



**ОБОРУДОВАНИЕ
НЕФТЕГАЗОДОБЫЧИ
И НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ –
КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА**

**EQUIPMENT OIL AND GAS
PRODUCTION AND OIL
AND GAS PROCESSING –
CORROSION AND PROTECTION**

doi: 10.31615/j.corros.prot.2021.100.2-1.

**Коррозия внутрискважинного оборудования
в сероводородсодержащих средах**

В.Э. Ткачева¹✉, А.Н. Маркин², Д.В. Кшнякин³, Д.И. Мальцев³, В.В. Носов¹

¹ООО «РН-БашНИПИнефть»,
РФ, 450103, г. Уфа, Сочинская, д. 12

²Филиал «Тюменский индустриальный университет»,
РФ, 628616, ХМАО-Югра, г. Нижневартовск, Западный промышленный узел, Панель 20, ул. Ленина,
2/П, стр. 9

³АО «Оренбургнефть»,
РФ, 461040, Оренбургская область, г. Бузулук, ул. Магистральная, д. 2

e-mail: Tkachevave@bnipti.rosneft.ru

Аннотация. Осложнения, связанные с коррозивностью среды, по данным АО «Оренбургнефть» ПАО «НК «Роснефть» на период 01.01.2021, входят в число преобладающих на объектах нефтегазодобычи и разделяют 1-е место с фактором солеотложения – 26 % осложнённого механизированного фонда скважин. Отказы внутрискважинного оборудования по причине коррозии составляют 20% от общего количества фиксированных отказов за 2020 год. По типу воздействия коррозионной среды на месторождения, эксплуатируемых в периметре НК «Роснефть» АО «Оренбургнефть», преобладающими являются сероводородная и смешанная коррозии вызываемые одновременно действием CO_2 и H_2S . В статье представлены расчетные данные по физико-химической характеристике водных растворов H_2S . Показаны существующие подходы к описанию механизмов сероводородной коррозии нефтепромыслового оборудования с примерами коррозионных разрушений насосно-компрессорных труб. Представлена динамическая матрица различных технологий противокоррозионной защиты и их применимости в сероводородсодержащих средах, используемая на месторождениях, эксплуатируемых ПАО НК «Роснефть» и наполняемая по результатам лабораторных и опытно-промысловых испытаний. Описаны критерии отнесения скважин к осложненному фонду на основе классификации факторов, осложняющих эксплуатацию и последующем определении категории скважины, используемой в локальных нормативных документах ПАО «НК «Роснефть».

Ключевые слова: сероводородная коррозия, локальная коррозия, сульфидное коррозионное растрескивание под напряжением, внутрискважинное оборудование, защита от коррозии, осложненный фонд скважин.

Для цитирования: Ткачева В.Э., Маркин А.Н., Кшнякин Д.В., Мальцев Д.И., Носов В.В. Коррозия внутрискважинного оборудования в сероводородсодержащих средах // Практика противокоррозионной защиты. – 2021. – Т. 26, № 2. – С. 7-26. doi: 10.31615/j.corros.prot.2021.100.2-1.

Статья получена: 25.04.2021, опубликована 01.06.2021.

**Corrosion of downhole equipment
in hydrogen sulfur-containing environments**

V.E. Tkacheva¹✉, A.N. Markin², D.V. Kshnyakin³, D.I. Mal'cev³, V.V. Nosov¹

¹LLC «RN-BashNIPIneft»
bld. 12, Sochinskaya str., Ufa, 450103, Russian Federation

²Industrial University of Tyumen, a branch in Nizhnevartovsk,
2/П, bld. 9, Panel 20, Lenin str., Khanty-Mansi Autonomous
territory – Yugra, Nizhnevartovsk, 628616, Russian Federation

³JSC «Orenburgneft»
2, st. Magistralnaya, Buzuluk, Orenburg region, 461040, Russian Federation

e-mail: Tkachevave@bnipti.rosneft.ru

Abstract. Complications associated with the corrosive environment, according to JSC Orenburgneft, NK Rosneft for the period 01.01.2021, are among the prevailing ones at oil and gas production facilities and share the 1st place with the scaling factor - 26% of the complicated mechanized well stock. Downhole equipment failures due to corrosion account for 20% of the total number of fixed failures in 2020. By the type of exposure to a corrosive environment at the fields operated within the perimeter of Rosneft, JSC Orenburgneft, hydrogen sulfide and mixed corrosion (caused by simultaneous action of CO_2 and H_2S) are predominant. The article presents the calculated data on the physicochemical characteristics of aqueous solutions of H_2S . The existing approaches for description of the mechanisms of hydrogen sulfide corrosion of oilfield equipment with examples of corrosive destruction at producing string are described. A dynamic matrix of the various protection technologies and their applicability in hydrogen sulfide-containing environments is presented, which is used in the fields operated by PJSC NK Rosneft and filled according to the results of laboratory and pilot field tests. The criteria of attribution of equipment to abnormal fund on basis of classification of factors complicated exploitation and following determination of equipment category being used in localized norms of NK Rosneft are described.

Keywords: H_2S corrosion, hydrogen sulfide corrosion, local corrosion, sulphide stress corrosion cracking (SSCC), downhole equipment, corrosion protection, complicated well stock.

For citation: Tkacheva, V. E., Markin, A. N., Kshnyakin, D. V., Mal'cev, D. I., Nosov, V. V. (2021) Corrosion of downhole equipment in hydrogen sulfur-containing environments. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 26 (2), 7-26. doi:10.31615/j.corros.prot.2021.100.2-1.

Received: April 25, 2021. Published: June 01, 2021.

Введение

Нефтепромысловая статистика и классификационные признаки осложненных фондов скважин

Коррозия относится к одному из десяти видов осложняющих факторов, среди которых выделяют следующие: солеотложение; эрозийная агрессивность; наличие в добываемой продукции механических примесей, асфальтосмолопарафиновых отложений, газогидратных отложений; осложнения, обусловленные добычей высоковязкой нефти, наличием водонефтяных эмульсий, высокими значениями температуры пласта и газового фактора и фактор коррозионной агрессивности добываемой продукции. Данная классификация и последующее разделение скважин на категории осложненных фондов (ОФ) применяется в локальных нормативных документах ПАО «НК «Роснефть».

При отнесении к ОФ скважины делят на две категории. Если на скважине произошёл отказ внутрискважинного оборудования (ВСО) по фактору «Коррозионная агрессивность» (независимо от наработки и типа оборудования) или при демонтаже или разборе ВСО обнаружен факт потери металла, связанный с коррозионной агрессивностью (не приведший к отказу), то скважина относится к первой категории.

Ко второй категории относят скважины, где установлено присутствие одного или более осложняющих факторов, и среда классифицирована как сильноагрессивная по следующим физико-химическим параметрам:

превышение значения скорости коррозии – 0,1 мм/год; превышение установленных концентраций коррозионно-агрессивных газов в газожидкостной смеси – свыше 50 мг/дм³ для сероводорода (H_2S) и диоксида углерода (CO_2) и свыше 1 мг/дм³ – для кислорода (O_2); при установлении биогенной природы H_2S с содержанием сульфатовосстанавливающих бактерий (СВБ) – более 10 клеток/см³. К осложняющему фактору относится также показатель pH и снижение его до значения ниже 5. К этой же категории относят скважины, где по результатам прогнозного моделирования с использованием физико-химических параметров попутно добываемых вод определена склонность к коррозивности среды. И последним возможным условием отнесения скважины к ОФ является условие, когда на объекте разработки (месторождение, пласт, ячейка разработки) эксплуатируется от 50% и более скважин первой категории со схожим способом эксплуатации.

Структура ОФ скважин на наиболее ярком примере в периметре компании «Роснефть» – АО «Оренбургнефть», эксплуатирующего сероводородсодержащие месторождения, представлена на рис. 1. Процент скважин, осложненных коррозивностью среды в общем осложненном фонде – 26% – позволяет определить актуальность рассматриваемой темы. По данным промысловой статистики, на 01.01.2021 количество отказов, связанных с коррозией ВСО, достигает 20% от общего числа отказов (рис. 1). Средняя наработка на

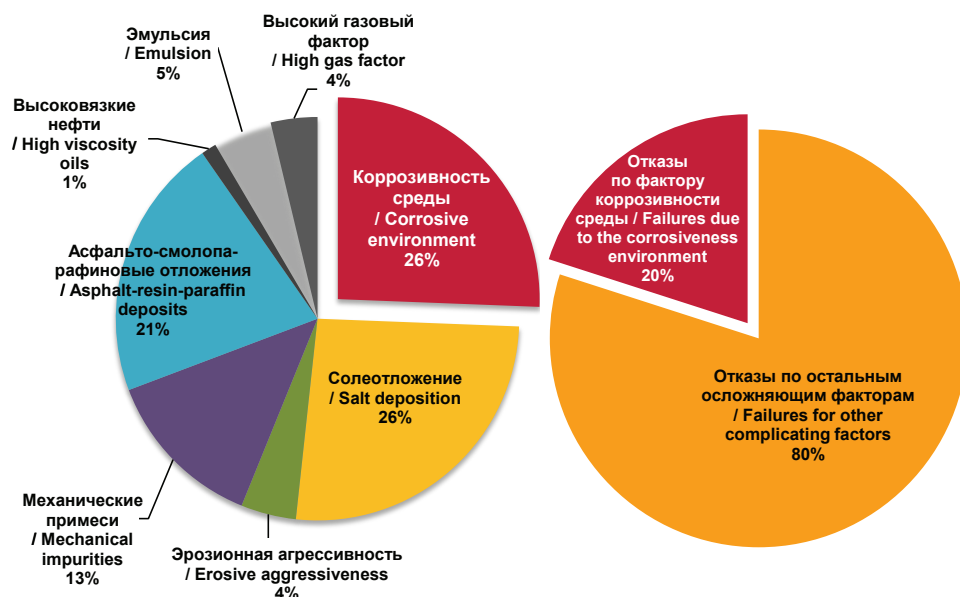


Рис. 1. Структура осложненного фонда скважин, эксплуатируемых в АО «Оренбургнефть» (слева) и доля отказов внутрискважинного оборудования по причине коррозивности среды (справа) на 01.01.2021

Fig. 1. The structure of complicated wells stock operated in Orenburgneft JSC (left) and the share of downhole equipment failures due to corrosive environment (right) for 01.01.2021

отказ ВСО составила 288 суток.

