

СОВРЕМЕННЫЕ СПОСОБЫ БОРЬБЫ С КОРРОЗИЕЙ МЕТАЛЛА ПРИ ПРОВЕДЕНИИ СОЛЯНО-КИСЛОТНЫХ И ГЛИНО-КИСЛОТНЫХ ОБРАБОТОК

УДК 620.193

С.В. Малайко, ведущий геолог; С.В. Чапуркин, канд. хим. наук, геохимик, ООО «Зиракс-Нефтесервис»

На сегодняшний день кислотные обработки призабойной зоны пласта – одна из наиболее распространенных операций, применяемых для увеличения приемистости пласта. Кроме того, с помощью кислотной обработки производят очистку забоя после ремонтных работ, а также от остатков бурового раствора, если скважина вышла с бурения, или от нерастворимого остатка геля, если скважина прошла процедуру гидравлического разрыва пластов. При проведении соляно-кислотных обработок скважины защита от коррозии является одной из самых первоочередных и наиболее важных задач.

Ключевые слова: кислотная обработка, глино-кислотная обработка, коррозия, защита от коррозии, ингибитор коррозии.

Одной из важнейших проблем, стоящих перед компанией «Зиракс-Нефтесервис», является увеличение проницаемости призабойной зоны пласта (ПЗП). Снижение проницаемости призабойной зоны пласта приводит к снижению дебитов в нефтяных скважинах и приемистости в нагнетательных. Наиболее распространенным методом увеличения проницаемости ПЗП при этом является проведение кислотной обработки [1], однако при этом на первый план выходит необходимость защиты металлического оборудования от коррозии. Металлические элементы насосно-компрессорного, устьевого оборудования, а также эксплуатационные колонны, подвергаясь коррозионному воздействию окружающей среды, выходят из строя значительно раньше, чем могли бы [2].

Несомненно, агрессивное воздействие окружающей среды будет выше при более высоких температурах, а также там, где значения pH будут близки либо меньше 1, т.е. в сильно-кислой среде [3]. Исторически сложилось, что наиболее применяемой кислотой для кислотных

обработок является соляная [4]. Взаимодействуя с карбонатами щелочных и щелочно-земельных металлов, она образует водорастворимые хлориды [4]. Образование хлоридов происходит также с металлами и оксидами третьей группы. Упомянутое взаимодействие приводит к разрушению скважинного оборудования, которое изготавливается из сталей различной марки, составным компонентом которых является железо.

В КС (кислотных составах), закачиваемых в скважину, помимо соляной кислоты могут присутствовать плавиковая кислота и набор органических кислот [5]. КС, в котором есть и соляная, и плавиковая кислота, называют глинокислотой. Данное название можно считать традиционным ввиду того, что смесь соляной и плавиковой кислот достаточно давно используют для работы с терригенным коллектором и для разрушения глин. Плавиковая кислота в составе КС позволяет эффективно бороться с включениями в карбонатную породу, содержащими оксиды кремния. Наличие дополнительных ингредиентов в КС, к примеру окислителей, спо-

собствует увеличению агрессивного воздействия кислотной композиции на наземное и внутрискважинное оборудование.

Для снижения вредного воздействия кислотной композиции технологически стремятся снизить время контакта с металлическим оборудованием путем увеличения темпа закачки, а также применяют различные ингибиторы [6].

Различают два основных вида ингибиторов – органические и неорганические. Для кислых сред в качестве ингибиторов используются преимущественно органические соединения и в меньшей мере – неорганические [6]. Широкое применение имеют смеси органических веществ, представляющих собой в большинстве случаев отходы химических производств, в той или иной степени модифицированные для придания им необходимых свойств. Доля ингибиторов, вводимых в кислотную композицию, может колебаться от 0,01 до 2%, но даже в таких малых количествах они способны достаточно хорошо защитить металл от агрессивного воздействия среды.

