ГОСТ Р 9.905).

Норматив: скорость коррозии Ст-3 при 20 °С в течение 24 ч: не более 0,089 г/(м²ч) – для фонда скважин; не более 0,125 г/(м²ч) – для остальных направлений.

2. Определение адсорбционно-десорбционных свойств (керновые исследования), эффективного остаточного содержания ингибитора коррозии в попутно-добываемой воде (персонально на модельной воде для ОГ, применимо только для задавки в пласт).

3. Проведение исследований по определению совместимости ингибиторов с совместно применяемыми растворами глушения и с основными совместно применяемыми видами нефтепромысловых химических реагентов.

Норматив: ингибитор должен быть химически совместим с добываемой жидкостью, жидкостью глушения и при смешении с ними в произвольной концентрации не должен вызывать выпадения нерастворимого осадка, образование геля или расслоения жидкости, не должен ухудшать эффективности действия других химических реагентов, применяемых в процессе добычи, транспортировки и подготовки нефти.

4. Ранжирование ингибиторов коррозии согласно полученным ЛИ по результатам эффективности и соответствию разд. 4 «Единых технических требований по основным классам химических реагентов».

4-й этап: составление итогового отчета по результатам ранее проведенных этапов физико-химических лабораторных и аналитических исследований:

– все указанные в программе исследования проводятся за счет заводов-изготовителей тестируемых реагентов, поэтому данная программа должна являться составной частью двухсторонних договоров между исполнителем работ и заказчиком (заводами-изготовителями химреагента); при групповых сравнительных ЛИ заказчиком работ выступает ОГ;

– повторное тестирование и изменение фактических результатов, полученных в процессе проведения физико-химических ЛИ, не допускается.

Оформление результатов работы. Исполнитель работ представляет ОГ все результаты исследований в виде отчета, включающего в себя результаты лабораторного тестирования в соответствии с программой ЛИ: определение физико-химических и технологических свойств. Все численные значения результатов измерений и расчетов должны быть подкреплены предельно допустимыми значениями погрешности. В качестве основных выводов отчет обязательно должен содержать информацию о допуске/недопуске к ОПИ, рекомендуемой начальной дозировке применительно к конкретному объекту испытания и рекомендации/ограничения в применении, если это применимо.

Сроки выполнения работ. В течение одного месяца с даты предоставления реагента исполнителю заказчиком работ (если иные даты не предусмотрены программой ЛИ и техническим заданием на работы).

Порядок приемки-сдачи работ. Итоговый отчет о выполненных работах исполнитель работ предоставляет ОГ в двух экземплярах на бумажном носителе и в электронном виде (как в сканированном виде, так и в виде исходных редактируемых файлов). Для подтверждения результатов ЛИ ОГ имеет право продублировать исследования у другого исполнителя ЛИ.

Программа проведения опытно-промысловых испытаний ингибитора коррозии

«...» (наименование реагента)

производства «...» (наименование производителя)

на ... (наименование объекта) «...» (наименование ОГ)

1. Цель проведения работ

1.1. Подбор эффективного химического реагента для организации эффективной защиты внутрискважинного оборудования от коррозии и допуска к промышленному применению.

1.2. Увеличение эффективности защиты внутрискважинного оборудования от коррозии в *«...» (наименование ОГ)*.

2. Основные задачи

2.1. Оценка эффективности применения ингибитора коррозии (далее – ИК) *«...»* по организации защиты внутрискважинного оборудования от коррозии (указать тип коррозии).

Оценка влияния ИК марки – *«...»* на внутрискважинное оборудование, на процессы добычи, транспортировки, подготовки нефти и подтоварной воды.

2.2. Подтверждение заявленных по результатам ЛИ показателей эффективности защиты ИК марки *«...»* – для условий эксплуатации в *«...» (наименование ОГ)*.

2.3. Подбор оптимальных дозировок испытуемого реагента.

Информация об объекте проведения ОПИ, объектах распространения (тиражирования) результатов ОПИ

№	Наименование объектов применения хим. реагентов (ячейка по ТВХР)	Объекты, входящие в группу объектов из ячейки ТВХР	Объекты испытаний на ОПИ	Объекты, на которые планируется распространение результатов ОПИ
1				

Кратко описать историю осложнения на объекте. Обоснованность применения химического реагента на выбранном объекте/объектах, отнесение к осложненному фонду и описание самого объекта ОПИ (годы ввода, мощности, другие технологические особенности и т. д.).