В нефтепромысловой практике по типу воздействия коррозивной среды различают два основных типа коррозии ВСО:

- углекислотная;
- сероводородная.

Классификации сероводородных сред приведены в табл. 1.

Месторождениями с сероводородсодержащими средами и установленным фактором коррозивности среды в АО «Оренбургнефть» являются: Родинское, Покровское, Пронькинское, Бобровское, Ольховское, Бахтияровское, Казыгашевское, Герасимовское, Долговское, Ишуевское, Сорочинско-Никольское, Моргуновское, Новодолговское, Севастьяновское, Тананыкское, Южно-Спиридоновское, Ананьевское, Воробьевское, Рябиновое, Твердиловское, Докучаевское, Западно-Долговское, Красногвардейское, Курманаевское, Новомедведкинское, Пешковское, Погромненское, Речное, Светинское, Скворцовское, Спиридоновское, Устьевое, Шулаевское, Боголюбовское, Восточно-Толкаевское, Горное, Западно-Куштакское, Западно-Петропавловское, Кодяковское, Красное, Вахитовское, Токское, Загорское, Восточно-Волостновское, Восточно-Капитоновское, Южно-Волостновское, Гусахинское,

Киндельское, Лебяжинское, Лесное, Соловьевское, Таращанское.

Физико-химическая характеристика водных растворов H_2S

Сероводород (H_2S) является естественным реликтовым компонентом нефти и попутных газов ряда нефтяных месторождений как в России, так и за рубежом. Кроме реликтовой природы, H_2S может иметь биогенное происхождение за счёт продуцирования анаэробными микроорганизмами. Стоит отметить, что из ~ 33 тыс. газосодержащих месторождений мира только ~ 400 содержат H_2S в количестве менее 2%. На большинстве месторождений концентрация H_2S в газе составляет от 0,1 до 2...3%, однако есть месторождения (например, Астраханское газоконденсатное месторождение), где концентрация H_2S составляет более 24% [1].

H_2S при растворении в воде образует слабую кислоту, диссоциирующую по двум ступеням:

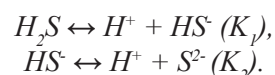


Таблица 1. Классификации сред, содержащих сероводород

Table 1. Classifications of environments containing H_2S

Среды / Environments	Источники информации / Information sources	
	ВСН 51-3, ВСН 51-2.38 / VSN 51-3, VSN 51-2.38	NACE MR 0175
Газ	С низким содержанием H_2S $0,0003 \leq P(H_2S) < 0,01$ (МПа)	$P(H_2S) > 0,00035$ (МПа) $P_{общ} > 0,448$ (МПа)
	Со средним содержанием H_2S $0,01 < P(H_2S) < 1$ (МПа)	
	С высоким содержанием H_2S $P(H_2S) > 1$ МПа	
Жидкость	Жидкости, находящиеся в равновесии с газом, содержащим сероводород при указанных выше парциальных давлениях	Сырая нефть или двух - или трехфазная система нефть – газ – вода. Газовый фактор больше $890 \text{ м}^3/\text{м}^3$. Парциальное давление H_2S в газовой фазе более 0,07 МПа. Рабочее давление в поверхностном оборудовании более 1,8 МПа. Газовая фаза содержит более 15% H_2S
	Жидкости, содержащие сероводород в концентрации, соответствующей его растворимости при указанных выше парциальных давлениях	

Константы диссоциации при 25°C $K_1 = 1,0 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 1,3 \cdot 10^{-12}$ [3].

Соотношение между концентрациями H_2S , HS^- и S^{2-} в зависимости от pH раствора при 25°C приведено на рис. 2, где показано долевое соотношение между недиссоциированной кислотой и ее ионами, а не значения концентраций H_2S , HS^- и S^{2-} при заданном pH .

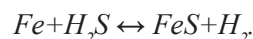
Из данных рис. 2 видно, что в кислых растворах ($pH < 5$) доля H_2S стремится к 1, в щелочных ($pH > 10$) недиссоциированный H_2S отсутствует, и по мере увеличения pH возрастает доля S^{2-} .

При растворении H_2S в воде pH смещается в кислотную область. На рис. 3 приведена кривая изменения pH минерализованной воды от $P(H_2S)$. Присутствие в водной фазе других ионов, особенно HCO_3^- , оказывает значительное влияние на зависимость pH от $P(H_2S)$.

Когда вода находится под давлением газовой фазы, содержащей H_2S , количество растворенного H_2S определяется величиной $P(H_2S)$ и температурой, а pH зависит еще и от химического состава воды. Если общее давление в такой системе увеличится или уменьшится, то, соответственно, изменится и $P(H_2S)$, в результате изменятся концентрация растворенного H_2S и pH воды: они будут

отвечать новому значению $P(H_2S)$.

Принято считать, что H_2S в водной среде взаимодействует с железом по реакции:



В нефтепромысловых системах обнаруживают несколько форм сульфида железа, наиболее часто встречающимися из которых являются: макинавит, пирротин ($Fe_{1-x}S$), FeS с кубической решеткой и пирит (FeS_2). В дополнение к указанным выше полиморфным формам сульфида железа, в [4] описаны троилит (FeS), смитит ($Fe_{3+x}S_4$), грейгит (Fe_3S_4) и марказит (FeS_2), которые также могут присутствовать в нефтепромысловых системах [5]. Кристаллические структуры полиморфных форм сульфида железа приведены в табл. 2 (по [6], дополненная).

Формирование, свойства и взаимный переход [7, 8] полиморфных форм сульфида железа определяются многими факторами: $P(H_2S)$, температурой, значением pH раствора, концентрацией угольной кислоты (CO_2), присутствием других солей, гидродинамическими условиями и временем.

Наиболее нестабильной формой является макинавит, который формируется за короткое время после контакта стали с раствором H_2S

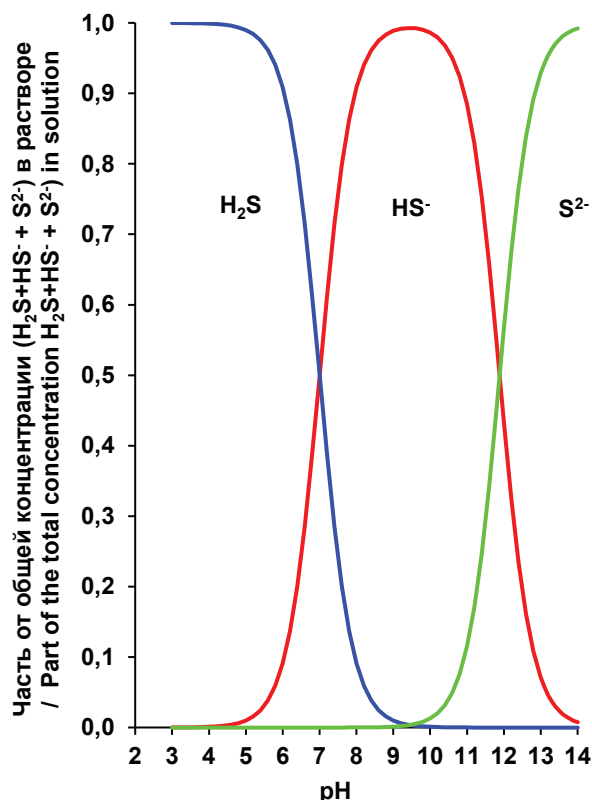


Рис. 2. Долевое соотношение между концентрациями недиссоциированной H_2S и ионами HS^- и S^{2-} в зависимости от pH . Дистиллированная вода, 25 °С. Расчетная зависимость

Fig. 2. Fractional ratio between the concentrations of undissociated H_2S and HS^- and S^{2-} ions depending on pH . Distilled water, 25 °С. Calculated dependence

и в дальнейшем может превращаться в более стабильную полиморфную форму. Самой стабильной формой сульфида железа является пирит.

В отложениях из электродегидратора морской платформы «Пильтун-Астохская А» (проект «Сахалин – 2») в 2014 г. был обнаружен макинавит, концентрация которого в отложениях составляла 0,5% масс. (рис. 4).

Часто отложения сульфида железа в нефтепромысловых системах являются рентгеноаморфными и определить их кристаллическую структуру невозможно. Так, в отложениях из сепаратора той же платформы (2017 г.) концентрация сульфида железа составила 13,2 % масс., однако методом рентгенофазового анализа он идентифицирован не был из-за его рентгеноаморфности.

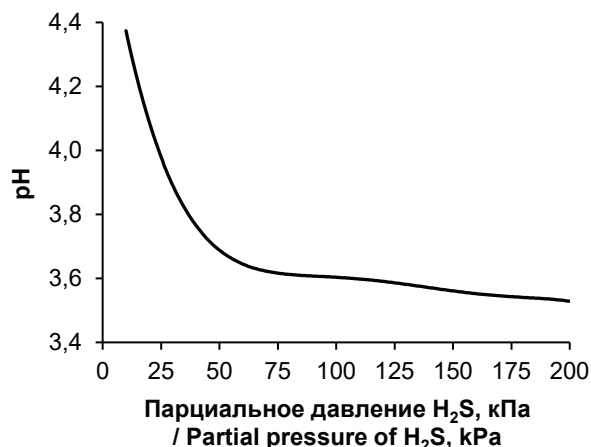


Рис. 3. Зависимость pH минерализованной воды от парциального давления H_2S . Химический состав попутно добываемой воды, г/л: $NaCl$ – 33,00; $CaCl_2$ – 0,55; $MgCl_2$ – 0,24; $NaHCO_3$ – 0,002. Температура 25 °С. Расчетная зависимость

Fig. 3. Dependence of the pH of saltwater on the partial pressure of H_2S . Chemical composition of water by the way get, g/l: $NaCl$ – 33,00; $CaCl_2$ – 0,55; $MgCl_2$ – 0,24; $NaHCO_3$ – 0,002. Temperature is 25 °С. Calculated dependence

Методы измерения концентрации H_2S в воде [46]

Концентрация растворенного в воде H_2S зависит от $P(H_2S)$, поэтому анализ желательно проводить непосредственно после отбора пробы, так как за время хранения или транспортировки пробы в лабораторию H_2S выделится из воды и полученные результаты будут занижены.

