

Исследование защитных свойств ингибитора коррозии Напор-1012 в условиях повышенного содержания сульфида железа в нефтепромысловых средах

Н.С. Булдакова

к.х.н., ведущий инженер ОМТП
NSBuldakova@udmurtneft.ru

О.А. Овечкина

заместитель директора по ИД
OAOvchikina@udmurtneft.ru

Ю.В. Береснева

инженер 1 кат. КЛ
YVBeresneva@udmurtneft.ru

В.К. Миллер

к.х.н., инженер 1 кат. ОМТП
VKMiller@udmurtneft.ru

Н.В. Новикова

инженер 2 кат. ОМТП
NVNovikova@udmurtneft.ru

ЗАО «Ижевский нефтяной научный центр»,
Ижевск, Россия

В условиях коррозионной агрессивности добываемой жидкости на месторождениях ОАО «Удмуртнефть» отмечается повышенное количество отказов скважинного оборудования на защищаемом фонде. Одной из причин снижения эффективности ингибиторов коррозии является наличие в попутно-добываемой воде сульфида железа. В статье рассматривается возможное влияние присутствия Fe_xS_y на степень защиты водорастворимого ингибитора марки Напор-1012. Установлено, что вне зависимости от модели пластовой воды появление в системе сульфида железа сопровождается значительным ростом скорости коррозии металла, что объясняется

В настоящее время на большинстве месторождений Удмуртии вместе с нефтью добывается более 80% минерализованной воды, которая вызывает сильное коррозионное разрушение нефтепромыслового оборудования (НПО). Основным решением по борьбе с коррозией является применение ингибиторов (ИК). При этом на защищаемом фонде скважин отмечается значительное количество отказов НПО по причине коррозии, что обусловлено перечнем факторов, способствующих снижению эффективности ингибиторной защиты на месторождениях ОАО «Удмуртнефть» [1]. На фоне интенсивной сероводородной коррозии наблюдается увеличение в добываемой жидкости взвешенных частиц, преимущественно представленных сульфидом железа [2].

Присутствие Fe_xS_y оказывает влияние на антикоррозионную защиту. С одной стороны, отложения сульфида железа на стенках НПО образуют с металлической поверхностью гальваническую пару, тем самым в значительной степени усиливают коррозионное разрушение металла. С другой стороны, образуемые сульфидом отложения

препятствуют проникновению ингибитора коррозии к поверхности оборудования, что делает невозможным образование равномерной защитной пленки реагента. Также взвешенные в добываемой жидкости частицы сульфида могут адсорбировать ингибитор коррозии, препятствуя его оседанию на поверхности НПО и способствуя выносу ингибитора потоком нефтепромысловых сред. [3]. Учитывая перечисленные факторы, необходимо при подборе дозировки ингибитора коррозии, обеспечивающей степень защиты не менее 90%, проводить лабораторное тестирование реагента на моделях пластовых вод, содержащих сульфид железа в количестве, соответствующем реальным условиям. Данный подход позволит более корректно подойти к вопросу подбора оптимальной дозировки, обеспечивающей требуемый уровень ингибиторной защиты, что в свою очередь повысит эффективность антикоррозионной защиты и сократит отказы НПО на осложненном фонде скважин.

С целью установления эффективных дозировок ингибитора коррозии применительно к условиям месторождений ОАО

Показатель	Единица измерения	Результат испытаний	Норматив по ТУ [4]
Внешний вид	-	соответствует	однородная жидкость бесцветная или от светло-желтого до коричневого цвета
Плотность при 20°C	г/см ³	0,822	не нормируется
Аминное число	мгHClO ₄ /г	48,25	не менее 45
Массовая доля фосфора	%	1,48	не менее 1,2
Массовая доля активного вещества	%	19,2	не менее 18
Температура застывания	°C	при минус 50 не застыл	не выше минус 50
Кинематическая вязкость при 20°C	мм ² /с	1,309	не нормируется
Кинематическая вязкость при минус 40°C (значение получено расчетным способом)	мм ² /с	4,624	не нормируется

