

Caspian Corrosion Control

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

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИЧИН КОРРОЗИИ НЕФТЕГАЗОВОГО ОБОРУДОВАНИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ ИНГИБИТОРНОЙ ЗАЩИТЫ

Э.Ф.Султанов*, Р.К.Гагиева, З.А.Шабанова,
С.Б.Алиева

НИПИ «Нефтегаз», SOCAR, Баку, Азербайджан

Investigation of Corrosion Reasons of Oil And Gas Equipment and Use of Inhibitor Protection

E.F.Sultanov*, Z.A.Shabanova, S.B.Aliyeva, R.K.Kaziyeva

«OilGasScientificResearchProject» Institute, SOCAR, Baku, Azerbaijan

Abstract

The reasons for the corrosion of equipment operating in oil and gas condensate wells at the Gunashli oilfield of «May 28» OGPD SOCAR were clarified. It was found that corrosion is caused by aggressive components (H_2S , O_2 , CO_2) and microorganisms in the gas and at the same time in the water-condensate mixture. The possibility of using inhibitor bactericides to protect the studied objects from corrosion was studied, and it was shown that the synthesized inhibitors shows a high protective effect in preventing corrosion.

Keywords:

Corrosion;
Inhibitor;
Efficiency;
Imidazoline asetat;
Fatty acids

Введение

Надежность и целостность нефтедобывающего оборудования напрямую связана со сроком его эксплуатации. Большинство месторождений, находящихся сегодня в разработке, открыты несколько десятков лет назад, что значительно осложняет процесс добычи нефти. В период падающий добычи наблюдается увеличение объема выносимой воды, что приводит к усугублению процессов коррозии и существенно осложняет эксплуатацию скважин [1, 2].

В настоящее время важнейшей научно-технической проблемой является продление срока службы и повышение устойчивости металлических материалов и конструкций к процессам коррозионного разрушения. Именно поэтому защите скважинного оборудования от коррозии следует уделять особое внимание. Для выбора определенного метода защиты следует придерживаться научного подхода, позволяющего разобраться в видах коррозионного воздействия и причинах, вызывающих его. Чтобы прояснить это, необходимы химические и микробиоло-

гические исследования среды, в которой оборудование находится в контакте.

В статье выясняются причины коррозии оборудования, эксплуатируемых в нефтяных и газоконденсатных скважинах, на месторождении «Гюнешли», НГДУ «28 Май», и результаты исследований по разработке мер защиты. Проведены исследования коррозии эксплуатационных скважин, возникающей под воздействием добываемой продукции, выполнена экспериментальная проверка ингибиторной противокоррозионной защиты скважин и трубопроводов.

Экспериментальная часть

Работа включала в себя следующие этапы:

- анализ коррозионного фонда скважин и факторов, влияющих на коррозию;
- подбор ингибиторов коррозии на базе лабораторных испытаний;

Были взяты пробы продукции из эксплуатационных скважин, на месторождении «Гюнешли» НГДУ «28 Май», и были проведены их химические и микробиологические исследования. Объектом исследования являются обводненные скважины 111, 117, 66, 292, 245, 3, 43, 160, 172, 177, 218,

*E-mail: elshansultanov@rambler.ru

314, 259, 305 и 283 эксплуатируемых в 3, 4, 5, 9, 10, 11, 13, 14 и 15-х платформах.

Исследования проводились в соответствии со стандартами: агрессивные ионы (ГОСТ 26449.1-85), количество различных видов бактерий (НАСЕ ТМ0194-2014), скорость коррозии и защитное действие разработанного ингибитора (ГОСТ 9.506-87). Количество сероводорода (H_2S) в пластовых водах определяли йодометрически в соответствии со стандартом ОСТ39-234-89.

Химический состав газов определяли в соответствии с ISO 6974-4 методом газовой хроматографии на хроматографе Agilent 7890A, количество влаги определяли с помощью устройства, Condumax II, и количество H_2S в газе определяли в соответствии с ГОСТ 22387.2-97.

Результаты и обсуждение

Месторождение характеризовалось поздней стадией эксплуатации с высокой обводненностью продукции. Присутствие в добываемой и транспортируемой продукции воды, диоксида углерода, бикарбонат, хлорид-гидроксид ионов определяет механизм коррозионного процесса, вызывая специфические разрушения металла оборудования: язвенные, питтинговые и т.д.