По ГОСТ 26449.3 – 85 [9] растворенный сероводород (сульфид-ионы) измеряют титриметрическим методом. Сущность метода: сульфид-ионы осаждают в виде сульфида кадмия и окисляют йодом; избыток йода титруют раствором серноватистокислого натрия. Метод применяют при измерении концентрации сероводорода от 2 мг/дм³, нижний предел обнаружения составляет 0,8 мг/дм³.

По ASTM D 4658 – 09 [10] концентрацию сульфид-иона измеряют с помощью ион-селективного электрода. Метод ASTM D 4658 – 09 протестирован на воде, используемой для приготовления реактивов. Применимость его для анализа воды нефтяных промыслов не подтверждена.

Таблица 2. Кристаллические структуры полиморфных форм сульфида железа

Table 2. Crystal structures of polymorphic forms for iron sulfide

Название полиморфной формы / Polymorphic form name	Формула / Formula	Кристаллическая структура / Crystal structure	Произведение растворимости / Ion product
Макинавит	FeS	Тетрагональная	$6,3 \times 10^{-18}$ [2] $5,0 \times 10^{-18}$ [3]
Кубический FeS	FeS	Кубическая	
Троилит	FeS	Гексагональная	
Пирротин	$Fe_{1-x}S$ ($x = 0...0,17$)	Гексагональная, моноклинная	—
Смитит	$Fe_{3+x}S_4$	Гексагональная	—
Грейгит	Fe_3S_4	Кубическая	—
Кансит	Fe_9S_8	—	—
Пирит	FeS_2	Кубическая	$6,3 \times 10^{-31}$ [3]
Марказит	FeS_2	Ромбическая	

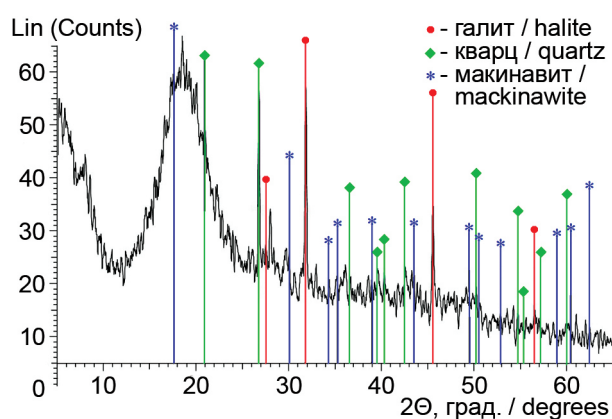


Рис. 4. Дифрактограмма осадка из электродегидрататора морской платформы «Пильтун-Астохская А» (проект «Сахалин – 2»), 2014 г.

Fig. 4. Diffraction pattern of sediment from the electric dehydrator of Piltun-Astokhskaaya A offshore platform (Sakhalin-2 project), 2014.

Механизмы H_2S -коррозии нефтепромыслового оборудования

Процесс коррозии стали в бескислородной минерализованной водной среде, содержащей растворенный H_2S , по механизму протекания является электрохимическим.

В 1966 г. А.А. Гоник писал: «Несмотря на имеющийся опыт эксплуатации нефтяного оборудования в условиях агрессивной среды, вопросы сероводородной коррозии и борьбы с ней еще не нашли удовлетворительного решения и нуждаются в дальней-

шем изучении. Это объясняется сложностью коррозионных явлений, происходящих в среде, содержащей сероводород...» [12]. В 60-х годах прошлого века механизм сероводородной коррозии углеродистой стали объясняли следующим образом: при адсорбции ионов HS^- , на поверхности стали происходит смещение потенциала в отрицательную сторону и, как результат, уменьшение перенапряжения выделения водорода и ускорение катодного процесса. Увеличение скорости анодной реакции объясняли каталитическим действием адсорбированных HS^- ионов на процесс ионизации железа [12].

Уже в ранних работах, посвященных H_2S -коррозии нефтепромыслового оборудования, отмечали, что при адсорбции HS^- ионов из кислых растворов на поверхности стали «образуется прочно связанный с железом нефазовый хемосорбированный слой, что ведет к уменьшению прочности связи атомов железа между собой и способствует их более легкому переходу в раствор» [12].

Стимулирующее действие сульфида железа на коррозию стали было обнаружено еще в 1914 г. Было установлено, что сульфид железа благороднее железа, и при их контакте образуется гальванопара, в которой железо (сталь) является анодом. На практике, при эксплуатации нефтегазопромыслового оборудования в сероводородсодержащих средах, обнаружи-

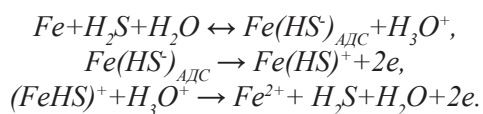
¹В 50-е годы XX века было высказано предположение о том, что при анодном растворении железа в присутствии H_2S образуются ионы $FeSH^+$ [13]

вали, что под слоем сульфида железа на поверхности стали возникают глубокие язвы [12]. На рис. 5 представлен пример внутренней локальной коррозии насосно-компрессорной трубы (НКТ) под сульфидными отложениями после эксплуатации в сероводородсодержащей среде при $P(H_2S)=13200$ Па и $P(CO_2)=12159$ Па (расчеты на основе значения буферного давления в системе).

В [14] указано, что при низких, до 2 мг/дм³, концентрациях сероводорода сульфидная пленка состоит преимущественно из троилита FeS и пирита FeS_2 с размерами кристаллов до 20 нм. При концентрациях сероводорода до 20 мг/дм³ появляется некоторое количество кансита Fe_9S_8 , а при концентрациях сероводорода выше 20 мг/дм³ кансит преобладает (размеры кристаллов – до 75 нм). Кансит обладает несовершенной кристаллической решеткой, поэтому не препятствует диффузии ионов железа и не обладает защитным действием. Откладываясь на поверхности металла в виде осадка черного цвета с выраженным характерным запахом, сульфиды железа образуют с металлом гальваническую пару, в которой играют роль катода. Разность потенциалов в этой гальванической паре достигает 0,2...0,4 В. Это способствует образованию глубоких язвенных повреждений. Коррозионный расход (КР) углеродистой стали интенсивно возрастает с ростом концентрации сероводорода от 0 до 150 мг/дм³, после чего снижается [14]. По данным [14] при наличии в среде только H_2S скорость локальной коррозии составляет 1,0...1,5 мм/год.

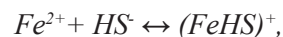
Современное представление о механизмах H_2S -коррозии углеродистых сталей сформировано в 60-х – 70-х годах прошлого века, исследования двух последних десятилетий [6-8, 16] уточняют частности схемы, предложенной ранее.

В [17] (1970 г.) предложена следующая схема усиления растворения железа H_2S :



Промежуточный комплекс $(FeHS)^+$ разлагается с выделением H_2S , а хемосорбиру-

ванный $Fe(HS)_{АДС}$ является катализатором, способствующим ионизации атомов железа. Данные, подтверждающие существование $(FeHS)^+$, приведены в [18], а в [19] авторы рассчитали константу равновесия реакции:



которая составляет $5,18 \cdot 10^5$ ($t = 25^\circ C$).

Другие модели растворения железа в присутствии H_2S с участием промежуточного комплекса $(FeHS)^+$ предложены в [20].

Различные механизмы участия H_2S в катодной и анодной реакциях рассмотрены в [8, 16, 19]. Со ссылками на литературные данные [6, 8, 17, 20] отмечено, что характерной чертой H_2S -коррозии углеродистых сталей является локальная коррозия (в виде питтингов). Решающую роль в локализации H_2S -коррозии по [6, 19] и многим работам других авторов играет образование на поверхности стали пористого слоя сульфида железа².

Механизм локализации H_2S -коррозии по [19] следующий. Слой сульфида железа играет роль пористой перегородки, исключая перемешивание и замедляющей перенос веществ диффузией. Катодная реакция протекает преимущественно с участием катионов H^+ , концентрация которых в ограниченном объеме «очага» коррозии убывает во времени быстрее, чем на поверхности, и pH возрастает. При повышении pH возрастает скорость реакции ионизации железа (положительный порядок реакции по анионам OH^-) [21]. Устанавливаются градиенты концентрации катионов H^+ и Fe^{2+} , молекул H_2S и анионов HS^- . Катионы Fe^{2+} выносятся из ямки анионы S^{2-} в виде $(FeHS)^+$. Встречная диффузия H_2S и HS^- со стороны раствора и Fe^{2+} и $(FeHS)^+$ с другой стороны определяют пространственное положение и толщину зоны образования сульфида железа. Концентрация анионов S^{2-} в приэлектродном слое за счет выноса их катионами Fe^{2+} поддерживается ниже произведения растворимости сульфида железа, что исключает его выпадение на анодной поверхности язвы и торможение анодного процесса (рис. 6).

