

УДК 622.279:620.193/197

## ЗАЩИТА НЕФТЕПРОМЫСЛОВОГО ОБОРУДОВАНИЯ ОТ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ РЕАГЕНТАМИ СЕРИИ «НЕФТЕГАЗ»

Н.С.Гамидова, Н.А.Азимов, А.В.Ахмедова  
(НИПИ «Нефтегаз»)

Для защиты системы нефтедобычи, сбора и транспорта нефти от общей и микробиологической коррозии в лабораторных условиях были получены как нефтерастворимый, так и диспергируемый в водной фазе варианты реагента «Нефтегаз-2008», отличающиеся соотношением компонентов. Ингибирующие свойства нефте- и водорастворимых вариантов реагента, а также их смеси были изучены гравиметрическим и потенциостатическим методами на пластовой воде скв. 111 месторождения «Гюнешли». Кроме того, при высоких концентрациях водорастворимый вариант реагента «Нефтегаз-2008» является ингибитором солеотложения. Разработанные нефте- и водорастворимые варианты многофункционального реагента «Нефтегаз-2008» рекомендованы к промышленным испытаниям.

**Ключевые слова:** микробиологическая коррозия, сульфатредуцирующие бактерии (СВБ), бактерицид-ингибитор, степень защиты, степень подавления, солеотложение.

**Адрес связи:** gamidova\_1966@mail.ru

**DOI:** 10.5510/OGP20130200159

В нефтепромышленной системе добычи и сбора наиболее уязвимыми в коррозионном отношении являются насосно-компрессорные трубы (НКТ), трубопроводы, системы нефтесбора, которые непосредственно соприкасаются с агрессивной продукцией скважин, содержащей такие ионы, как  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , газы  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ , сульфатвосстанавливающие (СВВ), тионовые (ТБ), углеводородокисляющие (УОБ) бактерии [1].

Известно, что микробиологический фактор является причиной 50-80% общих коррозионных потерь [2,3]. Среди микроорганизмов, иницирующих биокоррозию, особенно активными являются СВБ, т.к. они способствуют образованию питтинговой коррозии [4]. Кроме того, выделяемый в результате их жизнедеятельности сероводород приводит к наводороживанию металла и, как следствие, сульфидному растрескиванию [5].

Целью исследований, представленных в данной статье, являлась разработка многофункционального реагента, обладающего ингибирующими и бактерицидными свойствами для защиты как подземного, так и наземного нефтепромышленного оборудования от общей и микробиологической коррозии, а также являющегося ингибитором солеотложения.

Для защиты НКТ нефтегазодобывающих скважин месторождения «Гюнешли» от электрохимической и микробиологической коррозии в НИПИ «Нефтегаз» был разработан реагент «Нефтегаз-2008», являющийся азотсодержащей солью органических кислот. При получении данного реагента были использованы целевые и побочные продукты производства нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности Азербайджанской Республики – ДЩО, нафтеновые кислоты и др., что значительно удешевляет стоимость реагента. При нейтрализации ДЩО нафтеновыми кислотами образуется двухфазная система, которая при введении определенных растворителей превращается в истинный однородный раствор. К полученному продукту нейтра-

лизации добавляются азотсодержащие соединения, которые, легко смешиваясь, образуют многофункциональный реагент композиционного характера. Многочисленные лабораторные испытания выявили, что реагент «Нефтегаз-2008» является эффективным ингибитором коррозии трубной стали марки Р-105 ( $Z=97.6\%$ ), а также бактерицидом, подавляющим жизнедеятельность СВБ ( $C=100\%$ ) [6].

Промысловые испытания, проведенные на скважине № 111 месторождения «Гюнешли», также подтвердили эффективность данного реагента в качестве бактерицид-ингибитора.

Подача реагента «Нефтегаз-2008» в затрубное пространство скважины в течении 30 суток осуществлялась в определенном режиме: первые трое суток реагент закачивался ударными дозами (2 г/л), а в последующие 27 дней концентрация реагента составила 0.5 г/л.

Как видно из таблицы 1, уже на 7-е сутки реагент «Нефтегаз-2008» при рабочей концентрации эффективно подавляет жизнедеятельность бактерий ( $C=80\%$ ). По мере закачивания реагента степень подавления адгезированных СВБ уменьшается и к 30 суткам составляет 72%. При этом скорость общей коррозии на 7-е сутки составляет  $0.0067 \text{ г/м}^2\cdot\text{ч}$ , степень защиты - 52.1%, а уже на 30-е сутки –  $0.0034 \text{ г/м}^2\cdot\text{ч}$  и 93.8% соответственно.

