

Открытое акционерное общество
«Тюменский проектный и научно-исследовательский институт нефтяной и
газовой промышленности им. В.И. Муравленко»
ОАО «Гипротюменнефтегаз»
Научно-исследовательский комплекс



УТВЕРЖДАЮ
Зам. генерального директора
по научной работе

Горбатов В.А. Горбатов
2003 г

ИНФОРМАЦИОННЫЙ ОТЧЕТ

«Лабораторные исследования и разработка рекомендаций по
использованию реагента «Альтосан» на нефтяных месторождениях
Тюменской области»

(договор № *11* от 25 декабря 2003 г.)

Ответственные исполнители:

Начальник лаборатории
защиты от коррозии нефтепромысловых систем *Э.П. Мингалев* Э.П. Мингалев

Ведущий научный сотрудник *Г.Д. Маланчев* Г.Д. Маланчев

Старший научный сотрудник *Н.В. Кутлунина* Н.В. Кутлунина

Научный сотрудник *Л.В. Филимонова* Л.В. Филимонова

Тюмень 2003

СОДЕРЖАНИЕ

| | Стр. |
|--|------|
| ВВЕДЕНИЕ | 3 |
| 1. УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ ИСПЫТАНИЙ | 4 |
| 2. ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОТИВОКОРРОЗИОННОГО ЗАЩИТНОГО ДЕЙСТВИЯ ОБРАЗЦОВ РЕАГЕНТА "АЛЬТОСАН" ГРАВИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ | 5 |
| 3. ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОТИВОКОРРОЗИОННОГО ЗАЩИТНОГО ДЕЙСТВИЯ ОБРАЗЦОВ РЕАГЕНТА "АЛЬТОСАН" МЕТОДОМ ПОЛЯРИЗАЦИОННОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ | 6 |
| 4. ИССЛЕДОВАНИЕ БАКТЕРИЦИДНОГО ДЕЙСТВИЯ ОБРАЗЦОВ РЕАГЕНТА "АЛЬТОСАН" | 7 |
| 5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИСПЫТАНИЙ | 8 |
| ВЫВОДЫ | 8 |

Лабораторные исследования и разработка рекомендаций по использованию реагента «Альтосан» на нефтяных месторождениях Тюменской области

ВВЕДЕНИЕ

Технологические процессы сбора и транспорта добываемой нефти, утилизации попутнодобываемой воды сопровождаются коррозией внутренней поверхности стальных трубопроводов, обусловленной следующими факторами:

- контактом водной фазы с металлической поверхностью;
- наличием в водной фазе минеральных солей и растворенных агрессивных газов: H_2S , CO_2 , O_2 ;
- гетерогенностью (энергетической неоднородностью) металлической поверхности, возникающей при изготовлении труб и усиливающейся в процессе сооружения и эксплуатации трубопроводов за счет возникающих местных механических и температурных напряжений, образования рыхлых минеральных осадков, пленок и отложений другого происхождения;
- существованием в трубопроводах микрофлоры, в том числе наиболее опасных сульфатвосстанавливающих бактерий (СВБ), продуктом жизнедеятельности которых является сероводород.

Коррозионный процесс стальных трубопроводов представляет собой процесс электрохимического (анодного) растворения металла при работе возникающих на его поверхности микро- и макрогальванопар. Микропроцессами обусловлена равномерная коррозия поверхности, скорость которой относительно невелика. Основной причиной аварийности оборудования является, как правило, более интенсивная локальная коррозия, обусловленная действием макрогальванопар.

Зараженность нефтепромысловых сред коррозионно-опасной микрофлорой является одной из основных причин возрастания их агрессивности.

Среди известных микроорганизмов, инициирующих коррозию нефтепромыслового оборудования и трубопроводов, наиболее агрессивны сульфатвосстанавливающие бактерии (СВБ). Длительная зараженность сред агрессивной микрофлорой приводит к формированию закрепленных (адгезированных) биоценозов – микробных сообществ типа биопленок и биообразований.