²В исследовательских работах не всегда указывают, какую именно полиморфную форму сульфида железа изучали. В ряде случаев исследуют несколько полиморфных форм (см., например, [6], где исследовали гальванический ток, возникающий между отложившимися на стали пирритом и пиритом)

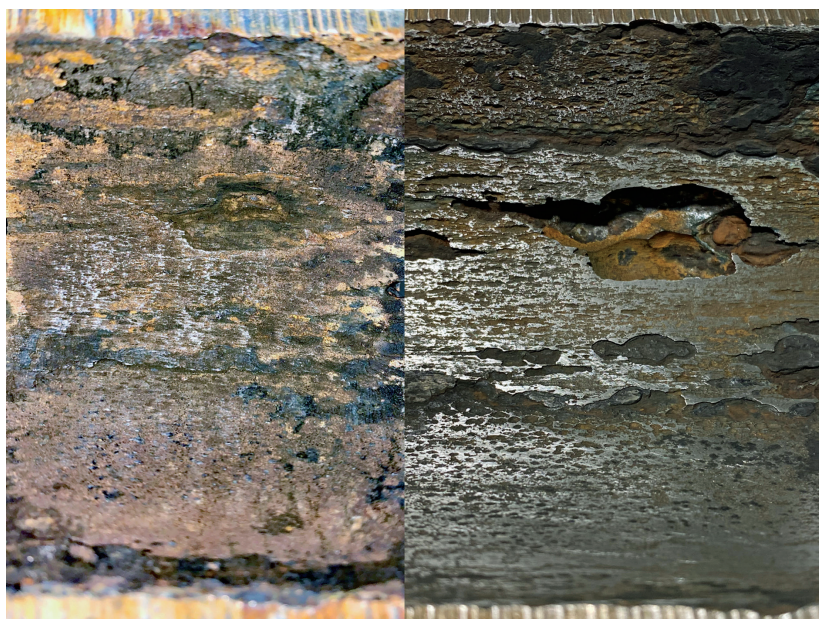


Рис. 5. Локальная (язвенная) коррозия внутренней поверхности насосно-компрессорной трубы 73,02 x 5,51 NQ под отложениями сульфида железа. Противокоррозионная защита НКТ отсутствует (без ингибирования и покрытия). Коррозионный расход³ > 0,1 мм/год; скорость локальной коррозии 6,7 мм/год. Дебит жидкости 19 м³/сут., обводненность 55%. Пронькинское месторождение, 2020 г.

Fig. 5. Local (pitting) corrosion of the inner surface of the tubing 73 × 5,51 NQ under deposits of iron sulfide. There is no anticorrosive protection for tubing (without inhibition and coating). Corrosion rate > 0,1 mm/year; local corrosion rate is 6,7 mm/year. Liquid flow rate is 19 m³/day, water cut 55%. Pron'kinskoye field, 2020.

Физико-химический состав и параметры транспортируемой воды (к рис. 5) / Physicochemical composition and parameters of transported water (to Fig. 5)		
Показатель / Index	Значение / Value	Единицы Измерения / Units
Ca^{2+}	8864,0	мг/дм ³
Mg^{2+}	1940,7	
$K^{+} + Na^{+}$	2662,6	
Cl^{-}	115095,0	
HCO_3^{-}	141,9	
SO_4^{2-}	746,1	
Fe^{2+}	0,29	
CO_2	21,0	
H_2S	52,0	
Минерализация	190690	
КВЧ	148	°C
pH	6,9	
Температура	46,8	

³Коррозионный расход – отнесенная к площади коррозионного контакта производная массы металла, перешедшей в соединения, по времени (обычно г/(м²×ч). КР – русский аналог английского термина Corrosion rate, введен В.М. Новаковским [15]. КР определен по общему уменьшению толщины стенки НКТ

Сульфидное коррозионное растрескивание под напряжением (СКРН)

Еще до 1950 г. нефтяники США столкнулись с новой проблемой: в скважинах с высоким давлением, содержащих в добываемой продукции H_2S и (или) CO_2 , происходило быстрое разрушение НКТ и обсадных колонн из-за коррозионного растрескивания под напряжением [22].

Коррозионное растрескивание под напряжением – это хрупкое разрушение металлов в результате одновременного воздействия коррозивной среды и растягивающих (остаточных и приложенных извне) напряжений [22-24]. Оно возникает при накоплении водорода в металле, что приводит к снижению его прочности – статическая водородная усталость (водородное охрупчивание).

При коррозионном растрескивании разрушение металла происходит из-за возникновения и развития трещин, которые вызваны высоким парциальным давлением водорода, диффундировавшего в металл и скопившегося внутри малых областей⁴, и действием растягивающих напряжений (рис. 7). Возникающие трещины могут быть транскристаллитными, межкристаллитными и смешанными [24].

По [24] коррозионному растрескиванию под напряжением в большей или меньшей степени подвержены все металлы и сплавы – это один из наиболее опасных видов коррозионного разрушения в нефтяной и газовой промышленности (рис. 8). Коррозионное растрескивание под напряжением может происходить в растворах, содержащих H_2S , CO_2 , аммиак, нитраты, хлориды, кислоты, щелочи и др. [24].

По ГОСТ Р 53679–2009 [26] в нефтяной и газовой промышленности выделяют следующие виды коррозионного растрескивания, вызываемого воздействием сред, содержащих H_2S .

Водородное растрескивание (hydrogen-induced cracking – HIC): плоское растрескивание углеродистых и низколегированных сталей, вызванное диффузией атомарного водорода с образованием молекулярного водорода в ловушках. Растрескивание вызывается ростом давления водорода в ло-

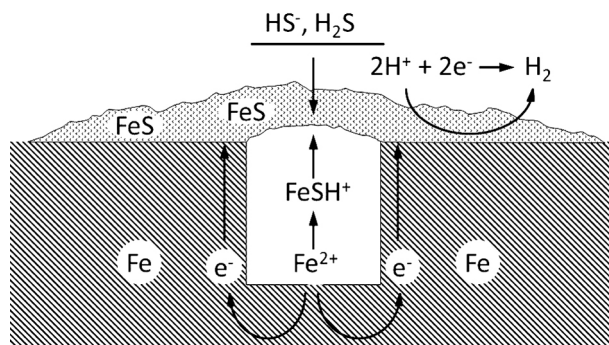


Рис. 6. Модель функционирования язвы на железе в обескислороженных сероводородсодержащих средах [19]

Fig. 6. Functioning model of an ulcer on iron in deoxygenated hydrogen sulfide-containing environments [19]

вушках. Для возникновения водородного растрескивания приложения внешнего напряжения не требуется.

Водородное растрескивание, ориентированное по напряжению (stress oriented hydrogen induced cracking – SOHIC) – образование ступенчатых мелких трещин, расположенных примерно перпендикулярно к направлению основных напряжений, приводящих к образованию сетки с ранее существовавшими водородными трещинами. Этот вид растрескивания может рассматриваться как коррозионное растрескивание под напряжением, вызванное сочетанием внешнего напряжения и местной деформации вокруг водородных трещин.

Коррозионное растрескивание под напряжением (stress corrosion cracking – SCC) – растрескивание металла под влиянием анодных процессов локализованной коррозии и растягивающих напряжений (остаточных и внешних) в присутствии воды и сероводорода.

Растрескивание мягкой зоны (soft zone cracking – SZC) – форма сероводородного растрескивания под напряжением, возникающего при наличии в стали местной мягкой зоны с низким пределом текучести. При рабочих нагрузках мягкие зоны могут деформироваться и накапливать пластические деформации, что повышает склонность к сероводородному растрескиванию под на-

⁴Парциальный молярный объем водорода в твердом растворе α -Fe равен ~ 2 см³/моль, это означает, что наводороживание эквивалентно сжатию газа до ~ 1000 МПа [25]

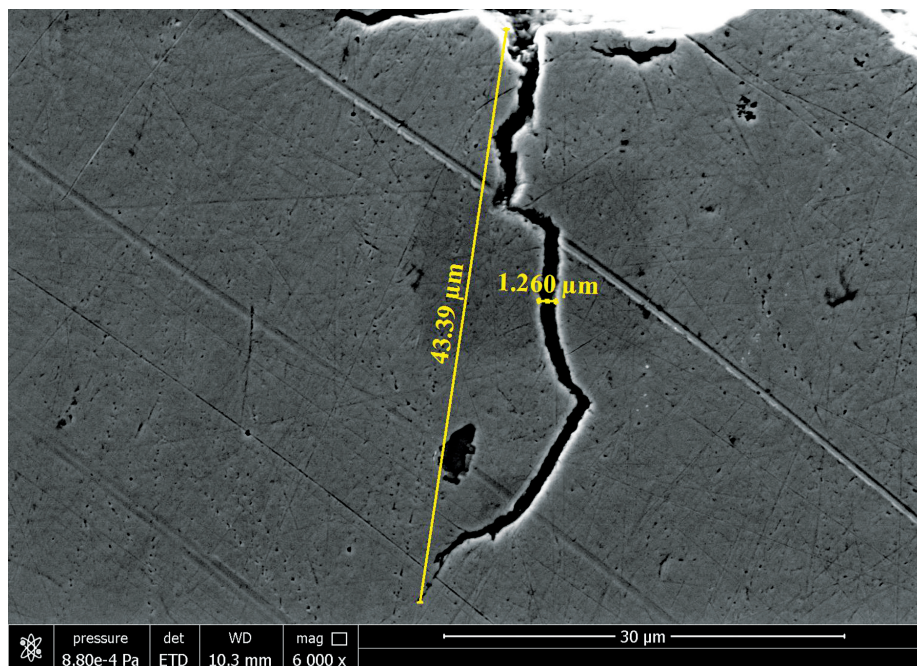


Рис. 7. Вторичная трещина в металле муфты 60 - К насосно-компрессорной трубы 73 × 5,3 - К при коррозионном растрескивании. Дебит жидкости 31 м³/сут., обводненность 45%.
Покровское месторождение, 2020 г. (увеличение x6000).

