

Даминов А. А.
Рагулин В. В.
Везирова М. М.
ООО «РН-УфаНИПИнефть»

Мониторинг коррозионной агрессивности технологических жидкостей и химических реагентов, применяемых в нефтедобыче

Добычу нефтяной продукции сегодня невозможно представить без применения химических реагентов для борьбы с осложнениями при добыче, повышения нефтеотдачи пласта, облегчения транспортировки и подготовки нефти, технологических жидкостей для бурения и глушения скважин, рабочих агентов для поддержания пластового давления скважин, опрессовки трубопроводов. Все эти реагенты и технологические жидкости привносятся в существующую систему добычи извне и способны оказывать прямое или косвенное воздействие на коррозионную агрессивность добываемой и транспортируемой продукции.

В соответствии с характером коррозионного воздействия, химические реагенты и технологические жидкости условно можно разделить на три группы:

- 1** – коррозионно-агрессивные реагенты (кислотные составы, растворы глушения на основе неорганических солей и т. д.);
- 2** – нейтральные реагенты (неионогенные ПАВ, полимеры, органические растворители и т. д.);
- 3** – реагенты, снижающие коррозионную агрессивность среды и защищающие от коррозии (ингибиторы коррозии и бактерициды, гидрофобизаторы).

КИСЛОТНЫЕ СОСТАВЫ

Наиболее коррозионно-агрессивными реагентами, используемыми в нефтедобыче, являются кислотные композиции на основе соляной кислоты. Применение солянокислотных обработок (СКО) скважин с целью удаления отложения солей способно привести к коррозии подземного оборудования с серьезными последствиями, вплоть до разрыва трубы и «полета» колонны НКТ с насосной установкой (см. рис. 1).



Рис. 1 - Коррозия НКТ под воздействием СКО

Таблица 1 - Результаты испытаний глинокислоты на соответствие ТУ

ПОКАЗАТЕЛИ	ТРЕБОВАНИЯ ТУ	ВЫХОДНОЙ КОНТРОЛЬ С ЗАВОДА	ДАННЫЕ ООО «РН-УФАНИПНЕФТЬ»
Массовая доля хлористого водорода, в пределах, %	20-25	21,3	30
Массовая доля фтористого водорода, в пределах, %	3-5	3,5	1,5
Скорость растворения ст. 3 при 20°С, не выше, г/м ² час	0,35	0,07	0,14

Анализ истории скважин с коррозионными отказами, на которых проводились СКО, показывает, что одной из причин усиленного коррозионного воздействия раствора кислоты на металл является превышение длительности контакта кислоты с металлом, связанное с причинами технологического и технического характера:

- неисправность обратного и сбивного клапана, узлов ЭЦН и т. д., не позволяющие осуществить циркуляцию и вынос кислотного раствора и способствующие таким образом задержке кислоты в определенных зонах подвески;
- «недозадавка» кислоты до приема ЭЦН при обработке через затруб.

При отсутствии входного контроля физико-химических показателей кислотного состава может иметь место применение раствора с завышенной, чем это предусмотрено по Регламенту, концентрацией HCl, а также, что особенно опасно – неингибированной или недостаточно ингибированной кислотой. Анализ пробы глинокислоты, в результате использования которой произошел «полет» колонны НКТ, показал повышенное по сравнению с требованиями технических условий (ТУ) содержание хлористого водорода и в 2 раза бóльшую скорость коррозии по сравнению с паспортными данными на продукт. Результаты испытаний глинокислоты на соответствие ТУ представлены в табл. 1. В технических условиях (ТУ) на кислотные композиции производитель обычно указывает коррозионную агрессивность

при 20°С. В реальных условиях применения, например в скважине, температура может достигать 90°С и даже больше. При этом коррозионная агрессивность раствора соляной кислоты возрастает в десятки и сотни раз по сравнению с нормальными условиями (20°С). На рис. 2 показана зависимость коррозионной агрессивности 10 % раствора соляной кислоты от температуры. Скорость коррозии стали марки Ст.20 в неингибированном 15 % растворе HCl при 110°С составляет 5140 г/м²*час /1/. При переводе на глубинный показатель коррозионное проникновение составит примерно 16 мм/сутки! Таким образом, при толщине стенки НКТ и УЭЦН 5–8 мм сквозная коррозия может произойти

менее чем за 12 часов. Анализ литературных источников показывает, что для большинства ингибиторов коррозии с увеличением температуры агрессивности среды наблюдается вначале возрастание защитного эффекта, а затем по достижении определенной температуры – его снижение /1/. Для большинства исследованных ингибиторов максимум защитного эффекта лежит в пределах 60–80°С. В связи с вышеизложенным, представляется целесообразным при проведении входного контроля кислотных составов определять их коррозионную агрессивность не только при 20°С, но и при температурах, соответствующих условиям эксплуатации. Для снижения коррозионной агрессивности кислотных