Таб. 1 — Физико-химические свойства ингибитора коррозии-бактерицида Напор-1012

Месторождение	Физико-химические свойства и растворимые компоненты модельной среды										Fe_xS_y , мг/дм ³
	Минерализация, г/дм ³	Плотность, г/см ³	pH	HCO ₃ ⁻ , мг/дм ³	Ca ²⁺ , мг/дм ³	Mg ²⁺ , мг/дм ³	Na ⁺ + K ⁺ , мг/дм ³	SO ₄ ²⁻ , мг/дм ³	Cl ⁻ , мг/дм ³	H ₂ S, мг/дм ³	
Мишкинское	70	1,045	7,2	427	6745	2479	8444	1989	49634	70	50
Лиственское	212	1,141	6,8	209	13747	4108	62149	550	131619	80	10
Киенгопское	147	1,095	7,2	162	9063	2686	41769	1199	87303	45	10
Чутырское	123	1,080	7,1	267	8291	1975	36085	1653	74699	90	10

Таб. 2 — Состав модельных сред месторождений ОАО «Удмуртнефть»

не только образованием гальванических пар между осадком и металлической поверхностью оборудования, но и частичной адсорбцией реагента на поверхности дисперсных частиц сульфида. Определены удельные дозировки ингибитора коррозии для модельных вод четырех месторождений с различным содержанием сульфида железа.

Материалы и методы

Гравиметрический метод определения защитного действия ингибиторов коррозии.

Ключевые слова

осложнения при добыче нефти, коррозия, ингибитор коррозии, сульфид железа, адсорбция

«Удмуртнефть» с высоким содержанием сульфида железа в промышленных средах был выбран водорастворимый ИК марки Напор-1012 (ТУ 2458-025-12966038-2010). Реагент представляет собой смесь четвертичной пиридиниевой соли, неионогенного ПАВ и катионоактивного фосфорсодержащего ПАВ в смеси органических растворителей [4]. Основные физико-химические свойства данного ингибитора представлены в таб. 1.

При установлении эффективности ИК в сероводородсодержащих средах пользовались гравиметрическим методом, заключающимся в определении в одних и тех же условиях потери массы металлических образцов за время их пребывания в ингибированной и неингибированной средах с последующей оценкой защитного действия ИК [5]. В лабораторных условиях установление эффективности действия ингибиторов проводили на моделях пластовых вод четырех нефтяных месторождений ОАО «Удмуртнефть», отличающихся компонентным составом, содержанием сероводорода и сульфида железа (таб. 2). В качестве образцов свидетелей использовали плоские пластины в соответствии с требованиями ГОСТ Р 9.905-2007 [6]. Среднюю скорость коррозии рассчитывали по потере массы образцов после 6 часов испытаний в динамическом режиме. Определение эффективной дозировки ингибиторов проводили согласно методическим указаниям ПАО «НК «Роснефть» [7].

Непосредственно перед испытанием к модели пластовой воды, содержащей сульфид железа, в двугорлый сосуд через нижний отвод вводили шприцем концентрированный раствор соли железа в объеме, обеспечивающем необходимое содержание ионов железа в растворе с целью последующего образования Fe_xS_y в требуемой концентрации. Затем аналогично дозировали насыщенный раствор сероводорода в объеме, обеспечивающем необходимую для создания условий испытания концентрацию

коррозионно-агрессивного компонента, учитывая расход H_2S на образование сульфида железа.

Критерием оценки являлось определение скорости коррозии и расчет эффективности ингибитора. Скорость коррозии ($V_{кор}$) в мм/год вычисляли по формуле:

$$V_{кор} = \frac{m_1 - m_2}{S \cdot \tau} \cdot 1,12,$$

где m_1 — масса образца до испытания, г; m_2 — масса образца после испытания, г; S — площадь поверхности образца, $м^2$; τ — время испытания, ч.

Эффективность (Z) в процентах рассчитывали по формуле:

$$Z = \frac{m_1 - m_2}{m_3} \cdot 100,$$

где m_1 — потеря массы образца после испытания в неингибированной среде, г; m_2 — потеря массы образца после испытания в ингибированной среде, г; m_3 — потеря массы образца после травления и обработки, г.

В отсутствии сульфида железа в модельной сероводородсодержащей среде скорость коррозии стальных образцов в зависимости от химического состава вод исследуемых месторождений варьируется в диапазоне от 0,120 до 0,181 мм/год. Моделирование формирования осадка сульфида железа в средах нефтяных месторождений приводит к росту скоростей коррозии стальных образцов. В случае модельной среды Мишкинского месторождения, где содержание Fe_xS_y значительно и достигает 50 мг/дм³, скорость коррозии возрастает в 2,1 раза. Полученные результаты скоростей коррозии образцов на средах других месторождений, содержащих Fe_xS_y , представлены в таб. 3.