Fig. 7. Secondary crack in the metal of a coupling, strength group K, tubing 73 × 5,3 - K, during stress corrosion cracking. Liquid flow rate 31 m³/day, water cut 45%.
Pokrovskoe field, 2020 (magnification x6000)

Физико-химический состав и параметры транспортируемой воды (к рис. 7) / Physicochemical composition and parameters of transported water (to Fig. 7)		
Показатель / Index	Значение / Value	Единицы Измерения / Units
Ca^{2+}	2669,2	мг/дм³
Mg^{2+}	1295,7	
$K^{+} + Na^{+}$	73349,5	
Cl^{-}	115588,0	
HCO_3^{-}	171,6	
SO_4^{2-}	1564,5	
Fe^{2+}	0,24	
CO_2	142,9	
H_2S	183,0	
Минерализация	19464,0	
КВЧ	132	
pH	7,2	
Температура	Не измерялась	
		°C

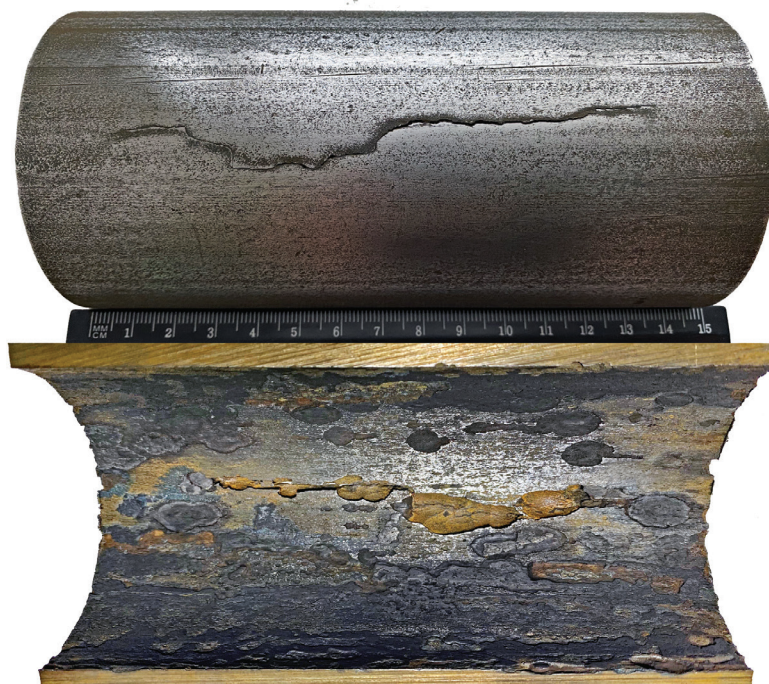


Рис. 8. Общий вид наружной и внутренней поверхностей насосно-компрессорной трубы 73 × 5,51 - NQ в области очага коррозионного отказа по механизму СКРН⁵. Длина продольного сквозного коррозионного излома составляет 105,23 мм с максимальным раскрытием 1,5 мм. Пронькинское месторождение, 2020 г.

Fig. 8. General view the outer and inner surfaces of tubing 73 × 5,51 - NQ in the area of corrosion failure center by the SSCC mechanism. The length of longitudinal through corrosion fracture is 105,23 mm with a maximum opening of 1,5 mm. Pron'kinskoye field, 2020.

пряжением материала, обычно стойкого к этому виду разрушения. Такие мягкие зоны, как правило, связаны со сварными швами в углеродистых сталях.

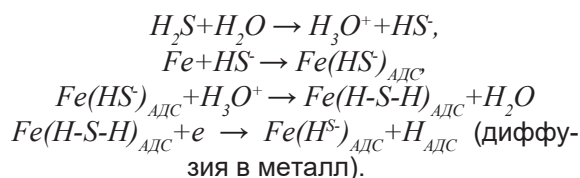
Сероводородное растрескивание под напряжением (sulfide stress cracking – SSC) – растрескивание металла под влиянием коррозии и растягивающих напряжений (остаточных и/или внешних) в присутствии воды и сероводорода.

Ступенчатое растрескивание (stepwise cracking – SWZ) – растрескивание, при котором водородные трещины в соседних плоскостях структуры стали соединяются. Термин описывает внешний вид трещин. Соединение водородных трещин с образованием ступенчатого растрескивания зависит от уровня местных деформаций между соседними трещинами и хрупкости матрицы, вызванной растворенным водородом.

При H_2S -коррозии стали водород, вызывающий коррозионное растрескивание, вы-

деляется в результате протекания катодной реакции. Предложены и описаны различные механизмы выделения водорода при протекании катодной реакции, например [8, 15, 18].

По [27] (1980 г.) поверхностное соединение $Fe(HS)_{АДС}$, участвующее в анодной реакции (10) и (11), приводит к образованию катализатора $Fe(H-S-H)_{АДС}$, протоны которого соединяются в молекулы водорода и диффундируют в металл:



Автор [19] отмечает, что, в зависимости от формы существования H_2S в водной среде (рис. 2), при разных pH реализуются различные механизмы протекания катодной

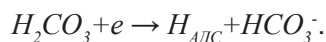
⁵Физико-химический состав и параметры транспортируемой воды соответствуют данным табл. к рис. 5.

реакции с генерированием водорода.

В API 571 – 2020 [28] также отмечено, что СКРН является одной из форм водородного охрупчивания металла, возникающего в результате адсорбции атомарного водорода на металлической поверхности и дальнейшей диффузии его в металл. Водород появляется при протекании коррозионного процесса.

Факторы, влияющие на возникновение и интенсивность СКРН (по [28]): наличие водной фазы, содержащей H_2S ; концентрация H_2S в воде⁶, pH среды; химический состав водной фазы; температура; микроструктура стали; твердость стали; величина растягивающих напряжений. Все они были отмечены уже в первых работах, посвященных СКРН.

Необходимо отметить, что в нефтяной и газовой промышленности водород выделяется не только в результате H_2S -коррозии нефтепромыслового оборудования, но и в результате протекания катодной реакции при углекислотной коррозии стали [29–32]:



Однако по РД 39–0147103–362–86 [33] среды, по степени их коррозионного воздействия («агрессивности»⁷) на нефтепромысловое оборудование, отнесены к «сильноагрессивным» если $P(H_2S) > 0,01$ МПа, тогда как $P(CO_2)$ должно быть $> 0,05$ МПа для того, чтобы среда была отнесена к «сильноагрессивной».

Очевидно, механизм наводороживания стали в присутствии H_2S существенно отличается от наводороживания стали в присутствии CO_2 .

В [14, 34, 35] показано, что одновременное присутствие H_2S и CO_2 усиливает коррозию стали. В [36] отмечено, что в среде, содержащей H_2S и CO_2 , на стали 15Х5МФБЧ образуются продукты коррозии слоистого строения – внутри обогащенных хромом продуктов коррозии присутствуют прослойки сульфида железа, что делает слой рыхлым и снижает его защитные свойства. Авторы [36] отмечают, что «наличие в среде сероводорода приводит к смене механизма коррозии от равномерного к язвенному», в то время как в среде, содержащей только

CO_2 , на границе раздела «металл – продукты коррозии» образуется пассивирующая пленка из оксидов хрома и железа, препятствующая контакту металла с коррозионной средой.

Одновременное присутствие H_2S и CO_2 в добываемой продукции характерно для большинства месторождений, где в нефти (газе, конденсате) содержится H_2S . Например, в добывающих скважинах Астраханского газоконденсатного месторождения $P(H_2S) = 11,07$ МПа, $P(CO_2) = 5,74$ МПа (при пластовом давлении 41,00 МПа), отношение $P(H_2S)$ к $P(CO_2) \sim 2$ [35].

В среде, содержащей H_2S , даже следовые концентрации кислорода (менее 0,1 мг/дм³) инициируют катодную реакцию, в результате чего интенсивность коррозионных процессов возрастает [37, 38]. По некоторым данным, одновременное присутствие в среде H_2S и кислорода увеличивает скорость локальной коррозии до 6,0... 8,0 мм/год [14].

Биогенный сероводород

Бактериальное заражение продуктивных пластов микроорганизмами *Desulfovibrio Desulfuricans*, более известными как сульфатвосстанавливающие бактерии, и сульфатвосстанавливающими археями (СВА)⁸ характерно для нефтяных месторождений в средней и поздней стадиях разработки.

СВБ и СВА попадают в пласты с водой поверхностных водоемов, используемой для поддержания пластового давления (ППД), при шельфовой добыче – с морской водой. В пластах, при определенных условиях, СВБ и СВА восстанавливают свою активность и начинают продуцировать биогенный H_2S , восстанавливая его из SO_4^{2-} , в результате H_2S появляется в продукции добывающих скважин – в нефти, газе и воде.

Основными питательными веществами для СВБ и СВА являются SO_4^{2-} и углерод. Необходимым условием для жизнедеятельности СВБ и СВА является наличие SO_4^{2-} в пластовой воде или воде, используемой для поддержания пластового давления (считается, что продуцирование биогенного H_2S возможно, если концентрация $SO_4^{2-} > 15$ мг/дм³). Источник углерода для СВБ и СВА – углеводороды продуктивных пла-

⁶На наш взгляд более обосновано рассматривать не концентрацию H_2S в воде, а $P(H_2S)$

⁸Терминология РД 39–0147103–362–86

⁷Археи – одноклеточные микроорганизмы не имеющие ядра и каких-либо мембранных органелл

стов, дополнительными источниками углерода являются низшие жирные кислоты (в основном уксусная), растворенные в воде и углеводородах, а также ароматические углеводороды, растворенные в воде – бензол, толуол, этилбензол и ксилол.

СВБ и СВА могут развиваться и продуцировать H_2S в бескислородной среде только тогда, когда температура, pH среды, давление, минерализация воды и ее химический состав являются подходящими для их жизнедеятельности.

Появление биогенного H_2S в добываемой продукции и вызываемые им осложнения характерны для шельфовой добычи, так как используемая для ППД морская вода содержит SO_4^{2-} в концентрации ~ 2700 мг/дм³.

Однако бактериальное заражение пластов СВБ и СВА и продуцирование ими H_2S может происходить на всех месторождениях, где для этого создаются благоприятные условия. На рис. 9 приведены данные по концентрации H_2S в попутном нефтяном газе Самотлорского месторождения. Концентрация H_2S в попутнодобываемой воде Самотлорского месторождения в 1988 г. составляла 1,3...1,6 мг/дм³ [39].