3. Оценка результатов опытно-промышленных испытаний

Результаты ОПИ ингибиторов коррозии оцениваются по показателям эффективности, предоставленным в следующей таблице:

Количественные и качественные показатели эффективности ОПИ ингибиторов коррозии на скважинах

№	Критерий оценки	Ед. изм.	Количественные и качественные показатели эффективности
1	Замеры общей скорости коррозии (гравиметрический метод)	мм/год	
2	Отсутствие очагов локальной коррозии		
2	Наличие отказов по осложняющим факторам (за период ОПИ)	шт.	
3	Наработка после начала испытаний	сут.	
4	% отбраковки оборудования по осложняющим факторам при отказе	%	

4. Условия проведения опытно-промышленных испытаний

4.1. Наличие разрешительной документации и положительных результатов лабораторных испытаний.

4.2. Соответствие требованию раздела 4 «Единые технические требования по основным классам химических реагентов» Положения компании «Применение химических реагентов на объектах добычи углеводородного сырья компании» № П1-01.05 Р-0339.

4.3. Лабораторный отчет должен содержать информацию об эффективности, рекомендуемой начальной дозировке и совместимости с основными применяемыми на предприятии нефтепромышленными химическими реагентами и растворами глушения.

4.4. Нефтепромышленные химические реагенты, не соответствующие по одному из установленных параметров в разделе 4 «Единые технические требования по основным классам химических реагентов» Положением компании «Применение химических реагентов на объектах добычи углеводородного сырья компании» № П1-01.05 Р-0339, к применению не допускаются.

4.5. Нефтепромышленные химические реагенты, имеющие отклонения физико-химических свойств, выявленные при входном контроле поступившей партии на ОПИ, от заявленных физико-химических свойств выявленных в рамках проведения ЛИ, до проведения ОПИ не допускаются (подложный реагент).

4.6. Опытные-промышленные испытания проводятся по ... скважинам.

Критерии подбора объектов для ОПИ ИК марки «...» (наименование ИК) и перечень технологий представлены в следующих таблицах:

Критерии подбора объектов для ОПИ ИК марки «...» (наименование ИК)

№ ЗП/П	КРИТЕРИИ ПОДБОРА	ТЕХНОЛОГИЯ ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ
1		
...		

Перечень технологий по защите от коррозии испытуемого ИК

№ п/п	Наименование технологии защиты	Кол-во скважин для испытания, скв.	Дозировка ик (г/м ³ гжс)
1	2	3	4
1	Периодическое дозирование в водном растворе в затрубное пространство скважины		
2	Периодическое дозирование в товарной форме в затрубное пространство скважины		
3	Периодическое дозирование в товарной форме через СУДР (БРХ) в затрубное пространство скважины		
4	Постоянное дозирование в товарной форме через СУДР (БРХ) в затрубное пространство скважины		
5 прочие технологии закачки		

5. Описание и физико-химические свойства испытуемого химического реагента

5.1. Физико-химические свойства ИК согласно ТУ ... и требованиям раздела «Единые технические требования по основным классам химических реагентов» настоящего Положения представлены в следующей таблице:

Физико-химические свойства ИК для ОПИ на скважинах

Наименование показателей	Требования ЛНД компании	Норма по ТУ	Фактические показатели	Методика испытаний
1	2	3	4	5
Внешний вид				
Плотность				
Температура застывания	Сибирский регион – не выше –50 °С Поволжский регион – не выше –40 °С Южный регион – не выше –30 °С			
Вязкость	Не более 20 мм ² /с (при температуре 20 °С) Не более 500 мм ² /с (при температуре –40 °С)			

Окончание таблицы

1	2	3	4	5
Коррозионная агрессивность	Не более 0,1 мм/год			
Растворимость и диспергируемость реагента в минерализованной воде	Полная растворимость без образования осадков			
Совместимость с пластовыми водами, жидкостями глушения	Полная совместимость без образования осадков			
Эффективность защиты от коррозии: – углекислотной; – сероводородной	Обеспечение оск не более 0,1 мм/год			