Адгезированные микроорганизмы и продукты их жизнедеятельности препятствуют доступу ингибитора коррозии к поверхности металла, что снижает эффективность их действия.

Из этого следует, что разработка реагентов комплексного действия, одновременно ингибирующих металлическую поверхность и подавляющих биоценоз, является актуальной проблемой.

В «Лаборатории защиты от коррозии нефтепромысловых систем» НИК ОАО «Гипротюменнефтегаз» проведены испытания эффективности противокоррозионного защитного действия опытных образцов реагента «Альтосан» относительно углеродистой стали в средах, характерных для нефтяных промыслов Западной Сибири. Проведена также оценка бактерицидной активности образцов реагента относительно сульфатвосстанавливающих бактерий (СВБ). Образцы реагента доставлены в лабораторию 22.10.2003 г из ЗАО «Пролак», (г. Екатеринбург) и зарегистрированы под номерами 897, 898. Отличаются данные образцы от ранее испытываемых тем, что в состав продуктов введено 10 и 20 % метилового спирта соответственно с целью понижения температуры замерзания продукта. Содержание основного вещества в обоих образцах 21,0 %.

1. УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ ИСПЫТАНИЙ

Защитные свойства образцов реагента «Альтосан» испытывались в бескислородных водных средах. В качестве исходной коррозионной среды использовалась минерализованная вода сеноманского горизонта из артезианской скважины с содержанием солей 8386,6 мг/л, в том числе ионов Cl^- - 4928,7 мг/л; HCO_3^- - 265,3 мг/л; Ca^{2+} - 150,5 мг/л; Mg^{2+} - 47,5 мг/л; $\text{K}^+ + \text{Na}^+$ - 2976,2 мг/л; $\text{pH}=7,3$. Для усиления агрессивности в исходную среду добавлялись 10 мг/л сероводорода, 100 мг/л углекислоты и уайт-спирита, в качестве углеводородной фазы, 500 мг/л. Удаление кислорода осуществлялось продувкой среды азотом в течение 20 минут.

Испытания проводились на двух лабораторных установках, создающих динамические условия различного характера:

- в герметичных коррозионных ячейках, устанавливаемых на подвижной платформе с частотой возвратно-поступательных движений 100 в минуту и амплитудой 50 мм,
- в коррозионных ячейках, установленных на магнитных мешалках.

Исследование бактерицидной активности химреагентов «Альтосан» проводили с использованием свободноплавающих (планктонных) форм СВЕ в накопительных культурах, выделенных из подтоварных вод ЦК ППН Правдинского и Приразломного месторождений НГДУ «Правдинскнефть».

Учитывая возможное формирование на поверхности оборудования микробных сообществ в виде биопленок, исследования бактерицидного действия реагента «Альтосан» проводили также относительно закрепленных (адгезированных) клеток СВЕ.

Для получения пленки СВЕ на поверхности металла использовали те же накопительные культуры СВЕ.

2. ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОТИВО- КОРРОЗИОННОГО ЗАЩИТНОГО ДЕЙСТВИЯ ОБРАЗЦОВ РЕАГЕНТА «АЛЬТОСАН» ГРАВИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Образцы реагента «Альтосан» в виде 1%-ного водного раствора в количестве 20, 30 мг/л дозировались в ячейки при приготовлении агрессивной среды, т.е. адсорбция реагента происходила на чистую поверхность металла. Контроль скорости коррозии осуществлялся гравиметрическим методом по образцам-свидетелям из стали 08кп с размерами 25x25x0,5 мм, площадью 12,5 см². Удельный объем среды 12,0 мл/см².

Температура среды в экспериментах составляла 20-22° С.

Продолжительность опытов - 6 часов.