Таблица 1. Сравнение ингибирующей способности ингибитора кислотной коррозии AI-600 при его различных массовых долях в синтетической 20%-ной соляной кислоте при 23 °С в течение 24 часов

Показатель	Массовая доля ингибитора, %							
	0	0,1	0,2	0,3	0,5	0,8	1	2
Скорость убыли массы, г/м ² *ч	31,5279	0,3186	0,1576	0,0815	0,0633	0,0599	0,0585	0,0563
Линейная скорость коррозии, мм/год	35,1828	0,3555	0,1759	0,0909	0,0706	0,0668	0,0653	0,0628
Степень защиты, %	–	98,99	99,5	99,74	99,80	99,81	99,81	99,82
Оценка внешнего вида ингибированной кислоты	–	Ингибитор окрашивает кислоту в коричневый цвет	Ингибитор окрашивает кислоту в темно-коричневый цвет	Ингибитор окрашивает кислоту в бордовый цвет	Ингибитор окрашивает кислоту в бордовый цвет	Ингибитор окрашивает кислоту в бордовый цвет	Ингибитор окрашивает кислоту в бордовый цвет	Ингибитор окрашивает кислоту в бордовый цвет

Перечень органических соединений, применяемых для ингибирования кислотной коррозии, достаточно разнообразен. Это могут быть и третичные амины, и соединения, содержащие тионовые группировки или различные производные дитиокарбаматов. Типичными ингибиторами кислотной коррозии могут быть органические соединения с функциональными группами, взаимодействие которых с поверхностью металла стабилизирует адсорбцию.

Исходя из многообразия химических соединений, применяемых в качестве ингибиторов коррозии, а также для увеличения качества проводимых кислотных обработок компания «Зиракс-Нефтесервис» провела ряд лабораторных и промысловых испытаний по оценке эффективности работы различных промышленно производимых ингибиторов кислотной коррозии. В частности, проводились испытания ингибиторов AI-600 [7], а также NORUST CM 150 и NORUST CM 150 C [8] с целью оценки их эффективности по отношению к синтетической соляной кислоте с массовой долей хлористого водорода 20%. Массовая доля ингибитора AI-600 в соляной кислоте составила 0,1; 0,2; 0,3; 0,5;

0,8; 1 и 2%, а ингибиторов NORUST CM 150 и NORUST CM 150 C – 0,1; 0,3 и 1%. Испытания проводились в соответствии с методикой по ТУ 6-01-04689381-85-92 «Кислота соляная ингибированная». Температура испытаний – +23 °С, длительность – 24 часа. Результаты испытаний приводятся в таблицах 1–3.

Норма скорости растворения стали Ст3, согласно ТУ 6-01-04689381-85-92, составляет не более 0,2 г/м²*ч. Массовая доля железа общего в исследуемой кислоте соляной синтетической составила 0,00004%.

Норма скорости растворения стали Ст3 согласно ТУ 6-01-04689381-85-92 составляет не более 0,2 г/м²*ч. Массовая доля железа общего в кислоте соляной синтетической составила 0,00004%.

Затем были проведены испытания ингибитора Armohib 28 [9] с целью оценки его эффективности по отношению к синтетической соляной кислоте с массовой долей хлористого водорода 20%. Массовая доля ингибиторов в соляной кислоте составила 0,3; 0,5; 0,8 и 1%. Однако в связи с ужесточением заводских требований к качеству проводимых исследований испытания проводились в соответствии с мето-

дикой по ТУ 2122-066-53501222-2007 «Кислота соляная ингибированная для нефтяной и газовой промышленности». Температура испытаний – +22 °С, длительность – 24 часа. Результаты испытаний приведены в таблице 4. Норма скорости растворения стали Ст3 при 20 °С – не более 0,2 г/м²*ч в соответствии с ТУ 2122-066-53501222-2007 «Кислота соляная ингибированная для нефтяной и газовой промышленности».