5.2. Комплект сопроводительной документации на реагенты:

№ приложения	Нормативный документ	Номер документа (с изменениями)	Дата выдачи (регистрации)	Дата окончания
1	2	3	4	5
Для ХР отечественного производства (с учетом информации об актуальных изменениях на текущую дату получения ХР)				
1	Технические условия (для реагентов отечественного производства) по ГОСТ 2.114			
2	Свидетельство о государственной регистрации либо письмо об отсутствии необходимости в оформлении Свидетельства о государственной регистрации на химический реагент			
3	Паспорт безопасности химической продукции (ГОСТ 30333-2007). Пункты 16.1 и 16.2 должны содержать ссылки на актуальную версию ТУ и изменения к нему (при наличии)			
4	Методика по определению остаточной концентрации ХР в попутно добываемой воде	Представлена / не представлена		
5	Инструкция по применению	Представлена / не представлена		
6	Паспорт/сертификат на партию	Представлена / не представлена		

1	2	3	4	5
Для химических реагентов зарубежных изготовителей дополнительно к описанному выше комплекту документации необходимо наличие документов				
7	Паспорт безопасности вещества (Material Safety Data Sheet)			
8	Техническая информация по применению			
9	Свидетельство о государственной регистрации либо письмо об отсутствии необходимости в оформлении Свидетельства о государственной регистрации на химический реагент			

Техническая документация должна содержать следующую информацию:

- основные физико-химические свойства;
- агрегатное состояние;
- класс химического соединения активной основы;
- растворители, входящие в состав реагента (если таковые имеются);
- методика определения массовой доли активной основы химической основы;
- методика определения остаточного содержания реагента в водной и углеводородной фазах;
- требования безопасности при применении реагента;
- срок и условия хранения.

6. Методика расчетов количества ИК на обработку одной скважины

Расчет количества ИК, необходимого для проведения обработки одной скважины

№ п/п	Наименование технологии защиты	Количество чистого реагента в сутки	Количество раствора реагента в сутки
1	2	3	4
1	Периодическое дозирование в водном растворе в затрубное пространство скважины	$Q = \frac{(Q_{\text{скв}} * d)}{1000}$	$Q_{\text{раств.}} = \frac{Q/\rho * 100}{b}$
2	Периодическое дозирование в товарной форме в затрубное пространство скважины		
3	Периодическое дозирование в товарной форме через судр (брх) в затрубное пространство скважины		
4	Постоянное дозирование в товарной форме через судр (брх) в затрубное пространство скважины		
5 прочие технологии закачки		

Обозначения в таблице:

Q – количество реагента для закачки в сутки, кг;

$Q_{скв.}$ – дебит скважины, м³/сут;

$Q_{раств.}$ – необходимое количество раствора реагента, л;

ρ – плотность реагента, кг/дм³;

d – дозировка, ИК, г/м³;

b – % разведения ингибитора в водном растворе (при закачке чистого реагента равен 100).

Расчет ударных дозировок:

– 1–3 сут после начала ОПИ – 2-кратная дозировка:

– количество чистого реагента в сутки: $Q_{уд} = 2 \cdot Q$;

– количество раствора реагента в сутки: $Q_{раств.} = ((Q_{уд}/\rho) \cdot 100)/b$,

где $Q_{уд}$ – количество ингибитора для проведения ударной закачки в сутки, кг;

Q – количество ингибитора для закачки в сутки из расчета нормальной дозировки, кг;

$Q_{раств.}$ – необходимое количество раствора реагента, л;

b – % разведения ингибитора в водном растворе (при закачке чистого реагента равен 100);

ρ – плотность реагента, кг/дм³.

При расчете ударных дозировок особое внимание следует обращать на совместимость пластовых вод и растворов глушения с рабочими растворами реагента с повышенными концентрациями.