Рост значения скорости коррозии в присутствии сульфида железа влияет на изменение степени защиты реагента.

В модельной пластовой воде, не содержащей Fe_xS_y , дозировка рассматриваемого реагента, обеспечивающая эффективность защитного действия ингибитора 90%, составляет 20–30 мг/дм³ в зависимости от химического состава сред месторождений. Установлено, что введение в исследуемые системы сульфида железа не позволяет достичь требуемой степени защиты для указанных дозировок реагента Напор-1012. При этом, чем больше содержание взвешенных частиц, тем ниже эффективность реагента и, следовательно, требуется значительное повышение дозировки ИК. Для рассматриваемых моделей пластовых вод Киенгопского, Лиственского и Чутырского месторождений, содержащих по 10 мг/дм³ Fe_xS_y , достижение необходимого уровня защиты обеспечивается дозировками реагента 250 мг/дм³, 300 мг/дм³ и 450 мг/дм³ соответственно (рис. 1). Полученные значения превышают первоначальные дозировки ингибитора минимум в 10 раз. Для условий Мишкинского месторождения, с наибольшим содержанием сульфида железа (50 мг/дм³) эффективная ингибиторная защита достигается лишь при концентрации 500 мг/дм³. Полученные значения степени защиты ИК еще раз подтверждают существенное влияние присутствия сульфида железа в пластовой жидкости.

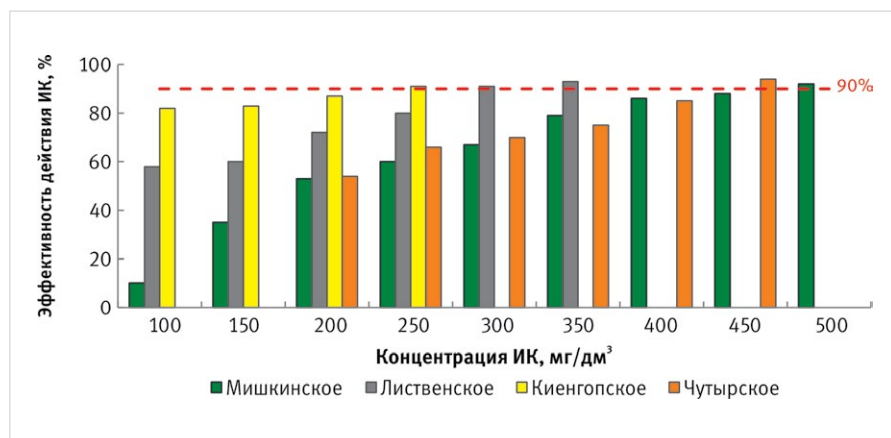
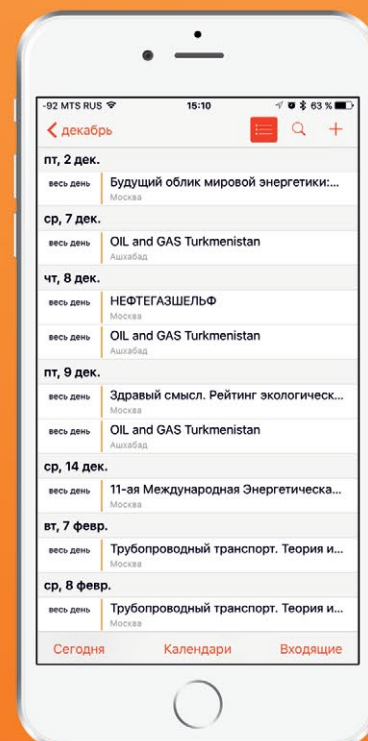


Рис. 1 — Эффективность действия Напор-1012 в модельных средах нефтяных месторождений ОАО «Удмуртнефть», содержащих сульфид железа

Месторождение	Концентрация Fe_xS_y , мг/дм ³	Скорость коррозии в отсутствии Fe_xS_y , мм/год	Скорость коррозии в присутствии Fe_xS_y , мм/год
Мишкинское	50	0,181	0,384
Лиственское	10	0,120	0,150
Киенгопское	10	0,134	0,176
Чутырское	10	0,126	0,151