Результаты испытаний представлены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты испытаний эффективности противокоррозионного защитного действия образцов реагента «Альтосан» гравиметрическим методом

| Номер образца | Дозировка, мг/л | Характеристика среды | | | Скорость коррозии, г/м ² ч | | Эффект защиты, % |
|---------------|-----------------|----------------------|------------------|-----------------|---------------------------------------|--------|------------------|
| | | Обводнен., % | Содержание, мг/л | | К контр. | К инг. | |
| | | | H ₂ S | CO ₂ | | | |
| № 897 | 20 | 100 | 10 | 100 | 0,188 | 0,066 | 64,6 |
| | 30 | 100 | 10 | 100 | 0,146 | 0,043 | 71,0 |
| № 898 | 20 | 100 | 10 | 100 | 0,188 | 0,068 | 63,5 |
| | 30 | 100 | 10 | 100 | 0,147 | 0,041 | 72,0 |

3. ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОТИВО- КОРРОЗИОННОГО ЗАЩИТНОГО ДЕЙСТВИЯ ОБРАЗЦОВ РЕАГЕНТА «АЛЬТОСАН» МЕТОДОМ ПОЛЯРИЗАЦИОННОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ

Испытания образцов реагента «Альтосан» проводились в коррозионных ячейках, установленных на магнитных мешалках.

Образцы реагента в виде 1 %-ного водного раствора в количестве 20 и 30 мг/л вводились в ячейки после стабилизации показаний коррозиметра (примерно через 1,5 часа от начала опыта), т.е. адсорбция реагента происходила на предварительно прокорродировавшую поверхность металла. В дальнейшем мгновенная скорость коррозии фиксировалась через каждые 30 минут до стабилизации показаний прибора.

Контроль скорости коррозии осуществлялся методом поляризационного сопротивления с применением коррозиметра фирмы "Magna Instruments AG" модели 1130 и двухэлектродных датчиков с электродами из углеродистой стали 20, размерами $\varnothing 6,8 \pm 0,2 \times 23$ мм, площадью $\sim 5,3$ см² каждый. Удельный объем среды 18,9 мл/см².

Температура среды в экспериментах составляла 20-22° С.

Продолжительность опытов - 6 ч после ввода реагента.

Результаты испытаний представлены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты испытаний эффективности противокоррозионного защитного действия образцов реагента «Альтосан» методом поляризационного сопротивления

| Номер образца | Дозировка, мг/л | Характеристика среды | | | | Скорость коррозии, мм/год | | Эффект защиты, % |
|---------------|-----------------|----------------------|------------------|-----------------|----------------|---------------------------|--------|------------------|
| | | Обводнен., % | Содержание, мг/л | | | К контр. | К инг. | |
| | | | H ₂ S | CO ₂ | O ₂ | | | |
| № 897 | 20 | 100 | 10 | 100 | - | 0,312 | 0,093 | 70,1 |
| | 20 | 100 | 10 | 100 | - | 0,333 | 0,093 | 73,4 |
| | 20 | 100 | 10 | 100 | - | 0,214 | 0,062 | 71,0 |
| | 20 | 100 | 10 | 100 | - | 0,210 | 0,044 | 79,0 |
| | 30 | 100 | 10 | 100 | - | 0,240 | 0,041 | 82,9 |
| | 30 | 100 | 10 | 100 | - | 0,190 | 0,031 | 83,7 |
| | 30 | 100 | 10 | 100 | - | 0,228 | 0,010 | 95,6 |
| | 30 | 100 | 10 | 100 | - | 0,202 | 0,030 | 85,1 |
| № 898 | 20 | 100 | 10 | 100 | - | 0,442 | 0,113 | 74,6 |
| | 20 | 100 | 10 | 100 | - | 0,219 | 0,057 | 74,0 |
| | 20 | 100 | 10 | 100 | - | 0,214 | 0,041 | 80,8 |
| | 20 | 100 | 10 | 100 | + | 0,790 | 0,346 | 57,5 |
| | 30 | 100 | 10 | 100 | - | 0,261 | 0,043 | 83,5 |
| | 30 | 100 | 10 | 100 | - | 0,203 | 0,018 | 91,1 |
| | 30 | 100 | 10 | 100 | - | 0,232 | 0,010 | 87,1 |
| | 30 | 100 | 10 | 100 | - | 0,228 | 0,034 | 85,1 |

Примечание: + в ячейку попал O₂.