После вышеуказанных испытаний было принято решение испытать вышеуказанные ингибиторы в одинаковых условиях. Для этого были взяты образцы следующих ингибиторов коррозии – AI-600 [7], AI-250 [10], NRUST CM 150 [8], а также Синол ИКК и Синол ИК-001 [11] с целью оценки их эффективности по отношению к синтетической соляной кислоте с массовой долей хлористого водорода 23%. Массовая доля ингибиторов в соляной кислоте составила 0,2; 0,4; 0,6 и 0,8%. Испытания проводились в соответствии с методикой по ТУ 2499-043-53501222-2004 «Ингибитор коррозии СОЛИНГ» [12]. Температура испытаний – +20 °С, длительность – 24 часа. Результаты испытаний приведены в таблице 5.

Таблица 2. Сравнение ингибирующей способности ингибитора кислотной коррозии NORUST CM 150 при его различных массовых долях в синтетической 20%-ной соляной кислоте при 23 °С в течение 24 часов

Показатель	Массовая доля ингибитора, %			
	0	0,1	0,3	1
Скорость убыли массы, г/м ² *ч	31,5279	0,2996	0,2498	0,1859
Линейная скорость коррозии, мм/год	35,1828	0,3343	0,2787	0,2075
Степень защиты, %	–	99,05	99,21	99,41
Оценка внешнего вида ингибированной кислоты	–	Ингибитор окрашивает кислоту в светло-желтый цвет	Ингибитор окрашивает кислоту в светло-желтый цвет	Ингибитор окрашивает кислоту в светло-желтый цвет

Таблица 3. Сравнение ингибирующей способности ингибитора кислотной коррозии NORUST CM 150 C при его различных массовых долях в синтетической 20%-ной соляной кислоте при 23 °С в течение 24 часов

Показатель	Массовая доля ингибитора, %			
	0	0,1	0,3	1
Скорость убыли массы, г/м ² *ч	31,5279	0,1968	0,1943	0,1123
Линейная скорость коррозии, мм/год	35,1828	0,2196	0,2169	0,1253
Степень защиты, %	–	99,36	99,38	99,64
Оценка внешнего вида ингибированной кислоты	–	Ингибитор окрашивает кислоту в желтый цвет	Ингибитор окрашивает кислоту в желтый цвет	Ингибитор окрашивает кислоту в желтый цвет

Для сопоставления скоростей коррозии в пластовых условиях с лабораторными испытаниями ингибиторы необходимо испытывать при температурах, приближенных к пластовым. Так, например, было установлено, что ингибитор коррозии Солинг [12] сохраняет приемлемые скорости коррозии даже при увеличении температуры от +25 до +97 °С в сравнении с ингибитором В-2 [13] (ингибиторы использовались в следующих концентрациях: Солинг – 0,6% масс., В-2 – 1% масс.). Результаты исследований представлены на рисунке.

Ингибитор солянокислотной коррозии Солинг представляет собой смесь катионных ПАВ, хорошо растворимую в минеральных кислотах. Введение данного ингибитора в соляную кислоту позволяет достичь минимальных значений поверхностного натяжения на границе раздела фаз – органической и водной, что препятствует образованию стойких нефтекислотных эмульсий. Ингибитор не содержит в своем составе легко воспламеняющихся жидкостей, что снижает риски возгорания при его применении.

Следует отметить, что температура на забое скважин может значительно превосходить +30 °С: например, на месторождениях в Оренбургской и Волгоградской областях она составляет от +35 до +97 °С. Таким образом, для достижения приемлемых значений скорости коррозии при исполь-

зовании ингибитора В-2 необходимо значительно увеличить его концентрацию в общем объеме кислоты, что экономически нецелесообразно. Полученные данные указывают о преимуществе ингибитора Солинг в условиях повышенных температурах от +50 до +97 °С.

Помимо ингибиторов отечественного производства на вооружении компании «Зиракс-Нефтесервис» имеется широкий спектр импортных ингибиторов кислотной коррозии. Лабораторные испытания ингибитора PROD CI-300 [14] показали, что при употреблении данного ингибитора в концентрациях, рекомендуемых производителем, скорость коррозии стали имеет показатели, сопоставимые со скоростями коррозии при использовании ингибитора Солинг.