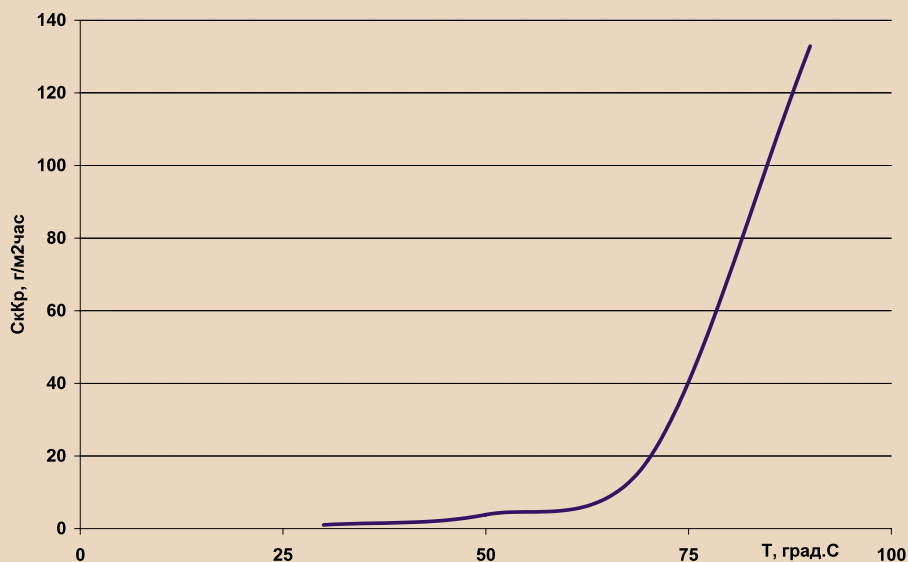


Рис. 2 - Зависимость скорости коррозии стали в 10% соляной кислоте от температуры

МОНИТОРИНГ

Таблица 2 – Результаты тестирования ингибиторов коррозии в растворе HCl при 90°C

Ингибитор	Скорость коррозии при 90°C, г/м ² ·час	Защитное действие, %
ИК-1	1,03	99,8
ИК-2	3,18	99,5
ИК-3	11,2	98,3
ИК-4	1,02	99,8
ИК-5	2,94	99,6
ИК-6	5,74	99,2
ИК-7	1,62	99,7
ИК-8	3,57	99,6
ИК-9	24,52	97,4
Контроль: 10% HCl	690	

композиций до приемлемых значений можно рекомендовать дополнительное ингибирование. В 10% растворе соляной кислоты при температуре 90°C нами был протестирован ряд промышленно выпускаемых отечественных ингибиторов коррозии. Результаты тестирования представлены в таблице 2.

Как видно из результатов, протестированные ингибиторы коррозии обладают высоким защитным действием и снижают коррозионную агрессивность кислоты в сотни раз, доводя её до приемлемых значений.

ИНГИБИТОРЫ СОЛЕОТЛОЖЕНИЙ

Ингибиторы солеотложений (ИСО) дозируются в нефтепромысловые среды в небольших объемах и поэтому не могут оказать сколь-нибудь заметного влияния на изменение коррозионной агрессивности добываемой и транс-

портируемой продукции, но в отдельных случаях они способны привести к серьезным коррозионным разрушениям. На рисунке 3 показаны результаты коррозионного разрушения подземного оборудования при применении ИСО по технологии постоянного дозирования через затруб скважин. ИСО, стекая по стволу скважины, попадает в зазор между НКТ и кабелем, вызывая при этом электролитическое травление металла муфты, НКТ или обсадной трубы под воздействием токов утечки кабеля.

Выявленные факты коррозии скважинного оборудования при закачке ИСО в затрубное пространство скважин подвинули к тому, что в лаборатории в обязательном порядке помимо прочих показателей стала оцениваться и их коррозионная агрессивность. Перед производителями ИСО было выдвинуто требование снижения коррозионной

агрессивности до уровня малоагрессивных жидкостей ($\leq 0,1$ мм/год). Как видно из результатов тестирования ИСО (см. табл.3), коррозионная агрессивность реагентов зависит от pH. Подщелачивание продукта снижает его коррозионную агрессивность. В то же время в скважинных условиях – при наличии углекислого газа и повышенной температуры – коррозионная агрессивность закачиваемых ИСО может значительно возрасти.