Для более эффективной защиты от микробиологической коррозии желательна закачка реагента «Нефтегаз-2008» в ударных дозах каждые 30-40 дней.

Реагент «Нефтегаз-2008» нефтерастворим, частично диспергирует в воде, поэтому при закачке в скважину в качестве носителя для реагента использовалась нефть.

Однако, нефтерастворимый реагент «Нефтегаз-2008», разработанный для защиты НКТ нефтегазодобывающих скважин коррозии, в трубопроводах в условиях разрушения эмульсии на нефть и воду и наличия осадков не проявляет достаточно

Таблица 1

Пластовая вода	рН	Н <sub>2</sub> S, мг/л	Концентрация Fe <sup>3+</sup> -ионов, мг/л	Механические примеси, мг/л	Количество СВБ и степень подавления								Скорость коррозии, степень защиты Z, %					
					Планктонные формы		Адгезированные формы						7 сут		15 сут		30 сут	
							7 сут		15 сут		30 сут							
					Количество кл./мл	Степень подавления, %	Количество кл./мл	Степень подавления, %	Количество кл./мл	Степень подавления, %	Количество кл./мл	Степень подавления, %	Скорость коррозии, г/м <sup>2</sup> ·ч	Степень защиты Z, %	Скорость коррозии, г/м <sup>2</sup> ·ч	Степень защиты Z, %	Скорость коррозии, г/м <sup>2</sup> ·ч	Степень защиты Z, %
Без реагента	8.2	51	24	356	10 <sup>4</sup>	-	3·10 <sup>5</sup>	-	3·10 <sup>9</sup>	-	3·10 <sup>9</sup>	-	0.014	-	0.018	-	0.055	-
С реагентом	7.6	17	16	124	10 <sup>1</sup>	66	3·10 <sup>1</sup>	80	3·10 <sup>3</sup>	66.7	3·10 <sup>2</sup>	72	0.0067	52.1	0.0077	57.2	0.0034	93.8

высокие ингибирующие и бактерицидные свойства, т.к. неравномерно распределяется по объему.

Известно, что после скважинного режима эксплуатации поток продукции попадает в трубопроводы и системы сбора нефти, где внешние факторы среды - температура, давление, скорость и характер потока - иные. В трубопроводах наблюдается усиление солеотложения из-за понижения температуры. При этом пластовая вода, содержащая агрессивные анионы, растворенные газы и механические примеси, распределяется по нижней части трубопровода. В данной ситуации, согласно исследованиям [7], микробиологическая коррозия усиливается, т.к. при медленном потоке бактериальные клетки с легкостью адгезируются на поверхности металла.

Учитывая эти факторы, для защиты нефтепроводов от коррозии в лабораторных условиях получен водорастворимый вариант реагента «Нефтегаз-2008», отличающийся от исходного реагента соотношением компонентов и составом азотсодержащих соединений.

Для изучения ингибирующих свойств нефте- и водорастворимых вариантов реагента, а также их смеси (1:1) в пластовой воде скв. №111 месторождения «Гюнешли» (соотношение воды и нефти 1:10) были использованы гравиметрический (ГОСТ 9.506-87) и потенциостатический [8] методы.

Сущность гравиметрического метода заключается в определении скорости коррозии по потере массы образцов-свидетелей в контрольной и исследуемой средах. Для проведения лабораторных испытаний образцы стали Р-105 зачищали наждачными бумагами, обезжиривали этиловым спиртом, сушили в эксикаторе, взвешивали на аналитических весах. Эксперименты проводили в ячейке с перемешивающим устройством, куда опускали по 3 образца. Скорость движения жидкости относительно образцов - порядка 0.5 м/с при температуре 20 °С. Продолжительность опытов - от 6 до 168 часов. Скорость коррозии ( $v$ ) вычисляется по потере массы образцов:

$$v = \Delta m / (S \cdot \tau) \quad (1)$$

где  $\Delta m$  - потеря массы образца, г;  
 $S$  - поверхность образца, м<sup>2</sup>;  
 $\tau$  - время испытания, ч.