Изначально H_2S в газе и воде Самотлорского месторождения отсутствовал [40], а концентрация SO_4^{2-} в пластовой воде не превышала 5 мг/дм³ [40]. Поскольку для ППД использовали воду поверхностных во-

доемов с концентрацией $SO_4^{2-} > 15$ мг/дм³ [41], очевидно, что H_2S имеет биогенное происхождение.

Для того, чтобы избежать бактериального заражения продуктивных пластов, ОСТ 39–225–88 [42] устанавливает, что «присутствие СВБ в воде, предназначенной для закачки в пласты, нефть, газ и вода которых не содержат сероводород не допускается».

Существуют компьютерные программы, моделирующие бактериальное заражение пластов микроорганизмами и прогнозирующие количество продуцируемого ими H_2S – «SourSim@RL», «COPRISM» [43–45].

Наличие СВБ и СВА в водной фазе месторождений, при определенных условиях, способствует интенсификации коррозионных процессов и вызывает так называемую микробиологическую коррозию. СВБ и СВА существуют как в планктонных (свободно плавающих), так и в адгезированных (прикрепленных к стенкам оборудования и образующих колонии) формах. Под слоем адгезированных СВБ и СВА протекает продуцирование H_2S , который взаимодействует с металлом оборудования с образованием сульфида железа, в результате развивается локальная коррозия. Поэтому адгезированные формы СВБ и СВА являются более опасными в коррозионном отношении, чем планктонные. Наиболее подвержены бактериальному заражению СВБ и СВА обсадные колонны скважин, концевые участки трубопроводов систем сбора нефти, донная часть резервуаров, трубопроводы систем ППД. Коррозионные разрушения, вызванные СВБ и СВА, часто носят характер больших по площади неглубоких язв, зачастую почти правильной концентрической формы [14], рис. 10.

Методики измерения концентрации низших жирных кислот и СВБ в воде приведены в [46].

Технологии защиты от сероводородной коррозии

Динамическая матрица применимости различных технологий защиты, применяемых в Компании НК «Роснефть» и разработанных ООО «РН-Центр экспертной поддержки и технического развития» (г. Тюмень), представлена в табл. 3. Решение о выборе

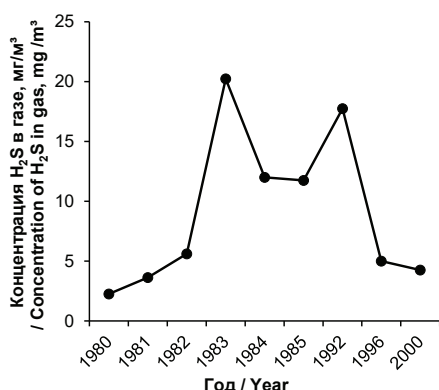


Рис. 9. Концентрация H_2S в попутном нефтяном газе Самотлорского месторождения (по данным [39], усреднено)

Fig. 9. The H_2S concentration in the associated gas from the Samotlor field (according to [39], averaged)

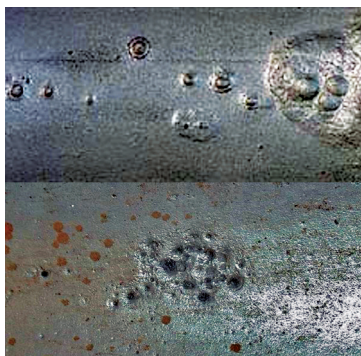


Рис. 10. Микробиологическая коррозия насосно-компрессорной трубы (сверху) и трубопровода системы ППД (снизу) под слоем адгезированных СРБ

Fig. 10. Microbiological corrosion of the tubing (above) and the pipeline of the pressure maintenance system (below) under the layer of adhered sulphate reducing bacteria

Таблица 3. Динамическая матрица применимости методов и технологий защиты от H_2S -коррозии и смешанной коррозии

Table 3. Dynamic matrix of adaptability for methods and protection technologies for H_2S and mixed corrosion

Метод защиты / Protection method	Оборудование / Downhole equipment	Технологии защиты / Protection technologies	H_2S -коррозия / H_2S corrosion	Смешанная коррозия = $CO_2 + H_2S$ / Mixed corrosion = $CO_2 + H_2S$
1	2	3	4	5
Снижение коррозионности среды при применении химических реагентов - ингибиторов коррозии	НКТ, УЭЦН	Постоянное дозирование: - в различных растворителях (водных, водно-метанольных и др.) в затруб скважины через СУДР	Да	Да
		- в товарной форме в затруб скважины через СУД	Да	Да
		- в товарной форме в затруб скважины	Да	Да
	НКТ, УЭЦН	Периодическое дозирование в затруб скважины: - в различных растворителях (водных, водно-метанольных и др.)	Да	Да
		- в товарной форме	Да	Да
	НКТ, УЭЦН, ПЭД	Задавка ингибитора в пласт под давлением (технология SQUEEZE-коррозия)	Да	Да
		Капсулированный ингибитор, размещённый в зумф скважины	Да	Да
		Внутрискважинный контейнер с ингибитором: - неуправляемый	Да	Да
		- управляемый	Да	Да
Пассивный метод при применении изоляционных внутренних покрытий	НКТ	Нанесение покрытия: - полиуретанового (тип 1)	Нет	Нет
		- эпоксидного (тип 2)	Нет	Нет
		- эпоксидно-фенольного (тип 3)	Да	Да
		- биметаллического (труба в трубе с хромом, тип 5)	Нет	Нет
	ПЭД	ПЭД с защитным покрытием (высокоскоростное газопламенное напыление)	Да	Да

Таблица 3. Продолжение. Динамическая матрица применимости методов и технологий защиты от H_2S -коррозии и смешанной коррозии

Table 3. Continuance. Dynamic matrix of adaptability for methods and protection technologies for H_2S and mixed corrosion

1	2	3	4	5
Рациональное конструирование при применении коррозионно-стойких и неметаллических материалов	НКТ	Изготовление из стали, содержащей 13 % хрома (вся подвеска)	Нет	Нет
		Изготовление из стеклопластика (вся подвеска)	Да	Да
	ПЭД	Изготовление из стали, содержащей 9 % хрома	Нет	Нет
		Изготовление корпуса из нержавеющей стали	Да	Да
	УЭЦН	Изготовление из: - легированного чугуна (нирезиста)	Нет	Нет
		- нержавеющей стали	Да	Да
		- низкоадгезионных материалов (направляющий аппарат - нирезист, рабочее колесо - полимерный композитный материал)	Нет	Нет
		Штанга стеклопластиковая	Да	Да
		Металлокерамические (фарфоровые) клапанные пары	Да	Да
Активный метод при применении протекторной защиты	ПЭД	Внутрискважинные протекторы	Нет	Нет
Электротехнологические установки	НКТ, УЭЦН, ПЭД	Устройство защиты погружного насосного оборудования с диодным модулем, подключаемым к ПЭД	Да	Да

метода защиты принимается с учётом эксплуатационных характеристик объекта, достоинств методов и истории применения защитных мероприятий на схожих объектах, совместно с результатами эффективности [47].

Выводы

1. Представлены данные нефтепромысловой статистики результатов эксплуатации внутрискважинного оборудования осложненных фондов скважин АО «Оренбургнефть» ПАО «НК «Роснефть», на основе которых показаны актуальность и значи-

мость проблемы коррозии конструкционных сталей – 26% фонда осложнены фактором, связанным с коррозивностью среды. Отказы внутрискважинного оборудования по причине коррозии составили 20% от общего количества фиксированных отказов за 2020 год. Описаны классификационные признаки отнесения скважин к осложненному фонду по категориям, основанные на результатах эксплуатации скважин и данных физико-химических параметров среды.

2. Показаны расчетные данные по физико-химической характеристике водных растворов H_2S в виде графической зависи-

мости соотношения между концентрациями недиссоциированной кислоты H_2S и ее ионами HS^- и S^{2-} в зависимости от pH раствора. Описаны общепринятые подходы к описанию механизмов сероводородной коррозии нефтепромыслового оборудования с примерами коррозионных разрушений насосно-компрессорных труб.

3. Представлена динамическая матрица методов и технологий защиты, диапазон их применимости в сероводородсодержащих средах в отношении внутрискважинного оборудования (насосно-компрессорные трубы, установки электроцентробежных насосов, погружные электродвигатели), применяемая на месторождениях, эксплуатируемых ПАО НК «Роснефть» и наполняемая по результатам лабораторных и опытно-промысловых испытаний.