Добавка ингибиторов коррозии способна снизить коррозионную агрессивность ИСО в несколько раз, доводя её до приемлемого уровня.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ЖИДКОСТИ, УТИЛИЗИРУЕМЫЕ В СИСТЕМУ НЕФТЕСБОРА

Из разнообразия технологических жидкостей, используемых в нефтедобыче, преобладают:



Рис. 3 – Коррозионные разрушения подземного оборудования скважин под воздействием ИСО

Таблица 3 - Результаты лабораторных испытаний коррозионной агрессивности ингибиторов солеотложений

№ п/п	Реагент	pH товарной формы	Температура, °С	Скорость коррозии, г/м ² час
1	ИСО-1	8,68	20	0,03
2	ИСО-2	7,30	20	0,10
3	ИСО-3	6,11	20	0,40
4	ИСО-4	8,30	20	0,13
5	ИСО-5	6,46	20	0,70
6	ИСО-6	6,09	20	0,73
7	ИСО-6 после продувки CO ₂	6,01	20	0,48
8	-----//-----		40	1,15
9	-----//-----		60	1,65
10	ИСО-1 после продувки CO ₂	7,09	20	0,36
11	-----//-----		40	1,02
12	-----//-----		60	2,10

1. сточные воды из дренажных емкостей;
2. жидкости глушения;
3. промывочные жидкости;
4. вода для опресковки.

На нефтяных месторождениях, расположенных вблизи пойменных участков крупных рек, по экологическим соображениям шламовые амбары для утилизации технологических жидкостей не предусмотрены. Ввиду этого технологические жидкости утилизируются в действующую систему нефтесбора,

привносятся в систему дополнительные коррозионно-агрессивные агенты. В таблице 4 представлены результаты анализа проб жидкостей с дренажных емкостей на кустовых площадках. Как показывают результаты анализов, дренажные жидкости содержат большое количество механических примесей, коррозионно-агрессивную микрофлору в виде сульфатовосстанавливающих (СВБ) и углеводородокисляющих бактерий (УОБ), а также растворенный кислород в достаточно высоких концентрациях.

В последние годы в отечественной нефтедобыче в качестве жидкостей глушения большой плотности получили распространение растворы на основе нитрата кальция (кальциевой селитры). Кальциевая селитра является вполне доступным продуктом, выпускающимся в больших объемах предприятиями России, ближнего и дальнего зарубежья. Её насыщенные водные растворы достигают плотности 1,5 г/см³ и более, что позволяет с её помощью доутяжелять растворы хлорида кальция.



ХИМСЕРВИС
промышленный холдинг

МЕНДЕЛЕЕВЕЦ

профессиональная защита от коррозии



Анодные заземлители



Электрометрическое оборудование



Диагностика трубопроводов

ПРИГЛАШАЕМ ВАС ПОСЕТИТЬ НАШ СТЕНД НА ВЫСТАВКЕ

НЕФТЕГАЗ - 2010

21-25 ИЮНЯ, МОСКВА
ЭКСПОЦЕНТР, СТЕНД № 23В01

Новомосковск тел.: +7 (48762) 2 1477, adm@ch-s.ru, www.ch-s.ru

Москва тел.: +7 (495) 938 2221, mendeleev@ch-s.ru

Таблица 4 - Результаты анализа проб с дренажных емкостей

Куст	pH	Механические примеси, мг/л	Плотность, кг/м ³	СВБ, клеток/см ³	УОБ, клеток/см ³	Концентрация растворенного кислорода, мг/л
209	7,13	2570	1050	единицы	10 ⁵	~ 7
205	6,78	2010	1022	10 ⁴	10 ⁶	~ 4

Таблица 5 - Коррозионная агрессивность тяжелых жидкостей глушения (ТЖГ) на основе Ca(NO₃)₂ и Ca(NO₃)₂+CaCl₂

ТЖГ	Скорость коррозии, г/м ² *час			
	20°С		80°С	
	Дозировки ИК		Дозировки ИК	
	50 мг/л	100 мг/л	50 мг/л	100 мг/л
Ca(NO ₃) ₂	0,53		1,11	
Ca(NO ₃) ₂ + ИК ₁ для нефтедобычи	0,58	0,35	1,15	0,83
Ca(NO ₃) ₂ + ИК ₂ для нефтедобычи	0,41	0,48	1,05	1,02
Ca(NO ₃) ₂ + CaCl ₂	0,1		1,05	
(Ca(NO ₃) ₂ + CaCl ₂) + ИК ₁ для нефтедобычи	0,08	0,17	0,93	0,93
(Ca(NO ₃) ₂ + CaCl ₂) + ИК ₂ для нефтедобычи	0,16	0,19	0,92	1,0
Ca(NO ₃) ₂ + CaCl ₂ + CO ₂	4,5			