4. ИССЛЕДОВАНИЕ БАКТЕРИЦИДНОГО ДЕЙСТВИЯ ОБРАЗЦОВ РЕАГЕНТА «АЛЬТОСАН»

Испытания проведены относительно планктонных и адгезированных форм СВБ, выделенных из подтоварных вод Правдинского и Приразломного месторождений.

Для получения адгезированных (закрепившихся) на поверхности металлических пластинок колоний бактерий пластинки выдерживали семь суток в активных накопительных культурах СВБ. Затем их обрабатывали химреагентом в дозировках 400, 600, 800, 1200 мг/л и после выдержки в термостате в течение 24 ч переносили во флаконы с питательной средой Постгейта. Наблюдения за ростом СВБ в питательной среде проводили в течение 15 суток, отмечая минимальную бактерицидную концентрацию реагента.

Результаты испытаний сведены в табл. 3.

Таблица 3

**Результаты лабораторных испытаний бактерицидного действия образцов
реагента «Альтосан» относительно сульфатовосстанавливающих бактерий**

| Место отбора пробы воды для получения накопительной культуры СВБ | Тип клеток СВБ для испытаний | Номер образца реагента | Дозировка, мг/л | Наличие роста СВБ в стандартной питательной среде Постгейта (+) |
|--|------------------------------|------------------------|------------------|---|
| ЦК ППН-2 Приразломного месторождения, из водовода на выходе с РВС № 3,4,5 ОС | Планктонные | № 897 | 200 | - |
| | | | 400 | - |
| | | | 600 | - |
| | | | 600 | - |
| | | № 898 | 250 | - |
| | | 400 | - | |
| | | 600 | - | |
| | | Контроль | без реаг. | + |
| ЦК ППН-1 Правдинского месторождения, РВС № 2 ОС | Адгезированные | № 897 | 400 | + (на 10-е сутки) |
| | | | 600 | - |
| | | | 800 | - |
| | | | 1200 | - |
| | | № 898 | 400 | + (на 2-е сутки) |
| | | 600 | - | |
| | | 800 | - | |
| | | 1200 | - | |
| | | Контроль | без реаг. | + (на 2-е сутки) |
| ЦК ППН-2 Приразломного месторождения, из водовода на выходе с РВС № 3,4,5 ОС | Планктонные | № 897 | 400 | + (на 2-е сутки) |
| | | | 600 | - |
| | | | 800 | - |
| | | | 1200 | - |
| | | № 898 | 400 | + (на 2-е сутки) |
| | | 600 | + (на 3-и сутки) | |
| | | 800 | - | |
| | | 1200 | - | |
| | | Контроль | без реаг. | + (на 2-е сутки) |
| ЦК ППН-1 Правдинского месторождения, РВС № 2 ОС | Планктонные | № 897 | 200 | - |
| | | | 400 | - |
| | | | 600 | - |
| | | | 600 | - |
| | | № 898 | 250 | - |
| | | 400 | - | |
| | | 600 | - | |
| | | Контроль | без реаг. | + (на 2-е сутки) |

5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИСПЫТАНИЙ

Оба испытанных образца реагента «Альтосан» обладают выраженным ингибирующим действием в отношении углеродистой стали в пластовых минерализованных бескислородных водах, содержащих растворённые углекислоту и сероводород. В присутствии O_2 эффективность защитного действия реагента заметно уменьшается.