Было установлено, что количество диоксида углерода (CO_2) в газе, транспортируемом по газлифтной линии исследуемого

объекта, составляет 1.76-2.5%, а количество кислорода (O_2) колеблется от 0.04 до 1.0%. Верхний предел теплоемкости образцов газа составляет 927.21 кДж/моль, нижний предел - 837.20 кДж/моль, коэффициент сжатия - 0,9978, средняя молекулярная масса - 17.51, плотность - 0.7295 кг/м³.

В таблице 1, представлены результаты анализа количества сероводорода (H_2S) и меркаптанов в газе, отбираемого газа из линий газлифта исследуемых скважин.

Как следует из результатов анализа газа, подаваемого на газлифтную линию исследуемых скважин, количество сероводорода составляет 0.5-5.1 мг/м³, а количество меркаптанов 0.64-12.8 г/м³.

Наличие определенного количества H_2S и CO_2 в среде скважины и увеличение парциального давления в колонне приводят к интенсификации процесса коррозии.

При разработке нефтяных месторождений практикуется технология поддержания пластового давления путем нагнетания воды в продуктивные пласты. Смешение пластовых и нагнетательных вод, часто несовместимых по своему компонентному составу, может привести к усилению коррозионной обстановки и осложнить технологический процесс. Необходимо отметить наличие особой специфики коррозионных процессов на месторождении «Гюнашли», определяется объемом выно-

симой воды и ее ионно-солевым составом. Изучение состава добываемой воды дает обширную информацию об интенсивности электрохимических и биологических процессов коррозии в нефтепромысловом оборудовании.

Для определения агрессивности добываемой воды, проводился химический анализ воды в соответствии со стандартными методами и результаты приведены в таблице 2.

Как установлено экспериментами, пластовая вода, контактирующая с нефтью, представляет собой минерализованную среду, содержащую 5–288 г/л ионов хлора (Cl^-); 0.4–1.4 г/л кальция (Ca^{2+}); 0.08–0.19 г/л магния (Mg^{2+}); 2.8–7.5 г/л калия и натрия (K^+ , Na^+); 0.7–1.4 г/л карбонатов и бикарбонатов; 0.01–0.12 г/л сульфатов кальция, магния, натрия, калия и железа. Как видно, слабоминерализованная водная фаза относится к натрий-гидрокарбонатным и хлоридно-кальциевому типу, в ней преобладают хлориды натрия и кальция, гидрокарбонаты кальция, содержится небольшое количество сульфатов

Таблица 1
Результаты анализа сероводорода (H_2S) и меркаптанов в газовых образцах

Место отбора проб		Количество H_2S , мг/м ³	Количество меркаптанов, мг/м ³
Платформа	Скважина		
3	111	4.1	7.4
	117	3.2	9.6
4	66	1.7	9.6
	292	1.7	9.6
5	241	4.8	12.8
9	3	5.1	16.1
10	43	0.5	4.6
	160	0.5	4.6
11	172	0.8	3.2
	177	0.8	3.2
13	218	4.3	6.4
	314	4.3	6.4
14	259	0.5	1.3
	305	0.5	1.3
15	283	0.5	0.64