Литература

1. Соловьев Н.Н., Салина Л.С., Скоробогатов В.А. Основные закономерности размещения и формирования залежей сероводородсодержащего газа // Научно-технический сборник «Вести газовой науки». – 2016. – № 1 (25). – С. 125-133.
2. Lange's handbook of chemistry. Fifteenth Edition / Edited by J.A. Dean, McGraw-Hill, Inc. – New York, 1999.
3. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. Издание четвертое, переработанное и дополненное. – Москва: Химия, 1971. – 456 с.
4. Vaughan D.J., Craig J.R. Mineral chemistry of metal sulfides, first ed. – New York : Vail-Ballou, 1978. – P. 17-117.
5. Smith S.N., Joosten M.W. Corrosion of Carbon Steel by H_2S in CO_2 Containing Oilfield Environments // Corrosion 2006. Paper No. 06115. NACE International: Houston, TX, USA, 2006.
6. Saba N.E. Galvanic Localized Corrosion of Mild Steel under Iron Sulfide Corrosion Product Layers. A dissertation presented to the faculty of the Russ College of Engineering and Technology of Ohio University. 2018.
7. Chemical characterization of corrosion films electrochemically grown on carbon steel in alkaline sour environment / E. Sosa, R. Cabrera-Sierra, M.T. Oropeza, F. Hernandez, N. Casillas, R. Tremont, C. Cabrera, I. Gonzalez // J. Electrochem. Soc. 2003. 150. B530-B535.
8. FeS Corrosion Products Formation and Hydrogen Uptake in a Sour Environment for Quenched and Tempered Steel / E. Wallaert, T. Depover, I. De Graeve, K. Verbeken // Metals. 2018. 8. 62; doi:10.3390/met8010062.
9. ГОСТ 26449.3–85. Установки дистилляционные опреснительные стационарные. Методы химического анализа соленых вод и дистиллята на содержание газов. Введ. 1985.11.15. – М., 1986. – 12 с.
10. ASTM D 4658–09. Standard Test Method for Sulfide Ion in Water. Published date: 05-15-2009. American Society for Testing and Materials, 2009. – 5 p.
11. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th Edition / Edited by L.S. Clescerl, A.E. Greenberg, A.D. Eaton. 1999. – 1325 p.
12. Гоник А.А. Сероводородная коррозия и меры ее предупреждения. Москва: Недра, 1966. – 176 с.
13. Синютина С.Е., Вигдорович В.И. Современное состояние и проблемы сероводородной коррозии металлов в растворах электролитов // Вестник ТГУ. – Т. 7, Вып. 3. – 2002. – С. 319-328.
14. Саакиян Л.С., Ефремов А.П. Защита нефтегазопромыслового оборудования от коррозии. Москва: Недра, 1982.
15. Новаковский В.М. К стандартной научной системе коррозионно-электрохимических понятий и терминов // Защита металлов. – 1980. – Т. 16, № 3. – С. 250-264.
16. Markides A., Hakerman N. // Ind. Eng. Chem. – 1955. – V. 47, № 9. – P. 1773-1781.
17. Иофа З.А. О действии сероводорода на коррозию железа и на адсорбцию ингибиторов в кислых растворах // Защита металлов. – 1970. – Т. 6, № 5. – С. 491.
18. Tewari P.H., Campbell A.B. Dissolution of iron during the initial corrosion of carbon steel in aqueous H_2S solutions // Canadian Journal of Chemistry. – 1979. – V. 57. – P. 188-196.
19. Баринов, О.Г. Механизм локализации коррозии на железе в растворах, содержащих сероводород: дис...канд. хим. наук. – М., 2002. – 129 с.
20. Houyi M., Xiaoliang C., Shenhao C. // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 1998. – № 451. – P. 11-17.
21. Колотыркин Я.М., Флорианович Г.М. Аномальные явления при растворении



металлов // Итоги науки. Электрохимия. – 1971. – Т. 7. – С. 5-64.

22. Защита нефтепромышленного оборудования от коррозии: учебное пособие для рабочих / Э.М. Гутман, К.Р. Низамов, М.Д. Гетманский, Э.А. Низамов. – Москва: Недра, 1983. – 152 с.

23. Защита нефтепромышленного оборудования от коррозии: справочник рабочего / Саакян Л.С. [и др.]. – Москва: Недра, 1985. – 206 с.

24. Коррозионная стойкость оборудования химических производств: Способы защиты оборудования от коррозии: справ. изд. / А.М. Сухотин, Е.И. Чекулаева, В.М. Княжева, В.А. Зайцев / Под ред. Б.В. Строканы, А.М. Сухотина. – Ленинград: Химия, 1987. – 280 с.

25. Шашкова Л.В. Фрактально-синергетические аспекты микроповреждаемости, разрушения и оптимизации структуры стали в условиях водородной хрупкости и сероводородного растрескивания. – Оренбург: Оренбургский гос. ун-т, 2013. – 305 с.

26. ГОСТ Р 53679–2009. Нефтяная и газовая промышленность. Материалы для применения в средах, содержащих сероводород, при добыче нефти и газа. Часть 1. Общие принципы выбора материалов, стойких к растрескиванию. Введ. 2011.01.01. – М., 2011. – 11 с.

27. Иофа З.А. О механизме действия сероводорода и ингибиторов на коррозию железа в кислых растворах // Защита металлов. – 1980. – Т. 16, № 3. – С. 295-300.

28. ANSI/API Recommended Practice 571, 3rd Edition. Published date: March 2020. American Petroleum Institute (API), 2020. – 376 p.

29. C.de Waard, Milliams D.E. Carbonic Acid Corrosion of Steel // Corrosion. –1975. – V. 31, № 5. – P. 177-181.

30. C.de Waard, Milliams D.E. In: First International Conference on the Internal and External Protection of Pipes. UK: University of Durham, 1975. Paper F1.

31. C.de Waard, Lotz U., Milliams D.E. Predictive Model for CO₂ Corrosion Engineering in Wet Natural Gas Pipelines // Corrosion. – 1991. – V. 47, № 12. – P. 976-985.

32. C.de Waard, Lotz U. Prediction of CO₂ Corrosion of Carbon Steel // Corrosion'93.

1993. Paper 69.

33. Руководство по применению антикоррозионных мероприятий при составлении проектов обустройства и реконструкции нефтяных месторождений: РД 39-0147103-362-86. Введ. с 01.03.1987. Уфа, 1987. – 100 с.

34. Защита газопроводов нефтяных промыслов от сероводородной коррозии / Э.М. Гутман, М.Д. Гетманский, О.В. Клапчук, Л.Е. Кригман. Москва: Недра, 1988. – 200 с.

35. Особенности механизма коррозионного растрескивания под напряжением металла труб в средах, содержащих сероводород и диоксид углерода / К.Б. Конищев, А.М. Семенов, А.С. Чабан, Н.А. Лобанова, Р.В. Кашковский // Вести газовой науки. – 2019. – № 3 (40). – С. 60-66.

36. Зырянов А.О., Иоффе А.В., Тетюева Т.В., Выбойщик М.А. Особенности коррозии НКТ из стали 15Х5МФБЧ в средах, содержащих CO₂ и H₂S. В сб.: Прочность неоднородных структур – ПРОСТ 2018.: М.: ООО «Студио-Принт», 2018. – С. 198.

37. Гоник А.А. Коррозия нефтепромышленного оборудования и меры ее предупреждения. Москва: Недра. 1976. – 192 с.

38. Jones L.W. Corrosion and Water Technology for Petroleum Producers. Tulsa: Oil & Gas Consultants International, Inc. 1998. – 202 p.

39. Завьялов В.В. Проблемы эксплуатационной надежности трубопроводов на поздней стадии разработки месторождений. – Москва: ВНИИОЭНГ, 2005. – 332 с.

40. Воды нефтяных и газовых месторождений СССР: справочник / под ред. Л.М. Зорькина. Москва: Недра, 1989. – 382 с.

41. Долматова Л.А. Особенности химического состава воды рек бессточной области Обь-Иртышского междуречья // Мир науки, культуры, образования. – 2011. – № 6 (31). – С. 238-241.

42. Вода для заводнения нефтяных пластов. Требования к качеству: ОСТ 39–225–88. Введ. с 01.07.1990. – М., 1990.

43. Burger E.D., Jenneman G.E., Bache O., Jensen T.B. Soerensen S. A Mechanistic Model To Evaluate Reservoir Souring in the Ekofisk Field: SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, The Woodlands, Texas, February 2005. <https://doi.org/10.2118/93297-MS>.

44. Burger E.D., Jenneman G.E.

Forecasting the Effects of Reservoir Souring From Waterflooding a Formation Containing Siderite: SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, The Woodlands. Texas, April 2009. SPE-121432-MS. <https://doi.org/10.2118/121432-MS>.

45. Пат. США № 2017/0116359 A1. Reservoir souring forecasting / Патент США № / Jenneman G.E., Burger E.D., B. Kolade.

46. Маркин А.Н., Суховерхов С.В., Бриков А.В. Нефтепромысловая химия: Аналитические методы. – Южно-Сахалинск: Сахалинская областная типография, 2016. – 212 с.

47. Вигдорович В.И., Макаров А.П. Контроль коррозионной агрессивности сероводородсодержащих сред и оценка эффективности способов защиты при непрерывной эксплуатации установок нефтегазовых производств // Практика противокоррозионной защиты. – 2015. – № 1(75). – С. 60-71.

References

1. Solov'ev, N. N., Salina, L. S., & Skorobogatov, V. A. (2016). The main regularities of the location and formation of deposits of hydrogen sulfide-containing gas. *Lead Gas Science*, (1(25)), 125-133.

2. Dean, J. A. (Ed.). (1999). *Lange's handbook of chemistry* (Fifteenth ed.). New York: McGraw-Hill.

3. Lurie, Y. Y. (1971). *Analytical Chemistry Handbook*. Moscow: Chemistry.

4. Vaughan, D. J., & Craig, J. R. (1978). *Mineral chemistry of metal sulfides* (First ed.). Cambridge: Cambridge University Press.

5. Smith, S. N., & Joosten, M. W. (2006). Corrosion of Carbon Steel by H₂S in CO₂ Containing Oilfield Environments. *Corrosion* 2006. *NACE International*, 06115.

6. Esmaeely, S. N. (2018). *Galvanic localized corrosion of mild steel under iron sulfide corrosion product layers* (Unpublished doctoral dissertation). Ohio University, May.

7. Sosa, E., Cabrera-Sierra, R., Oropeza, M. T., Hernandez, F., Casillas, N., Tremont, R., Gonzalez, I. (2003). Chemical characterization of corrosion films electrochemically grown on carbon steel in alkaline sour environment. *Journal of the Electrochemical Society*, (150), B530-B535.

8. Wallaert, E., Depover, T., Graeve, I. D., & Verbeken, K. (2018). FeS Corrosion

Products Formation and Hydrogen Uptake in a Sour Environment for Quenched and Tempered Steel. *Metals*, (8), 62. doi:10.3390/met8010062.

9. Stationary distillation desalination plants. Methods for chemical analysis of salt water and distillate for gas content (1985). GOST 26449.3–85.

10. Standard Test Method for Sulfide Ion in Water. Published date: 05-15-2009. American Society for Testing and Materials (2009). *ASTM D 4658–09*.

11. Eaton, A. D. (1999). *Standard methods for the examination of water and wastewater* (20th ed.) (1303086721 958859318 L. S. Clescerl & 1303086722 958859318 A. E. Greenberg, Eds.).