Таб. 3 — Скорость коррозии стальных образцов в модельных средах, содержащих сульфид железа

Ноябрьский выпуск



Для оценки возможной степени адсорбции ингибитора на Fe_xS_y проведены лабораторные испытания. Определение количества адсорбированного реагента на поверхности сульфида железа рассчитывали по разности его концентраций в объеме модельной воды в отсутствие взвешенных частиц и при введении сульфида железа после интенсивного перемешивания в течение определенного времени. Остаточное содержание реагента определялось согласно методике, представленной в ТУ на реагент [4], после интенсивного перемешивания растворов при частоте вращения магнитной мешалки 500 мин^{-1} без доступа кислорода в течение 5 часов и статического отстоя — 16 часов. Во избежание попадания в анализируемый раствор частиц с адсорбированным на них ингибитором пробу предварительно фильтровали через проницаемый для ингибитора фильтр.

Содержание ингибитора коррозии Напор-1012 определяли фотометрическим методом, основанным на окислении фосфорорганических соединений до ортофосфатов и последующем их взаимодействии с молибдатом аммония в кислой среде в присутствии восстановителя с образованием молибденового комплекса, окрашенного в синий цвет [4].

Результаты экспериментов по установлению адсорбционного эффекта ИК на поверхности сульфида железа представлены на рис. 2.

При любой исследуемой дозировке ингибитора коррозии отмечается прямая

зависимость между уменьшением содержания ингибитора коррозии в отфильтрованных от сульфида пробах и ростом количества сульфида железа в них. В условиях содержания сульфида 10 мг/дм^3 , что в среднем характерно для Лиственского, Киенгопского и Чугырского месторождений, и при базовой дозировке реагента 20 мг/дм^3 , установленной в отсутствие Fe_xS_y , адсорбированная часть ингибитора составляет 38,5%. Для модельной воды Мишкинского месторождения ($50 \text{ мг/дм}^3 Fe_xS_y$) данный показатель равен 61,0%. Для ингибитора коррозии Напор-1012 с эффективной дозировкой 500 мг/дм^3 , установленной для защиты оборудования на Мишкинском месторождении, отмечаются схожие зависимости.

Необходимо отметить, что в присутствии сульфида железа в пластовой жидкости эффективную дозировку ингибитора коррозии Напор-1012 нельзя рассчитать простым повышением базовой дозировки реагента, установленной без учета содержания Fe_xS_y в минерализованной среде, на величину адсорбированной части реагента поверхностью частиц осадка. Результаты проведенных исследований позволяют сделать заключение о том, что влияние сульфида железа на антикоррозионную защиту, в первую очередь, связано не с адсорбцией реагента, а с образованием гальванических пар между осадком и металлической поверхностью оборудования.