Таблица 2

Результаты химического анализа воды

Платформа	3		4		5		9		10		11		13		14		15	
	111	117	66	292	241	3	43	160	172	177	218	314	259	305	283			
Концентрация ионов г/дм ³																		
Na ⁺ +K ⁺	17.12	14.91	9.43	20.02	13.2	16.78	16.25	15.26	14.27	12.60	22.96	11.76	16.57	25.22	9.56			
Ca ²⁺	0.02	0.08	0.04	0.04	0.48	1.28	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.12	0.02			
Mg ²⁺	0.13	0.19	0.09	0.05	0.31	0.68	0.05	0.07	0.05	0.02	0.09	0.05	0.09	0.15	0.11			
Cl ⁻	23.75	20.21	12.41	27.65	20.91	27.65	16.31	17.73	18.08	15.95	29.07	9.93	18.43	31.55	13.47			
SO ₄ ²⁻	0.15	1.03	1.01	0.89	0.03	1.34	0.87	0.43	0.23	0.06	1.24	0.39	0.89	1.16	0.06			
CO ₃ ²⁻	0.27	0.00	0.09	0.15	0.00	0.00	0.72	0.45	00.00	0.00	0.03	0.36	0.00	1.23	0.00			
HCO ₃ ⁻	2.62	3.05	1.77	2.87	0.61	0.61	11.04	7.32	5.25	4.76	7.32	11.96	9.88	6.95	1.65			
Fe ³⁺	2.24	1.15	0.29	0.13	0.64	2.56	2.24	2.56	0.38	0.26	1.79	2.31	1.92	1.19	0.88			
Растворенный кислород, мг/ дм ³	0.5	0.8	0.6	0.9	1.0	0.9	0.9	1.0	0.9	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	0.8			
Общая минерализация, г/дм ³	46.67	41.42	25.13	51.89	36.14	50.91	48.42	43.86	38.31	34.29	63.24	36.88	47.82	67.57	25.75			
pH	7.0	7.5	7.0	7.0	7.0	5.0	8.02	8.0	6.4	7.0	7.5	8.5	8.0	8.0	7.0			
Плотность при 20 °С, г/см ³	1.029	1.026	1.015	1.03	1.024	1.035	1.032	1.03	1.023	1.021	1.041	1.022	1.032	1.047	1.015			
Классификация по Сулину	II тип (ННК)	II тип (ННК)	II тип (ННК)	II тип (ННК)	IV тип (КХ)	IV тип (КХ)	II тип (ННК)											

Таблица 3

Результаты анализа сероводорода (H₂S) и агрессивных микроорганизмов в пробах пластовой воды

Место отбора проб		Количество H ₂ S, мг/л	Скорость коррозии, г/м ² ·час	Количество микроорганизмов, клетка/мл		
Платформа	Скважина			SRB	FeB	GAB
3	111	12.3	0.177	10 ²	10 ⁶	10 ⁷
	117	15.7	0.141	10 ³	10 ⁷	10 ⁶
4	66	12.64	0.141	10 ²	10 ⁶	10 ⁷
	292	11.7	0.200	10 ³	10 ⁷	10 ⁷
5	241	15.7	0.149	10 ²	10 ⁶	10 ⁶
9	3	17.04	0.242	10 ⁶	10 ⁶	10 ⁷
10	43	25.56	0.144	10 ⁴	10 ⁷	10 ⁷
	160	17.04	0.118	10 ³	10 ⁶	10 ⁷
11	172	28.4	0.275	10 ⁷	10 ⁵	10 ⁴
	177	21.8	0.200	10 ⁸	10 ⁴	10 ⁴
13	218	15.336	0.210	10 ⁶	10 ⁵	10 ⁷
	314	17.04	0.121	10 ²	10 ⁶	10 ⁷
14	259	12.64	0.149	10 ²	10 ⁵	10 ⁷
	305	11.7	0.180	10 ²	10 ⁵	10 ⁶
15	283	0.0	0.086	10 ¹	10 ⁵	10 ³

при практически нейтральной реакции (pH=6.5÷8.0). Кроме того, в результате анализа было определено, что количество растворенного кислорода в образцах составляло 0.5-1.0 мг/л.

В следующих исследованиях для определения агрессивности добываемой воды, был проведен микробиологический анализ воды в соответствии со стандартными методами и определено содержание сероводорода (H₂S) в образцах добываемой воды. Результаты этих исследований представлены в таблице 3.

Как видно из таблицы 3, количество сероводорода в пробе добываемой воды был определен в количестве до 28.4 мг/л. Содержащийся в водонефтяной смеси сероводород вызывает интенсивную сероводородную коррозию. Сероводород в нефтяных пластах имеет главным образом биологическое происхождение и примерно 80% коррозионных поражений колонн труб в скважинах и трубопроводах связано с деятельностью бактерий.

Результаты микробиологического анализа свидетельствуют о наличии большого количества физиологических групп микроорганизмов, вовлеченных в процесс коррозии, в пробах добываемой воды.

Как следует из результатов микробиологического анализа воды, количество сульфатвосстанавливающих бактерий (SRB), составляет 10¹ - 10⁸ кл/мл, количество железобактерий (FeB) – 10⁴ - 10⁷ кл/мл, количество гетеротрофных бактерий (GAB) – 10³ - 10⁷ кл/мл.