7. Мероприятия по опытно-промышленным испытаниям

Перечень мероприятий по ОПИ ингибиторов коррозии для скважин

№ п/п	Наименование мероприятия	Срок исполнения	Ответственный исполнитель
1	2	3	4
1.	Подготовительный этап проведения ОПИ ингибиторов коррозии		
11	Предоставить необходимые разрешительные и нормативные документы на применение ИК в российской федерации, в нефтяной промышленности. Обеспечение методикой определения остаточного содержания		
12	Подбор скважин для обработки ИК по выбранным технологиям		
1.3.	Ревизия наземного оборудования для производства работ (судр, фа)		
14	Контрольный отбор проб жидкости из скважин для построения калибровочных графиков для определения остаточного содержания ингибиторов коррозии		

Окончание таблицы

1	2	3	4
15	Согласование плана технологии защиты на каждую скважину с указанием суточного объема закачки (при непрерывной подаче ИК), периодичности (по датам) обработок, количества закачиваемого реагента		
16	Поставка расчетного количества ИК		
17	Отбор арбитражных проб и проведение входного контроля реагента		
18	Проведение замера фактических (фоновых) скоростей коррозии (гравиметрическим методом). Материал ос должен соответствовать материалу защищаемого объекта. Охватить не менее 10 % от фонда скважин ОПИ (срок экспозиции – 21 сут)		
19	Замеры общей скорости коррозии в среде добываемой жидкости гравиметрическим методом до начала ОПИ		
2.	Проведение ОПИ ингибитора коррозии		
21	Контроль проведения обработок скважин		
22	Проведение замеров скоростей коррозии (гравиметрическим методом) на каждой дозировке*. Охватить не менее 10 % от фонда скважин ОПИ (срок экспозиции – 21 сут для каждой дозировки)		
23	Отбор проб попутно добываемой воды из скважин для определения остаточного содержания ИК в попутно добываемой воде для построения калибровочных графиков (не реже одного раза в месяц, при периодических обработках – перед очередной закачкой)		
24	Замеры общей скорости коррозии в среде добываемой жидкости гравиметрическим методом. Контроль локальной коррозии		
3	Завершающий этап проведения ОПИ		
3	Анализ эффективности испытаний ингибитора по данной технологии. Составление итогового отчета по проведению ОПИ (отчет должен содержать данные по скоростям коррозии, наработке при ОПИ, и разборе оборудования).		
4	Перечень контролируемых параметров в ходе проведения ОПИ		
41	Режим работы скважины (дебит, динамический уровень, обводненность)		
42	Остаточное содержание ингибитора в воде		
43	Проведение замеров общей скорости коррозии. Контроль локальной коррозии		
44	Наработка подземного оборудования на отказ		
45	Отбор инспекционных проб ИК		

* Решение об эффективности/отсутствии эффективности на каждой дозировке, целесообразности перехода на следующую и окончании ОПИ принимают на основании не превышения общей коррозии ОС более 0,1 мм/год и отсутствии локальной коррозии

В случае возникновения разногласий в оценке эффективности испытуемого реагента, а также в случае увеличения числа отказов на испытуемом фонде скважин ... (наименование ОГ) оставляет за собой право решения вопроса о целесообразности дальнейшего продолжения опытно-промысловых испытаний.

В течение 10 дней после завершения ОПИ ответственными специалистами ОГ ... (наименование ОГ)... подготавливает отчет по результатам ОПИ и согласовывает с поставщиком (наименование поставщика). Акт/отчет должен содержать подробные результаты промысловых работ, а также экспериментальных и теоретических исследований, сопутствующих ОПИ:

- физико-химические свойства реагента (показатели ТУ, паспорт качества, входной контроль);
- технологическое описание объекта ОПИ;
- информация о подробном ходе ОПИ (графики, расходы реагентов и т. п.);
- фоновые (без подачи ингибитора) скорости коррозии и доверительного интервала, полученные на каждом исследованном объекте по каждому образцу-свидетелю коррозии;
- контрольные скорости коррозии и доверительного интервала (при дозировании ингибитора) на каждом исследованном объекте по каждому образцу-свидетелю коррозии;
- качественные фотографии образцов-свидетелей до и после экспозиции при определении фоновых и контрольных скоростей коррозии с приложением скан-копии паспортов (сертификатов качества) на ОСК;
- эффект защиты ингибитора по каждому объекту для каждой удельной дозировки;
- результаты определения остаточного содержания ингибиторов коррозии в водной фазе;
- результаты контроля скоростей коррозии, полученные по электронным системам мониторинга коррозии.