Эффективность защитного действия ингибитора характеризовали степенью защиты  $Z$ , %.

$$Z = (v_0 - v_{инг}) / v_0 \cdot 100\%, \quad (2)$$

где  $v_0$  и  $v_{инг}$  - скорости коррозии образца без ингибитора и с ингибитором, г/м<sup>2</sup>·час.

Потенциостатические измерения, полученные на потенциостате марки П-5827 М, показали, что без ингибитора при протекании анодного процесса (рис.1, кривая 1) на электроде из трубной стали марки Р-105 при смещении потенциала от стационарного в положительную сторону на 90 мВ фиксируются высокие значения плотности тока. Катодные процессы также протекают беспрепятственно, особенно в начальной стадии. Так, при смещении потенциала в отрицательную сторону всего на 30 мВ плотность тока равна -2 мА/см<sup>2</sup>. При добавлении нефте-, водорастворимого вариантов реагента «Нефтегаз-2008», а также их смеси наибольшее торможение процессов анодной и катодной реакций наблюдается в присутствии нефтерастворимого (2-2') и смешанного (4-4') вариантов реагента «Нефтегаз-2008». При этом имеет место облагораживание стационарного потенциала электрода на 30-80 мВ.

Бактерицидные свойства реагентов испытывались согласно РД 39-3-973-83. Для изучения бактерицидных свойств в лабораторных условиях использовалась накопительная культура сульфатовосстанавливающих бактерий, выделенных из пластовой воды месторождения «Гюнешли», по методике [9]. Количество СВБ при этом составило 103 кл./мл.

Для проведения лабораторных испытаний в маркированные пробирки вводят отобранную культуру СВБ, дозируют определенное количество реагента и выдерживают 24 часа при температуре 20-22 °С. После выдержки отбирают и переносят в пенициллиновые флаконы жидкость, доливают питательную среду Постгейта и термостатируют 15 суток при температуре 32 °С. Для каждой концентрации проводят 3 параллельных испытания. Для контроля

используются пробы без реагента. По истечении 15-дневной инкубации определяют количество сероводорода в контрольной и исследуемой пробах йодометрическим методом.

Степень подавления бактерий рассчитывается по формуле:

$$Z = \frac{C - C_1}{C} 100\% \quad (3)$$

где  $C$  – содержание сероводорода в контрольной пробе, мг/л

$C_1$  – содержание сероводорода в исследуемой пробе, мг/л.

Результаты лабораторных исследований ингибирующих и бактерицидных свойств нефтерастворимого реагента «Нефтегаз-2008» и его водорастворимого варианта, а также их смеси представлены в таблице 2.