Литературные данные содержат противоречивые сведения о роли нитрат-иона в коррозионных процессах /2-4/, но в большинстве случаев водные растворы азотнокислых солей относятся к коррозионно-агрессивным средам. За рубежом попытки использования растворов селитры в качестве надпакерных жидкостей предпринимались ещё во второй половине прошлого века /6, 7/. Во всех случаях при повышенных температурах они вызвали интенсивную питтинговую коррозию труб, приводящую их в полную негодность. Наиболее коррозионно-агрессивны растворы, содержащие нитрат аммония, вследствие способности катиона аммония образовывать с железом растворимые комплексы. Нитрат аммония может содержаться в кальциевой селитре в качестве примеси или добавляться искусственно для снижения гидроскопичности соли. Скорость неравномерной коррозии низколегированной среднеуглеродистой стали в таких растворах в условиях пластовых температур может достигать 5-6 мм/год. Традиционно применяемые в нефтедобыче ингибиторы коррозии малоэффективны при

добавлении в растворы нитратов (см. табл. 5) либо требуют больших дозировок.

Как видно из результатов проведенных экспериментов, коррозионная агрессивность смеси Ca(NO₃)₂ + CaCl₂ с ростом температуры резко возрастает. Растворенный углекислый газ в условиях высокой температуры увеличивает коррозионную агрессивность раствора Ca(NO₃)₂ + CaCl₂ в несколько раз.

Максимальная коррозионная агрессивность наблюдается при температуре 60°С. Подобраны ингибиторные композиции, позволяющие снизить коррозионную агрессивность растворов глушения, содержащих хлорид- и нитрат-ионы, до уровня средне- и малоагрессивных жидкостей.

Широкомасштабное применение растворов глушения на основе нитрат-ионов способно повлиять на ионный состав попутно-добываемой воды. В лабораторных условиях были проведены исследования по оценке коррозионной агрессивности модели пластовой воды (МПВ) нефтяного месторождения с различным содержанием нитрат-ионов. В результате исследо-

ваний выявлено, что наиболее агрессивными являются среды с содержанием нитрат-ионов в концентрации 1 г/л (см. табл. 6).

Основная опасность таких сред заключается в том, что они стимулируют питтинговую коррозию. В нашем случае скорость коррозионного проникновения при 20°С, определенная методом двойного фокусирования на металлографическом микроскопе (см. рис. 4), составила 0,8 мм/год.

В скважинных условиях при повышенной температуре и давлении скорость коррозионного проникновения будет намного выше. На рис. 5 приведена фотография муфты НКТ со следами питтинговой коррозии в результате воздействия тяжелой жидкости глушения.

В лабораторных условиях нами экспериментально установлено, что нитрат-ионы при определенных концентрациях способны стимулировать развитие ГТБ (гетеротрофные бактерии) и СВБ (см. табл. 7).

Как следует из результатов экспериментов, наличие в МПВ нитрат-ионов в концентрации 1,0 г/л стимулирует развитие СВБ и ГТБ.

Таблица 6 - Коррозионная агрессивность модели воды нефтяного месторождения с добавкой нитрата натрия

Среда	Скорость коррозии за 6 часов, г/м ² *час	Скорость коррозии за 24 часа, г/м ² *час	Скорость коррозии за 45 суток, г/м ² *час
МПВ + 0,5 г/л нитрат ионов	0,28	0,19	0,09
МПВ + 1 г/л нитрат ионов	0,36	0,28	0,42
МПВ + 5 г/л нитрат ионов	0,31	0,22	0,05
МПВ	0,29	0,24	0,12