Результаты ОПИ должны быть сведены в единую табличную форму:

Информация по результатам ОПИ

№ Этап ОПИ	Наименование ХР	Объект испытания	Удельная дозировка на этапе	Достижение критерия эффективности по программе ОПИ (да/нет)			Достижение успешно/ ОПИ (успешно/	Дозировка реагента по итогам этапа (МЭД/рекомендованная/промежуточная)
				1	2	...		

8. Оплата испытуемого реагента

8.1. При «положительных результатах» оплата за поставленную опытную партию реагента «...» (*наименование реагента*) производится по фактической стоимости реагента, предоставленного на ОПИ, но не выше уровня удельных затрат на базовый реагент.

8.2. Если раньше данный тип реагента не применялся (отсутствие базового) в ОГ, то при «положительных результатах» оплата за поставленную опытную партию реагента «...» (*наименование реагента*) производится по согласованной с ОГ стоимости за реагент.

8.2. При «отрицательных результатах» испытания оплата за поставленную опытную партию реагента «...» не производится. Остатки не использованного реагента утилизируются собственными силами и средствами ... (*наименование поставщика*), либо утилизируются на месте проведения работ.

9. Требования безопасности труда

9.1. При работе с ингибитором устанавливаются требования безопасности согласно ТУ, ПБ на данный реагент.

9.2. На каждый тип химического реагента на основании Федеральных норм и правил в области промышленной безопасности «Правила безопасности в нефтяной и газовой промышленности», утвержденных приказом Ростехнадзора от 12.03.2013 № 101, и инструкций

завода-изготовителя по применению должна быть разработана инструкция о требованиях безопасности при работе с химическими реагентами.

9.3. Все работы по применению реагентов вести с соблюдением требований правил безопасности и инструкций по безопасному применению.

9.4. Проводить с персоналом, осуществляющим производство работ с ингибитором, инструктаж на рабочем месте по мерам безопасности при работе с ингибитором, в том числе перед каждой сменой ингибитора в рамках ОПИ.

9.5. Персонал, задействованный или находящийся на месте производства работ, должен быть обеспечен и применять следующий минимальный перечень средств индивидуальной защиты:

- защитная обувь с защитным подноском;
- каска;
- спецодежда с антистатическими и огнестойкими свойствами;
- закрытые защитные очки;
- перчатки для защиты от воздействия химических веществ.
- средства защиты органов дыхания при работе с опасными веществами;
- индивидуальные приборы контроля воздушной среды.

10. Охрана окружающей среды

10.1. Не допускать попадания ингибиторов коррозии в открытые водоемы хозяйственного, бытового и рыбо-хозяйственного назначения.

10.2. Ингибитор коррозии, не пригодный к применению по целевому назначению, уничтожается сжиганием на специально отведенном и оборудованном месте (полигоне) промышленных отходов.

10.3. При интенсивной утечке на местности держаться с наветренной стороны и избегать низких мест. Изолировать опасную зону в радиусе 200 м, оградить разлившуюся жидкость земляным валом и перекачать в порожние авто- или железнодорожные цистерны. Не допускать попадания ингибитора коррозии в подвалы, тоннели, канализацию, водоемы.

10.4. В случае небольших разливов место разлива следует засыпать песком, загрязненный песок убрать в специально отведенное место, а само место разлива промыть водой.

УЧЕБНОЕ ИЗДАНИЕ

*Яков Васильевич Ившин
Антон Евгеньевич Лестев*

ЗАЩИТА ОБОРУДОВАНИЯ
ИНГИБИТОРАМИ КОРРОЗИИ
В НЕФТЯНОЙ ОТРАСЛИ

Редактор Л. Г. Шевчук

Подписано в печать 30.12.2021

Бумага офсетная

7,0 уч.-изд. л.

Печать цифровая

Тираж 100 экз.

Формат 60×84 1/16

6,51 усл. печ. л.

Заказ 195/21

Издательство Казанского национального исследовательского
технологического университета

Отпечатано в офсетной лаборатории Казанского национального
исследовательского технологического университета

420015, Казань, К. Маркса, 68