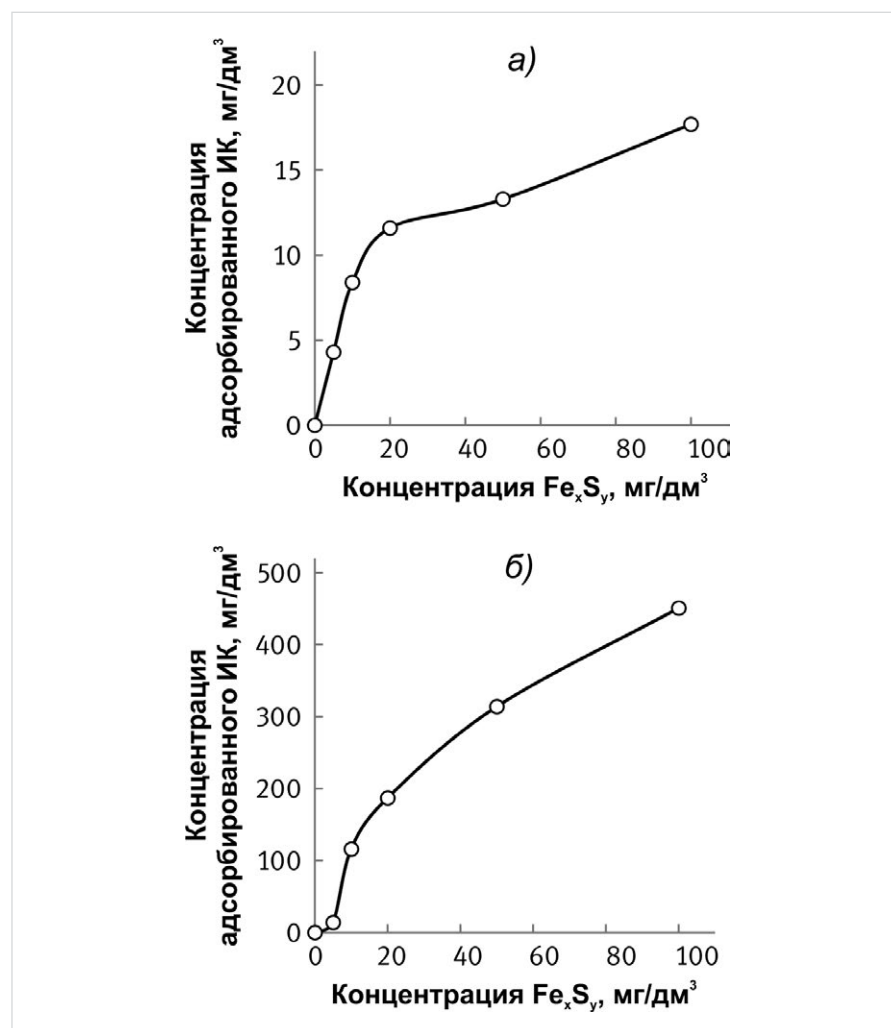


Рис. 2 — Адсорбция ингибитора Напор-1012 на поверхности сульфида железа в зависимости от дозировки реагента: 20 мг/дм^3 (а) и 500 мг/дм^3 (б)

Итоги

Проведено исследование по определению защитных свойств ингибитора коррозии Напор-1012 в нефтепромысловых средах, содержащих сульфид железа, а также по установлению адсорбционного эффекта данного реагента на поверхности дисперсных частиц сульфида.

Выводы

1. Коррозионная агрессивность пластовой жидкости зависит не только от ионного состава минерализованной воды, количества растворенных коррозионно-агрессивных газов, биозараженности сред сульфатвосстанавливающими бактериями, но и от содержания сульфида железа.
2. Наличие сульфида железа в добываемой жидкости усугубляет коррозионные процессы, это следует учитывать при подборе ингибиторов коррозии, предназначенных

для защиты внутрискважинного оборудования и трубопроводов.

3. Ингибитор коррозии Напор-1012 адсорбируется на поверхности сульфида железа, что приводит к увеличению дозировок реагента, необходимых для эффективной защиты нефтепромыслового оборудования.

Список литературы

1. Тощевиков Л.Г., Миллер В.К., Садюков Э.Е., Назаров Д.А. Решение проблемы коррозии гно малodeбитного фонда скважин // Экспозиция Нефть Газ. 2015. №5. С. 39–42.
2. Миллер В.К., Булдакова Н.С., Овечкина О.А., Коробейникова Е.Ю. Предотвращение образования сложных железосодержащих осадков в процессе добычи обводненной нефти // Экспозиция Нефть Газ, 2016. № 4. С. 32–35.
3. Фаритов А.Т. Худякова Л.П.,

Рождественский Ю.Г., Шестаков А.А. и др. Влияние осадков механических примесей и отложений продуктов коррозии на защитную способность ингибиторов // Нефтяное хозяйство. 2014. №6. С. 116–121.

4. ТУ 2458-025-12966038-2010. Ингибитор коррозии-бактерицид Напор-1012.
5. ФР.1.31.2005.01710. МВИ Ингибиторы коррозии. Определение защитного действия гравиметрическим методом. Казань: Напор, 2005. 13 с.
6. ГОСТ Р 9.905-2007. Единая система защиты от коррозии и старения. Методы коррозионных испытаний. Общие требования.
7. МУК. Единые технические требования по основным классам химических реагентов. Москва: НК «Роснефть», 2016. 183 с.