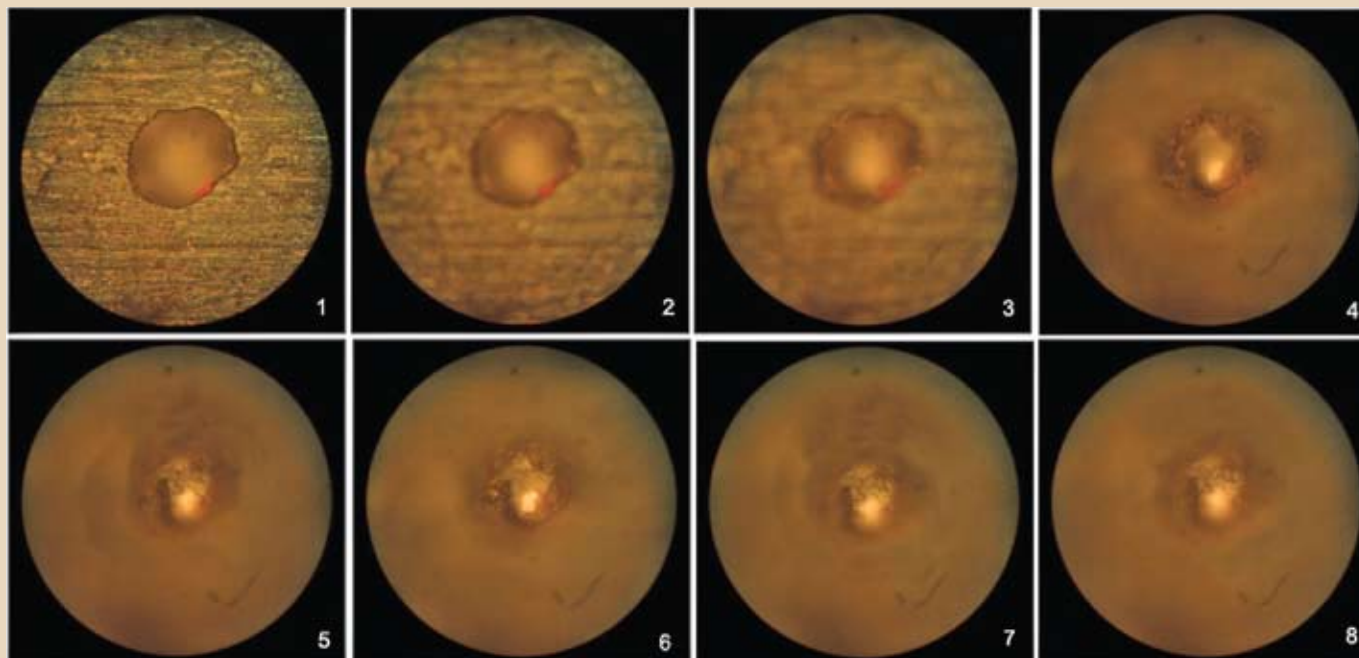


Рис. 4 – Определение глубины питтинга на стальной пластинке

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, только всеобъемлющий учет влияния применяемых реагентов и технологических жидкостей на коррозионную агрессивность попутно добываемых вод и транспортируемых сред дает истинное представление о коррозионной ситуации, складывающейся на конкретном нефтяном месторождении.

Для оценки коррозионных рисков от применения того или иного реагента, технологической жидкости необходимо проводить исследования коррозионной агрессивности составов в условиях, приближенных к реальным, существующих в скважинах и нефтепромысловых трубопроводах.



Рис. 5 - Питтинговая коррозия НКТ в результате воздействия ТЖГ

Список литературы:

1. Иванов Е. С. Ингибиторы коррозии металлов в кислых средах. Справочник.// - М.: «Металлургия», 1986, 175 стр.
2. Воробьева Г.Я. Коррозионная стойкость материалов в агрессивных средах химических производств.// - М.: «Химия», 1975, 816 с.
3. Саакян Л.С., Ефремов А.П., Соболева И.А. Защита

4. Улиг Г.Г., Ревя Р.У. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику: Пер. с англ./ Под ред. А.М.Сухотина.// -Л.: «Химия», 1989, 456 с.
5. Сергей Рябоконе, Михаил Ламосов, Алексей Бояркин. О целесообразности использования

- нитратов в качестве технологических жидкостей для глушения и ремонта скважин.// НТЖ «Технологии ТЭК». - 2007. - №3., с.54-56.
6. Роджерс В.Ф. Состав и свойства промысловых жидкостей. //М.: «Недра», 1967, 599 с.
7. Mudcins С.М., McClasston and Gould E.D. Heavy brines makes good fluid for completion packers // Oil and Gas J. - 1961.- Juli, 24, p.91-96.

Таблица 7 - Влияние нитрат-ионов на развитие биоценоза СВБ и ГТБ

Раствор	СВБ		ГТБ	
	Индекс активности	Количество, клеток/мл	Индекс активности	Количество, клеток/мл
МПВ + В*	50	10 ²	50	10
МПВ + 0,5г/л NO ₃ ⁻ +В	50	10 ²	100	10 ⁶
МПВ + 1г/л NO ₃ ⁻ +В	100	10 ⁴	100	10 ⁶
МПВ + 5г/л NO ₃ ⁻ +В	16,6	1-10	100	10 ⁴

*В – среда Постгейта + пептонная среда + культура СВБ + культура ГТБ