Кроме месторождений со средними и нормальными температурами на практике приходится иметь дело с месторождениями с аномально-высокими температурами забоя – +150 °С и выше. Указанные температуры встречаются на месторождениях Ставропольского края, Дагестана и Астраханской области. Для работы на таких месторождениях требуется особый подход к проведению кислотных обработок. Здесь широкое применение находят высокотемпературные ингибиторы коррозии. На таких месторождениях хорошо зарекомендовал себя высокотемпературный ингибитор AI-600 [7].

Высокотемпературный ингибитор AI-600 представляется собой смесь следующих соединений: этиленгликоль, 2-бутоксипропанол, изопропиловый спирт, триэтилфосфат, N,N-диметилформамид, диоксан. Для успешного применения данного ингибитора при аномально высоких температурах предусмотрено усиление путем введения муравьиной кислоты.

Данный ингибитор позволяет получить приемлемые значения скоростей коррозии стали при использовании его в концентрациях, предлагаемых изготовителем. Для достижения низких скоростей коррозии AI-600 применяют в сочетании с усиливающими добавками, такими как All-F90 [7] или органические кислоты (муравьиная, лимонная или уксусная).

Интенсификатор ингибитора коррозии All-F90 представляет собой органическую кислоту, применяемую для увеличения действия ингибиторов коррозии при повышенных температурах. Его использование дает возможность увеличить время контакта между ингибитором в ингибированной кислоте и эксплуатируемой сталью, что существенно снижает скорость коррозии.

Были проведены испытания на кислоте соляной с массовой концентрацией основного вещества 15%, при этом ингибитор применяли в дозировках, рекомендованных производителем (0,6% масс.). На температурах, превышающих 90 °С, применяли интен-

Таблица 4. Сравнение ингибирующей способности ингибитора кислотной коррозии Armohib 28 при его различных массовых долях в синтетической 20%-ной соляной кислоте при 22 °С в течение 24 часов

Показатель	Массовая доля ингибитора, %				
	0	0,3	0,5	0,8	1
Скорость убыли массы, г/м ² *ч	31,5279	0,15	0,10	0,09	0,046
Линейная скорость коррозии, мм/год	35,1828	0,17	0,11	0,10	0,051
Оценка внешнего вида ингибированной кислоты	–	Светло-желтый цвет, после испытаний без изменений	Светло-желтый цвет, после испытаний без изменений	Светло-желтый цвет, после испытаний без изменений	Светло-желтый цвет, после испытаний без изменений

Таблица 5. Сравнение ингибирующей способности ингибиторов кислотной коррозии: AI-600, AI-250, NRUST CM 150, Синол ИКК, Синол ИК-001 при их различных массовых долях в синтетической 20%-ной соляной кислоте при 20 °С в течение 24 часов

Наименование ингибитора	Скорость коррозии стали Ст3 г/м ² *ч при различной массовой доле ингибитора в 20%-ной соляной кислоте			
	Массовая доля ингибитора, %			
	0,2	0,4	0,6	0,8
NRUST CM 150	0,28	0,24	0,23	0,20
AI-250	0,25	0,13	0,08	0,07
AI-600	0,14	0,07	0,07	0,05
Синол ИКК	0,20	0,10	0,07	0,07
Синол ИК-001	10,1	7,2	7	5,8

Таблица 6. Результаты испытаний высокотемпературного ингибитора AI-600

Температура, °С	50	60	70	80	90	100	120	130
Наименование композиции	Скорость коррозии, г/м ² *ч							
AI-600	0,25	0,30	0,30	0,42	1,58	1,66	2,5	3,33
AI-600+AI-F90 (3–7%)	–	–	–	–	–	0,91	1,66	2,66
AI-600+муравьиная кислота (3–7%)	–	–	–	–	–	1,16	2,08	3,08

сифицирующие добавки – AI-F90 и муравьиную кислоту в массовых концентрациях от 3 до 7%. Результаты испытаний представлены в таблице 6. Полученные значения скорости коррозии меньше показателя 8,1375 г/м²*ч, принятого как предельно допустимый уровень, согласно стандартам API [15]. Данные стандарты, как

известно, взяты на вооружение многими зарубежными и российскими нефтедобывающими компаниями.