12. Gonik, A. A. (1966). *Hydrogen sulfide corrosion and measures to prevent it*. Moscow: Nedra.

13. Sinyutina, S. E., & Vigdorovich, V. I. (2002). Current state and problems of hydrogen sulfide corrosion of metals in electrolyte solutions. *Vestnik TSU*, 7(3), 319-328.

14. Saakiyan, L. S., & Efremov, A. P. (1982). *Corrosion protection of oil and gas field equipment*. Moscow: Nedra.

15. Novakovsky, V. M. (1980). To the standard scientific system of corrosion-electrochemical concepts and terms. *Zashchita metallov*, 6(3), 250-264.

16. Markides, A., & Hakerman, N. (1955). *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(9), 1773-1781.

17. Iofa, Z. A. (1970). On the effect of hydrogen sulfide on the corrosion of iron and on the adsorption of inhibitors in acidic solutions. *Zashchita metallov*, 6(5), 491.

18. Tewari, P. H., & Campbell, A. B. (1979). Canadian Journal of Chemistry. *Dissolution of Iron during the Initial Corrosion of Carbon Steel in Aqueous H₂S Solutions*, 57, 188-196.

19. Barinov, O. G. (2002). *The mechanism of localization of corrosion on iron in solutions containing hydrogen sulfide* (Doctoral dissertation, Scientific Research Physicochemical Institute, 2002) (p. 129). Moscow.

20. Houyi, M., Xiaoliang, C., & Shenhao, C. (1998). *Journal of Electroanalytical Chemistry*, (451), 11-17.

21. Kolotykin, Y. M., & Florianovich, G.

M. (1971). Abnormal phenomena during the dissolution of metals. *Results of Science. Electrochemistry*, 7, 5-64.

22. Gutman, E. M., Nizamov, K. R., Getmanský, M. D., & Nizamov, E. A. (1983). *Protection of oilfield equipment from corrosion: A textbook for workers*. Moscow: Nedra.

23. Saakiyan, L. S. (1985). *Protection of oilfield equipment from corrosion: A worker's handbook*. Moscow: Nedra.

24. Sukhotin, A. M., Chekulaeva, E. I., Knyazheva, V. M., & Zaitsev, V. A. (1987). *Corrosion resistance of chemical production equipment: Methods for protecting equipment from corrosion: Reference publication*. Leningrad: Chemistry.

25. Shashkova, L. V. (2013). *Fractal-synergistic aspects of microdamage, fracture and optimization of the steel structure under conditions of hydrogen brittleness and hydrogen sulfide cracking*. Orenburg: Orenburg State University.

26. Petroleum and natural gas industries. Materials for use in H₂S-containing environments in oil and gas production. Part 1. General principles for selection of cracking-resistant materials (2011). GOST R 53679-2009.

27. Iofa, Z. A. (1980). On the mechanism of action of hydrogen sulfide and inhibitors on the corrosion of iron in acidic solutions. *Zashchita metallov*, 16(3), 295-300.

28. Waard, C., & Milliams, D. E. (1975). Carbonic Acid Corrosion of Steel. *Corrosion*, 31(5), 177-188.

29. Waard, C., & Milliams, D. E. (1975). Carbonic Acid Corrosion of Steel. *Corrosion*, 31(5), 177-181.

30. Waard, C., & Milliams, D. E. (1975). *First International Conference on the Internal and External Protection of Pipes*. In (Paper F1 ed.). UK: University of Durham.

31. Waard, C., Lotz, U., & Milliams, D. E. (1991). Predictive Model for CO₂ Corrosion Engineering in Wet Natural Gas Pipelines. *Corrosion*, 47(12), 976-985.

32. Waard, C., & Lotz, U. (1993). Prediction of CO₂ Corrosion of Carbon Steel. In *Corrosion'93*. (Paper 69).

33. Guidelines for the application of anti-corrosion measures in the preparation of projects for the development and reconstruction of oil fields (1986). RD 39-0147103-362-86.

34. Gutman, E. M., Getmanský, M. D., Klapchuk, O. V., & Krigman, L. E. (1988). *Protection oil fields gas pipelines from hydrogen sulfide corrosion*. Moscow: Nedra.

35. Konischev, K. B., Semenov, A. M., Chaban, A. S., Lobanova, N. A., & Kashkovsky, R. V. (2019). Features of stress corrosion cracking mechanism of pipe metal in environments containing hydrogen sulfide and carbon dioxide. *Vesti Gazovoy Nauki*, (3(40)), 60-66.

36. Zyryanov, A. O., Ioffe, A. V., Tetyueva, T. V., & Vyboyshchik, M. A. (2018). Strength of heterogeneous structures. *Peculiarities of corrosion of tubing made of 15X5MΦБЧ steel in environments containing CO₂ and H₂S*. (p. 198). Moscow: Studio-Print LLC.

37. Gonik, A. A. (1976). *Corrosion of oilfield equipment and measures to prevent it*. Moscow: Nedra.

38. Jones, L. W. (1998). *Corrosion and Water Technology for Petroleum Producers*. Tulsa: Oil & Gas Consultants International.

39. Zavyalov, V. V. (2005). *He operational reliability problems of pipelines at a late stage of field development*. Moscow: VNIIOENG.

40. Zorkina, L. M. (Ed.). (1989). *Waters of oil and gas fields in USSR: Reference book*. Moscow: Nedra.

41. Dolmatova, L. A. (2011). Features of chemical composition the water rivers of closed-drainage region the Ob-Irtysh interfluv. *Mir Nauki, Kul'tury, Obrazovaniya*, (6(31)), 238-241.

42. Water for flooding oil reservoirs. Quality requirements (1988). OST 39-225-88.

43. Burger, E. D., Jenneman, G. E., Bache, O., Jensen, T. B., & Soerensen, S. (2005). A Mechanistic Model To Evaluate Reservoir Souring in the Ekofisk Field. In *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*. Texas: The Woodlands. doi:<https://doi.org/10.2118/93297-MS>.

44. Burger, E. D., & Jenneman, J. E. (2009). Forecasting the Effects of Reservoir Souring From Waterflooding a Formation Containing Siderite. In *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry* (SPE-121432-MS). Texas: The Woodlands. doi:<https://doi.org/10.2118/121432-MS>

45. Pat. USA № 2017/0116359 A1.

46. Markin, A.N., Sukhoverkhov, S.V., Brikov, A.V. (2016) Oilfield Chemistry: Analytical methods: Yuzhno-Sakhalinsk: Sakhalin Re-



gional Printing House.

47. Vigdorovich, V. I., & Makarov, A. P. (2015). Control of corrosiveness the hydrogen sulfide-containing media and assessment the

effectiveness of protection methods during continuous operation of oil and gas production facilities. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, (1(75)), 60-71.

Информация об авторах

Ткачева Валерия Эдуардовна, к.т.н., главный специалист отдела борьбы с осложнениями, ООО «РН-БашНИПНефть», г. Уфа, Российская Федерация

Маркин Андрей Николаевич, к.т.н., доцент, филиал «Тюменский индустриальный университет», г. Нижневартовск, Российская Федерация

Кшнякин Дмитрий Владимирович, менеджер отдела по работе с механизированным фондом, АО «Оренбургнефть», г. Бузулук, Российская Федерация

Мальцев Дмитрий Игоревич, начальник отдела по работе с механизированным фондом, АО «Оренбургнефть», г. Бузулук, Российская Федерация

Носов Василий Викторович, начальник Управления химизации производственных процессов, ООО «РН-БашНИПНефть», г. Уфа, Российская Федерация

Information about authors

Valeriya E. Tkacheva, Ph.D. in Technical Sciences, Readership, complication department, LLC «RN-BashNIPneft» PJSC «NK «Rosneft», Ufa, Russian Federation

Andrey N. Markin, Ph.D. in Technical Sciences, Associate Professor at the Dept. of Oilfield Engineering, Industrial University of Tyumen (IUT), a branch in Nizhnevartovsk, Russian Federation

Dmitrij V. Kshnyakin, Department Manager for work with Mechanized well stock, JSC «Orenburgneft», Buzuluk, Russian Federation

Dmitrij I. Mal'cev, Head of Department in Work with Mechanized well stock, JSC «Orenburgneft», Buzuluk, Russian Federation

Vasilij V. Nosov, Department Head of Chemization of Industrial Processes, LLC «RN-BashNIPneft» PJSC «NK «Rosneft», Ufa, Russian Federation

В.И. Вигдорovich, Л.Е. Цыганкова, Н.В. Шель, Л.Г. Князева, А.Н. Зазуля

Защита металлов от атмосферной коррозии масляными покрытиями

Объем издания: 14,5 п.л. (232 стр.)

Стоимость 520 руб.

В монографии обобщены литературные данные и результаты собственных исследований авторов, проводимых ими более пятнадцати лет и касающихся кинетики реакции восстановления растворенного кислорода и анодной ионизации металлов под тонкими пленками влаги и защитных неметаллических покрытий на основе товарных и отработанных нефтяных и синтетических масел.

Приводится классификация и свойства широкого круга защитных неметаллических составов. Рассматриваются атмосферная коррозия некоторых конструкционных материалов, защитные свойства композиций, содержащих полиамиды, безоксидная пассивация стали азотсодержащими соединениями – компонентами масляных фаз, результаты многолетних промышленных испытаний эффективности некоторых антикоррозионных покрытий подобного рода.

Впервые в отечественной литературе приводятся подобные данные для поли- α -олефиновых синтетических масел и их тонких поверхностных пленок на основе Мобил-1. Сообщаются вязкостнотемпературные и реологические характеристики неингибированных и ингибированных защитных масляных композиций и тонких пленок, их влаго- и кислородопроницаемость и структура.

Рассматривается кинетика электродных процессов на углеродистой стали, покрытой масляными пленками в нейтральных и кислых хлоридных средах с изменяющейся и постоянной ионной силой. Оцениваются кинетические параметры электродных реакций в подобных условиях.