Методом гравиметрических испытаний в лабораторных условиях определена линейная скорость коррозии стали в течение 3-х суток. Как видно из таблицы 2, скорость коррозии варьируется от 0.086 г/м²·час до 0.275 г/м²·час соответственно. Изучение поверхности стали после коррозионных опытов в пластовой воде показало, что в этих средах проявляются питтингообразование и трещинообразование.

Одним из эффективных способов антикоррозионной защиты промышленного оборудования является применение ингибиторов коррозии. Изменяя дозировку ингибитора или применяя ингибиторы с различными противокоррозионными свойствами, можно добиться снижения скорости коррозии до приемлемого уровня без принципиального изменения существующих технологических схем. В промышленных скважинах в качестве ингиби-

Таблица 4

Защитные свойства ингибитора бактерицида

Скважина №	Расход реагента, мг/л	Скорость коррозии, г/м ² ·час	Защитный эффект, %
172	-	0.275	-
	60	0.045	83.63
	100	0.012	95.6
292	-	0.200	-
	60	0.025	87.5
	100	0.015	92.5
3	-	0.242	-
	60	0.047	80.6
	100	0.019	92.1

торов используются самые разнообразные материалы. В настоящее время наибольшее применение имеют азотсодержащие органические ингибиторы коррозии, которые считаются наиболее эффективными. В частности таковыми являются имидазолины, амины и соединения некоторых других классов [3, 4].

Нами были разработаны универсальный ингибиторные композиции «НЕФТЕГАЗ» на основе имидазолинов и амидоаминов, полученных из аминоэтилэтаноламина (АЭЭА) и жирных кислот (ЖК) [5, 6]. Методом гравиметрических испытаний исследованы ингибирующие свойства полученной новой композиции «НЕФТЕГАЗ» при коррозии стали в вышеизученных средах различного состава (табл.3). Методика проведения исследований представлена в [6].

Как видно из таблицы, в зависимости от концентрации ингибитора его защитный эффект от сероводородной коррозии составляет 80-96%. Из таблицы следует, что защитный эффект Z возрастает с увеличением концентрации ингибитора и уже при содержании 100 мг/л достигается очень низкая скорость коррозии, что соответствует величине порядка 0.05 мм/год, которая предлагается в качестве эталона для характеристики достаточной эффек-

тивности ингибитора в изученных средах.

В последующих исследованиях был изучен защитный эффект ингибитора-бактерицида против агрессивных бактерий. Установлено, что защитный эффект ингибитора против микробной коррозии при концентрации ингибитора 100 мг/л составляет 99%. Характер влияния исследуемого ингибитора на число бактериальных клеток степень подавления их жизнедеятельности свидетельствует о его преимущественной бактерицидном действии. Имидазолины и амидоамины, входящие в состав ингибирующей композиции, очевидно, угнетают ферментативные реакции, отвечающие за восстановление сульфатов.

Установлено, что оптимальной эффективной концентрацией ингибитора, позволяющей одновременно предотвращать микробиологическую и сероводородную коррозию с эффективностью не менее 90%, является значение 100 мг/л.

Разработанный ингибитор-бактерицид не отстает от своих аналогов в отношении бактерицидно-ингибирующего защитного эффекта, и его целесообразно использовать для предотвращения коррозии в газлифтных установках, работающих в нефтяных и газоконденсатных скважинах.

Литература

1. *Kermani M.B., Harrop D.* (1996). The impact of corrosion on the oil and gas industry. *SPE Production Facilities*. 11, 186–190.
2. *Исмаилов О.Д., Шабанова З.А., Велиев Ф.Г.* (2018). Анализ причин развития осложнений на нефте-газопромысловых объектах. *Нефтепереработка и нефтехимия*. 7, 49-54.
3. *Вагапов Р.К.* (2007) Выбор ингибиторов для антикоррозионной защиты стального оборудования на нефтепромыслах. *Коррозия: материалы, защита*. 1, 9-13.
4. *Abbasov V. M., Mammadova T. A., Veliyev Kh. R., Kasamanli Kh. H.* (2015) Hydroxy- and Aminoethyl Imidazolines of Cottonseed Oil Fatty Acids as Additives for Diesel Fuels. *Open Journal of Synthesis Theory and Applications*. 4, 33-39.
5. *Ismayilov O.D., Shabanova Z.A., Valiyev F.V.* (2019). The development of corrosion inhibitors on the basis of nitrogen containing compounds. 5th International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies, Sakarya, Turkey. 19.
6. *Исмаилов О.Д., Шабанова З.А., Султанов Э.Ф., Велиев Ф.Г.* (2019). Разработка и защитные свойства ингибитора бактерицида сероводородной и микробиологической коррозии стали на основе азотсодержащих соединений. *SOCAR Proceedings*, 3, 29-33.