Выводы

1. На сегодняшний день наиболее эффективным методом борьбы с кислотной коррозией металла является ингибирование кислотных компози-

ций путем введения замедляющих добавок.

2. Для повышения эффективности ингибиторов коррозии используется широкий перечень органических соединений в качестве замедляющих добавок.

3. Приемлемые скорости коррозии при соляно-кислотной обработке скважин

ТЕРРИТОРИЯ НЕФТЕГАЗ

www.neftegas.info

ЭКОНОМЬТЕ НА ПОДПИСКЕ!

При подписке до 23 декабря 2013 г. на годовой комплект журналов «Территория «НЕФТЕГАЗ» и «Коррозия «Территории «НЕФТЕГАЗ» на 2014 г. подписка оформляется по прайсу на 2-е полугодие 2013 г.

+ 3 любые номера БЕСПЛАТНО!

СТОИМОСТЬ ПОДПИСКИ

1 номер любого журнала в месяц	1200 рублей
6 номеров ТНГ (полугодичная подписка)	7200 рублей
12 номеров ТНГ (годовая подписка)	14400 рублей
15 номеров (ТНГ+3 Коррозия)	18000 рублей

печатная версия

Предложение действительно только для подписчиков на территории Российской Федерации.

Оформить подписку можно по тел.: **+7 (495) 276-09-73** или по e-mail: **tng3@neftegas.info**

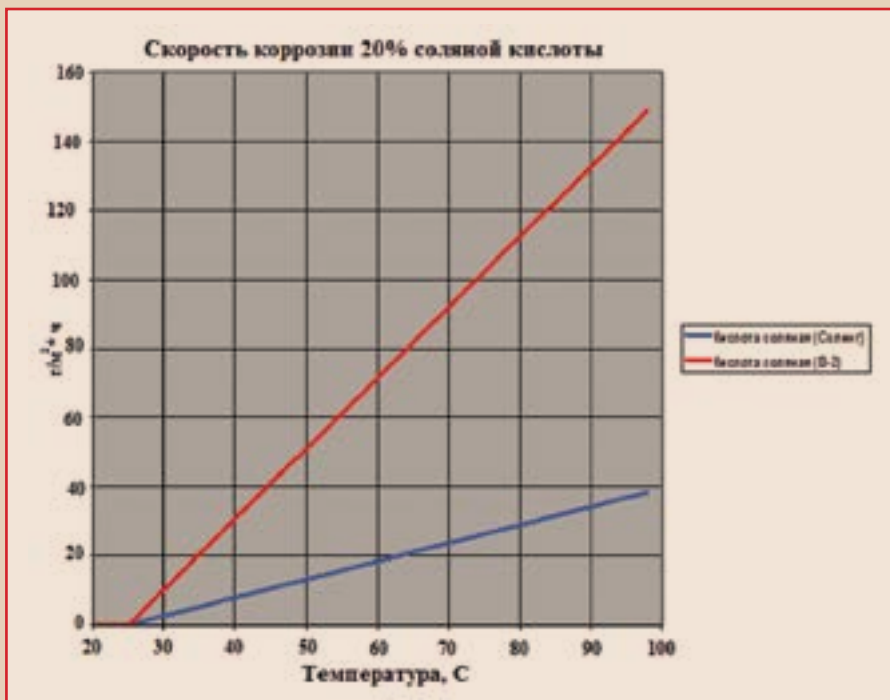


Рис. Исследование скорости коррозии кислоты соляной, ингибированной ингибиторами В-2 и Солинг

с аномально высокими температурами удастся получить при комплексном введении ингибиторов коррозии в сочетании с усиливающими добавками, такими как органические кислоты.

4. Дополнительное снижение коррозионного воздействия на внутрискважинное оборудование дости-

гается проведением операций ОПЗ при максимальных темпах закачки и минимизации времени контакта КС с технологическим оборудованием.