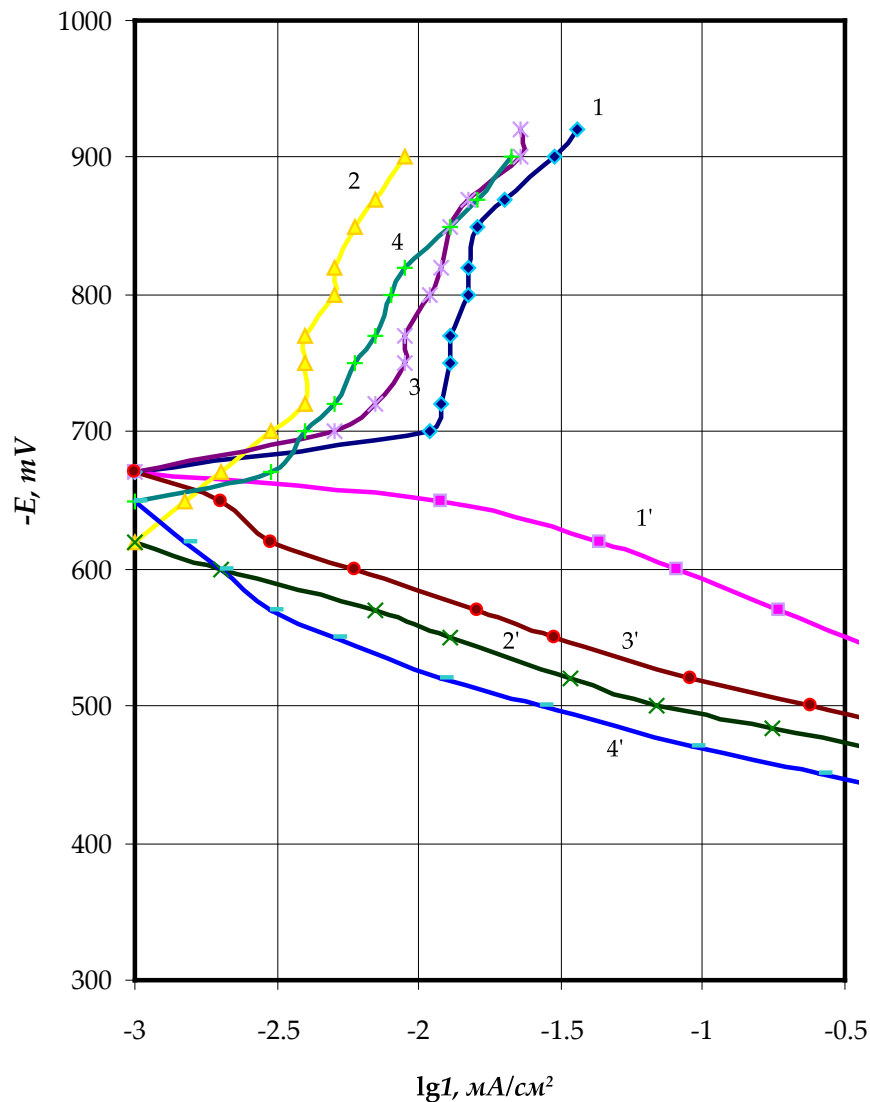
Как видно из таблицы 2, наибольший защитный эффект от коррозии в системе «нефть – пластовая вода» наблюдается в присутствии нефтерастворимого реагента «Нефтегаз-2008» ( $Z=97.6\%$ ). В пластовой воде наиболее эффективными оказались водорастворимый вариант реагента «Нефтегаз-2008», а также их смесь (91% и 93% соответственно).

Для обеспечения эффективной защиты нефтепромыслового оборудования месторождения «Гюнешли» необходима подача бактерицид-ингибитора «Нефтегаз-2008» не только в затрубное пространство скважин, но и в систему нефтесбора. Для этого необходимо периодически закачивать смесь нефте- и водорастворимых вариантов реагента «Нефтегаз-2008».

Известно, что наряду с коррозией, солеотложение является фактором, осложняющим эксплуатацию нефтепромыслового оборудования [10].

Проведенные исследования показали, что водорастворимый вариант реагента «Нефтегаз-2008» эффективно уменьшает количество карбоната кальция, откладывающегося на поверхности металла, удерживая кальций в растворе.

Чтобы выяснить эффективность реагента «Нефтегаз-2008», как ингибитора солеотложения, определяли количество ионов кальция на стальных образцах, погруженных в пластовую воду, до и после введения реагента. Испытания проводили при постоянном перемешивании пластовой воды (скорость движения жидко-



**Рис.1. Катодные и анодные поляризационные кривые, полученные в пластовой воде на электроде из стали марки P-105**  
 1, 1' - катодные и анодные кривые без реагента  
 2, 2' - катодные и анодные кривые с нефтерастворимым реагентом  
 3, 3' - катодные и анодные кривые с водорастворимым реагентом  
 4, 4' - катодные и анодные кривые со смешанным реагентом

сти относительно образцов - порядка 0.5 м/сек), в течение 6 часов при температуре 75 °С.

Концентрация ионов кальция определялась трилонометрическим методом (ТЭ AZ 35 36601-195-2003). Эффективность реагента как ингибитора солеотложе-

Таблица 2

	Концентрация реагента, г/л	Степень подавления СВБ $C_1$ , %	пластовая вода		нефть-пластовая вода	
			Скорость коррозии, $г/м^2 \cdot час$	Степень защиты $Z$ , %	Скорость коррозии, $г/м^2 \cdot час$	Степень защиты $Z$ , %
Без ингибитора	-	-	0.12	-	0.085	-
I вариант*	0.5	100	0.06	50	0.01	97.6
II вариант**	0.5	100	0.01	91	0.03	64
I + II варианты	0.5	100	0.008	93	0.018	80