Эффективность защитного действия испытанных образцов реагента «Альтосан» (так же, как и ранее испытываемых модификаций продукта), полученная при проведении испытаний по второй методике, несколько выше, чем по первой. Это можно объяснить разными условиями формирования защитной плёнки на прокорродировавшей металлической поверхности в потоке с направленным движением, характерным для второй методики и для большинства участков промысловых трубопроводов, и в пульсирующем потоке, характерном для первой методики и для восходящих участков трубопроводов с низкоскоростными потоками. Однако, следует предположить, что со временем и на этих участках эффективность может достичь более высоких значений. Поэтому результаты испытаний по второй методике приняты за основу при оценке эффективности защитного действия реагента. При дозировках 20-30 мг/л эффективность ингибирующего действия образцов реагента «Альтосан» составила: № 897 – 73,3-86,2%; № 898 – 74,5-87,8%. Показатели защитного действия образцов близки и значительных различий от содержания метанола в образце не обнаружено, что, по нашему мнению, возможно, т.к. содержание основного вещества в образцах одинаковое (21,0 %).

В присутствии кислорода защитное действие реагента значительно ниже (57,5 % при дозировке 20 мг/л).

Испытанные образцы реагента «Альтосан» проявили бактерицидную эффективность относительно планктонных и адгезированных клеток СВБ, выделенных из подтоварных вод Правдинского и Приразломного месторождений.

При испытаниях образцов реагента № 897, № 898 выявлено, что рост планктонных клеток обоих видов накопительных культур СВБ в стандартной питательной среде при концентрациях 200, 400 и 600 мг/л отсутствовал.

Минимальные дозировки, при которых наблюдалось полное подавление адгезированных клеток СВБ составили: для образца № 897 (10 % метанола) – 600 мг/л, для образца № 898 (20 % метанола) – 800 мг/л.

ВЫВОДЫ

1. Испытанные образцы реагента «Альтосан», содержащие 10 и 20 % метанола, обладают выраженным ингибирующим действием в отношении углеродистой стали в пластовых минерализованных бескислородных водах, содержащих растворённые углекислоту и сероводород. При дозировках 20-30 мг/л эффективность ингибирующего действия образцов реагента «Альтосан» составила: № 897 – 73,3-86,2%; № 898 – 74,5-87,8%. Показатели защитного действия образцов близки и их зависимости от содержания метанола в образце не обнаружено, что, по нашему мнению, возможно, т.к. содержание основного вещества в образцах одинаковое (21,0 %).

2. В присутствии кислорода защитное действие реагента «Альтосан» значительно ниже (57,5 % при дозировке 20 мг/л).

3. Эффективность защитного действия ингибиторов коррозии при постоянном применении в промысловых условиях, как показывает опыт, на 10-15 % выше по сравнению с результатами лабораторных испытаний. С учётом этого, можно

заклучить, что реагент, модифицированный добавкой метилового спирта в количестве 10-20 %, при постоянной дозировке может обеспечить снижение скорости коррозии трубной стали в бескислородных средах до 90 %.

4. Испытанные образцы реагента «Альтосан» проявили бактерицидную эффективность относительно планктонных и адгезированных клеток СББ, выделенных из подтоварных вод Правдинского и Приразломного месторождений.

При испытаниях образцов реагента, содержащих 10 и 20 % метанола и одинаковое количество основного вещества (21 %) выявлено следующее: рост планктонных клеток обоих видов накопительных культур СББ в стандартной питательной среде при концентрациях 200, 400 и 600 мг/л отсутствовал.

Минимальные дозировки, при которых наблюдалось полное подавление адгезированных клеток СББ составили: для образца № 897 (10 % метанола) – 600 мг/л, для образца № 898 (20 % метанола) – 800 мг/л.

5. Реагент «Альтосан» может быть рекомендован к опытно-промышленным испытаниям в качестве ингибитора для защиты внутренней поверхности водоводов пластовых вод и трубопроводов систем нефтесбора от микробиологической коррозии.

Для подавления планктонных форм СББ рекомендуется дозировать 200 мг/л не менее 24 часов, для подавления адгезированных форм – 600– 800 мг/л в зависимости от агрессивности сред, не менее 24 часов. Оптимальная периодичность бактерицидных обработок должна быть установлена в процессе промышленных испытаний.