References

1. *Kermani M.B., Harrop D.* (1996). The impact of corrosion on the oil and gas industry. *SPE Production Facilities*. 11, 186–190.
2. *Ismailov O.D., Shabanova Z.A., Veliyev F.G.* (2018). Analiz prichin razvitiya oslojneniy na neftepromislovix obyektax. *Neftepererabotka I nefteximiya*. 7, 49-54.
3. *Vaqarov R.K.* (2007). Vibor inqibitorov dlya antikorrozionnoy zashiti stalnoqo oborudovaniya na neftepromislax. *Korroziya: materiali, zashita*. 1, 9-13.
4. *Abbasov V. M., Mammadova T. A., Veliyev Kh. R., Kasamanli Kh. H.* (2015) Hydroxy- and Aminoethyl Imidazolines of Cottonseed Oil Fatty Acids as Additives for Diesel Fuels. *Open Journal of Synthesis Theory and Applications*. 4, 33-39.
5. *Ismayilov O.D., Shabanova Z.A., Valiyev F.V.* (2019). The development of corrosion inhibitors on the basis of nitrogen containing compounds. 5th International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies, Sakarya, Turkey. 19.
6. *Ismailov O.D., Shabanova Z.A., E.F. Sultanov, Veliyev F.G.* (2019). Razrabotka i zashitniye svoystva inqibitora bakterisida serovodorodnoy i mikrobiologicheskoy korrozii stali na osnove azotsoderjashix soyedineniy. *SOCAR Proceedings*, 3, 29-33.

Исследование причин коррозии нефтегазового оборудования и применение ингибиторной защиты

*Э.Ф.Султанов, Р.К.Газиева, З.А.Шабанова,
С.Б.Алиева*
НИПИ «Нефтегаз», SOCAR, Баку, Азербайджан

Реферат

Были выяснены причины коррозии оборудования, эксплуатируемого в нефтяных и газоконденсатных скважинах, на месторождении «Гюнашли» НГДУ «28 Май». Было установлено, что коррозия вызвана агрессивными компонентами (H_2S , O_2 , CO_2) в газе и в то же время в водно-конденсатной смеси, а также микроорганизмами. Была изучена возможность применения ингибиторов-бактерицидов для защиты исследуемых объектов от коррозии, и было показано, что синтезированные ингибиторы-бактерициды обладают высоким защитным эффектом в предотвращении коррозии.

Ключевые слова: коррозия; ингибитор; эффективность; имидазолин ацетат; жирные кислоты.

Neft qaz avadanlıqlarının korroziya səbəblərinin araşdırılması və inhibitor mühafizəsinin tətbiqi

*E.F.Sultanov, Z.A.Shabanova, S.B.Aliyeva,
R.K. Kaziyeva*
«Neftqazelmütədqiqatlayihə» İnstitutu, SOCAR, Bakı, Azərbaycan

Xülasə

SOCAR «28 May» NQÇİ-nin «Günəşli» yatağındakı neft və qaz-kondensat quyularında istismar olunan avadanlıqların korroziya səbəbləri tədqiq olunmuşdur. Müəyyən olunmuşdur ki, qazın və eyni zamanda su-kondensat qarışığının tərkibindəki aqressiv komponentlər (H_2S , O_2 , CO_2), həmçinin mikroorqanizmlər korroziyaya səbəb olur. Tədqiq olunan obyektləri korroziyadan qorumaq üçün bakterisid inhibitorların istifadəsi imkanları araşdırılmışdır və sintez edilmiş bakterisid inhibitorlarının korroziyanın qarşısını almaqda yüksək mühafizə effektinə malik olduğu göstərilmişdir.

Açar sözlər: korroziya; inhibitor; effektivlik; imidazolin asetat; yağ turşuları.