\* нефтерастворимый и \*\* водорастворимый реагенты

Таблица 3

Реагент	Концентрация реагента, г/л	Защита от солеотложения		
		Скорость солеотложения, мг/м <sup>2</sup> ·ч		Эффективность ингибирования Z, %
		до реагента	после реагента	
«Нефтегаз-2008» водорастворимый вариант	1	0.000081	0.0000083	89.75
«Нефтегаз-2008» смесь водо- и нефтерастворимых вариантов	1	0.000085	0.000010	88.75

ния рассчитывалась по формуле:

$$Z = \frac{C_0 - C}{C_0} 100\% \quad (4)$$

где  $C_0$  – скорость солеотложения без ингибитора, мг/м<sup>2</sup>·ч  
 $C$  – скорость солеотложения с ингибитором, мг/м<sup>2</sup>·ч

Результаты изучения влияния различных вариантов реагента «Нефтегаз-2008» на солеотложение в пластовой воде при температуре 75 °С представ-

лены в таблице 3.

Таким образом, данный реагент является не только бактерицидом и ингибитором коррозии, но также и ингибитором солеотложения. При этом следует отметить, что для торможения процессов солеотложения требуется более высокая концентрация (1 г/л)

### Выводы

1. Для защиты системы сбора и транспорта нефти от общей и микробиологической коррозии получен водорастворимый вариант реагента «Нефтегаз-2008». В системе «нефть-пластовая вода» наибольший защитный эффект от коррозии наблюдается в присутствии нефтерастворимого реагента «Нефтегаз-2008» ( $Z=97.6\%$ ), а в пластовой воде - в присутствии смеси (1:1) нефте- и водорастворимого вариантов реагента ( $Z=93\%$ ). Степень подавления СВБ во всех вариантах составляет 100% при концентрации 0.5 г/л
2. Установлено, что при концентрации 1 г/л водорастворимый вариант реагента «Нефтегаз-2008» препятствует солеотложению, защитный эффект при этом достигает 89.75% .

### Литература

1. А.В.Макаренко. Технические требования к насосно компрессорные трубам и повышение эффективности работы и срока их службы //Нефтяное хозяйство. -2006. -№ 4. -С.120.  
(A.V. Makarenko. Technical requirements to oil-well tubing and increase of efficiency and term of their life //Oil industry. -2006. -No4. -P.120)
2. С.С.Камаева. Локальные коррозионные явления, сопряженные с воздействием микроорганизмов. М.: «ИРЦ Газпром», 1999.  
(S.S.Kamayeva. Lokalniye korrozionniye yavleniya, sopryazhenniye s vozdeystviem mikroorganizmov. M.: «IRTS Gazprom», 1999)
3. А.Р.Пантелеева, С.В.Улахович и др. Защита от коррозии реагентами комплексного действия в условиях заражения нефтепромысловых систем сульфатвосстанавливающими бактериями // Нефтяное хозяйство. -2004. -№8. -С.106.  
(A.R. Panteleeva, S.V. Ulakhovich et al. Reagents having complex effect for rust protection under conditions of oil field systems contamination by sulphate-reducing bacteria //Oil industry. -2004. -No8. -P.106.)
4. Т.С.Бобкова, И.В.Злочевская и др. Повреждения промышленных материалов и изделий под воздействием микроорганизмов. М.: Издательство Московского Университета, 1971.  
(T.S.Bobkova, I.V.Zlochevskaya i dr. Povrejdeniya promyshlennyh materialov i izdeliy pod vozdeystviem mikroorganizmov. M.: Izdatelstvo Moskovskogo Universiteta, 1971)
5. Л.Е.Цыганкова, С.Г.Ковынев, А.Б.Кученкова. ИНКОРГАЗ-11 ТНТ как бактерицид и ингибитор сероводородной и углекислотной коррозии углеродистой стали //Коррозия: материалы, защита. -2010. -№6. -С.23  
(L.E. Tsygankova. S.G. Kovynev, A.B. Kuchenkova. INCORGAS -11TNT as bactericide and inhibitor against hydrosulfide and carbon dioxide corrosion of carbon steel //Corrosion: Materials, Protection.-2010. -No6. -P.23)
6. Ф.Г.Гасанов, В.А.Салманлы, Р.К.Велиева, Е.Ю.Файзулина. Многофункциональный реагент «Нефтегаз-2008» для защиты от коррозии нефтепромыслового оборудования //Elmi əsərlər. -2009. -№ 25. -С.122.  
(F.Q.Hasanov, V.A.Salmanli, R.G.Valiyeva, F.I. Samedova, Y.Y. Fayzulina. Multifunctional "Oilgas 2008" reagent for corrosion protection of oilgasfield equipments //Proceedings. -2009. -No25. -P.122)
7. В.В.Шкандратов, А.Е.Бортников, С. К.Ким. Повышение эффективности работы нефтепромыслового и внутрискважинного оборудования в коррозионно-агрессивных средах на месторождениях ООО «ЛУКОЙЛ-Коми» //Нефтяное хозяйство. -2007. -№8. -С.89.  
(V.V.Shkandratov, A.E.Bortnikov, S.K.Kim. Increase of an operating efficiency of oil-field and intrawell equipment in corrosion-aggressive media at LUKOIL-Komi OOO oil fields //Oil industry. -2007. -No8. -P.89)