5. Ингибитор кислотной коррозии AI-600 в количестве 0,2% обеспечивает необходимую эффективность защиты, соответствующую требованиям

ТУ 6-01-04689381-85-92 «Кислота соляная ингибированная». Следует также отметить, что ингибитор изменяет внешний вид соляной кислоты:

- при введении AI-600 в количестве до 0,2% кислота приобретает коричневый цвет;
- при введении AI-600 в количестве от 0,3% и более кислота становится бордовой;
- по мере выдержки стальных образцов в растворах ингибированной кислоты среда мутнеет и наблюдается образование осадка.

6. Ингибитор кислотной коррозии NORUST CM 150 в количестве 1% обеспечивает необходимую эффективность защиты, соответствующую ТУ 6-01-04689381-85-92 «Кислота соляная ингибированная». Ингибитор кислотной коррозии NORUST CM 150 С в количестве 0,1% обеспечивает необходимую эффективность защиты, соответствующую ТУ 6-01-04689381-85-92 «Кислота соляная ингибированная».

Ингибиторы NORUST CM 150 и NORUST CM 150 С изменяют внешний вид соляной кислоты. При добавлении NORUST CM 150 кислота приобретает светло-желтый цвет, при добавлении NORUST CM 150 С – желтый. После испытаний наблюдается небольшое помутнение раствора.

Литература:

1. Кудинов В.И. Основы нефтегазового дела. – Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотичная динамика», 2008. – 727 с.
2. Шелепов В.В. Состояние сырьевой базы нефтяной промышленности России // Нефтяное хозяйство. – 2003. – № 4. – С. 16–17.
3. Реми Г. Курс неорганической химии: Т. 1 / Пер. с нем. – М.: ИИЛ, 1963. – 922 с.: ил.
4. Сургучев М.Л., Желтков Ю.В., Симкин Э.М. Физико-химические микропроцессы в нефтегазовых пластах. – М., 1984. – 213 с.
5. РД 153-39-023-97 «Правила ведения ремонтных работ в скважинах».
6. Иванов Е.С. Ингибиторы коррозии металлов в кислых средах: Справочник. – М.: Металлургия, 1986. – 175 с.
7. Высокотемпературный ингибитор кислотной коррозии AI-600. [Электронный ресурс] // сайт компании Weatherford. 2010–2013 Weatherford International Ltd. URL: <http://www.weatherford.ru>.
8. Ингибиторы коррозии NORUST CM 150 и NORUST CM 150 С: [Электронный ресурс] // URL: http://www.univareurope.com/downloads/758_Liste_produits_detergence.pdf (дата обращения 02.04.2013).
9. Ингибитор коррозии Armohib® 28: [Электронный ресурс] // сайт компании AkzoNobel. 2013. URL http://sc.akzonobel.com/en/fa/Documents/AkzoNobel_tb_Armohibfinal.pdf (дата обращения 02.04.2013).
10. Ингибитор кислотной коррозии AI-250: [Электронный ресурс] // сайт компании Weatherford. 2010–2013 Weatherford International Ltd. URL: <http://www.weatherford.ru>.
11. Ингибиторы кислотной коррозии Синол ИКК и Синол ИК-001: [Электронный ресурс] // сайт компании «НПФ Бурсинтез-М». 2013. URL: <http://bursintez.ru/catalog/ingibitory/> (дата обращения 02.04.2013).
12. Ингибитор кислотной коррозии Солинг: [Электронный ресурс] // сайт компании «Полиэкс». Пермь, 2013. URL: <http://www.polyex.perm.ru/soling> (дата обращения 02.04.2013).
13. Ингибитор кислотной коррозии В-2: [Электронный ресурс] // сайт компании «Волжский промышленный комплекс». Волжский, 2008. URL: http://vpk-vlz.ru/ingibitor_kislotnoy_korr (дата обращения 02.04.2013).
14. Ингибитор коррозии PROD™ CI-300. [Электронный ресурс] // сайт компании «Специальная Нефтепромысловая Химия». Санкт-Петербург, 2013. URL: <http://www.oilspecchem.com/files/production/1348153421.7.PROD%20CI-300.pdf>.
15. Стандарты Американского института нефти (API – American Petroleum Institute).