ENGLISH

CORROSION

The study of protective properties of corrosion inhibitor Napor-1012 head in a high content of iron sulfide in oilfield environments

UDC 620.193

Authors:

Nadezhda S. Buldakova — lead engineer; NSBuldakova@udmurtneft.ru
Olga A. Ovechkina — deputy director for production engineering; OAOvechkina@udmurtneft.ru
Julia V. Beresneva — 1st category engineer; YVBeresneva@udmurtneft.ru
Veronika K. Miller — Ph.D., 1st category engineer; VKMiller@udmurtneft.ru
Nadezhda V. Novikova — 2nd category engineer; NVNovikova@udmurtneft.ru

JSC “Izhevsk Oil Research Center”, Izhevsk, Russian Federation

Abstract

In the context of the corrosiveness of the fluid produced in the oil fields of “Udmurtneft” noted an increased number of failures downhole equipment on the productive fund. One of reason for reducing the effectiveness of corrosion inhibitors is the presence of iron sulfide in produced water. The article discusses the possible impact of the presence of Fe_xS_y on protection of water-soluble inhibitor of the brand Napor-1012. It is found that regardless of the type of formation water the of appearance the iron sulfide in system is accompanied by a significant increase of the corrosion rate of the metal, which is explained not only by the formation of galvanic couples between the precipitate and the metal surface of the equipment, but also the partial adsorption of reagent on surface of dispersed sulfide particle. In this work was determined the specific

dosage of corrosion inhibitor for the treatment model four fields with different content of iron sulfide.

Materials and methods

Gravimetric method for determining the protective action of corrosion inhibitors.

Results

The study to determine the protective properties of the corrosion inhibitor Napor-1012 pressure in oilfield environments containing iron sulphide was conducted. Also the aim of that study was established the effect of adsorption on the surface of the dispersed reagent sulfide particles.

Conclusions

1. Corrosion activity of reservoir fluid is dependent not only on the ionic

composition of the briny water, the amount of dissolved corrosion activity gases, environments bio-contamination by sulfate reducing bacteria, but also on the content of iron sulfide.

2. The presence of iron sulfide in the produced fluid exacerbates corrosion processes. It's should be taken into account in the selection of corrosion inhibitors designed to protect downhole equipment and pipelines.
3. Corrosion inhibitor Napor-1012 is adsorbed on the surface of the iron sulphide, which leads an increase in the reagent dosages required for effective protection of oil field equipment.

Keywords

complications for oil, corrosion, corrosion inhibitor, iron sulfide, adsorption

References

1. Toshchevnikov L.G., Miller V.K., Sadiokov E.E., Nazarov D.A. *Reshenie problemy korrozii gno malodebitnogo fonda skvazhin* [The solution on corrosion problem of downhole pumping equipment marginal wells]. Exposition Oil Gas, 2015, issue 5, pp. 39–42.
2. Miller V.K., Buldakova N.S., Ovechkina O.A., Korobeynikova E.Yu. *Predotvrashchenie obrazovaniya slozhnykh zhelezosoderzhashchikh osadkov v protsesse dobychi obvodnennoy nefti* [Preventing the formation of complex iron-containing sediments in the water-cut oil production]. Exposition Oil Gas, 2016, issue 4, pp. 32–35.
3. Faritov A.T. Khudyakova L.P., Rozhdestvenskiy Yu.G., Shestakov A.A. and oth. *Vliyaniye osadkov mekhanicheskikh primesey i otlozheniy produktov korrozii na zashchitnyuyu sposobnost' ingibitorov* [Effect of solids precipitation and deposition of corrosion products on the protective ability of inhibitors]. Oil industry, 2014, issue 4, pp. 116–121.
4. Technical specification 2458-025-12966038-2010. *Ingibitor korrozii-bakteritsid Napor-1012* [Inhibitor of corrosion biocide Napor-1012].
5. ФР.1.31.2005.01710. *MVI Ingibitory korrozii. Opredelenie zashchitnogo deystviya gravimetricheskim metodom* [Inhibitor of corrosion. Gravimetric method for determining the protective action]. Kazan: Napor, 2005, 13 p.
6. ГОСТ Р 9.905-2007. Unified system of corrosion and ageing protection. Corrosion test methods. General requirements
7. МУК. *Edinye tekhnicheskie trebovaniya po osnovnym klassam khimicheskikh reagentov* [Unified technical specifications for basic classes of chemicals]. Moscow: NK “Rosneft”, 2016, 183 p.