8. Л.И.Фрейман, В.А.Макаров, И.Е.Брыксин. Потенциостатические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите. Л.: Химия, 1972.

(L.I.Freyman, V.A.Makarov, I.Ye.Bryksin. Potentiostatistical methods in corrosion investigations and electrochemical protection. L.: Khimiya, 1972)

9. Методика контроля микробиологической зараженности нефтепромысловых вод и оценка защитного и бактерицидного действия реагентов. РД 39-3-973-83, ВНИИ СПТнефть, 1983.

(Metodika kontrolya mikrobiologicheskoy zarajennosti neftepromislovyh vod i otsenka zashitnogo i bakteritsidnogo deystviya reagentov. RD 39-3-973-83, VNII SPTnyeft, 1983)

10. Н.М.Байков, Г.Н.Позднышев, Р.И.Мансуров. Сбор и промысловая подготовка нефти, газа и воды. М.: Недра, 1981.

(N.M.Baikov, G.N.Pozdnyshv, R.I.Mansurov. Gathering and field pretreatment of oil, gas and qater. M.: Nedra, 1981)

### **Corrosion protection of oil field system by "Oilgas" series' reagents of complex action under conditions of watering and contamination by microorganisms**

**N.S.Hamidova, N.A.Azimov, A.V.Ahmedova**  
(“OilGasScientificResearchProject” Institute)

#### **Abstract**

For protection of the oil gathering and transport system from electrochemical and microbiological corrosion under laboratory conditions, two variants of reagent "Oilgas -2008", notable for its high oil solubility and dispersing ability in water phase, have been prepared. The inhibitor properties of petro- and water-soluble variants of the reagent, and also of their mixture, have been studied in sheeted water of the chink № 111 deposits of "Gunashli" by gravimetric and potentio-static methods. It is established that at high concentrations the water-soluble variants of the reagent interfere with salt precipitation. Petro- and water-soluble variants of a polyfunctional reagent "Oilgas-2008" with composition character possessing bactericide-inhibitor properties has been evaluated and recommended for field trials.

### **Kompleks təsirli "Neftqaz" serialı reagentlərlə sulaşma və mikroorqanizmlərlə çirklənmə şəraitində neftmədən sisteminin korroziyadan mühafizəsi**

**N.S.Həmidova, N.Ə.Əzimov, A.V.Əhmədova**  
(“Neftqazelmitədqiqatlayihə” İnstitutu)

#### **Xülasə**

Neftin yığılı və nəqli sistemlərinin elektrokimyəvi və mikrobioloji korroziyadan mühafizə olunması üçün laboratoriya şəraitində həlledicidən asılı olaraq "Neftqaz-2008" reagentinin neftdə həllolmanı və su fazasında dispersləşməni gücləndirən 2 variantı hazırlanmışdır. Neftdə və suda həll olan reagentlərdən hər birinin və onların qarışığının ingibitor xassələri "Günəşli" yatağının 111 saylı quyusundan gətirilmiş lay suyunda qravimetrik və potensiostatik üsullarla öyrənilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, "Neftqaz-2008" reagentinin suda həll olan variantı yüksək konsentrasiyada duz çökməsinin qarşısını alır. Bakterisid-ingibitor xassəsinə malik kompozisiya xarakterli çoxfunksiyalı, neftdə və suda həll ola bilən "Neftqaz-2008" reagenti işlənilmiş və mədən sınaqları üçün təklif edilmişdir.