

УДК 622.276

ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИКОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ ДЛЯ СКВАЖИННОЙ ДОБЫЧИ НЕФТИ

Мавлиев А.Р.¹, Рогачев М.К., Мардашов Д.В.

Санкт-Петербургский государственный горный университет, Санкт-Петербург
¹e-mail: marneft@inbox.ru

Стрижнев К.В.

ООО «Газпромнефть НТЦ», г. Санкт-Петербург

Аннотация. *Представлены результаты лабораторных исследований антикоррозионных свойств водных растворов полифункциональных поверхностно-активных веществ и гидрофобных эмульсионных составов с учетом механизма коррозии внутрискважинного оборудования. Выявлено, что эмульсионный состав обладает свойствами профилактической антикоррозионной смазки и проявляет лучшие защитные по отношению к металлу свойства в сравнении с традиционно используемыми водными растворами поверхностно-активных веществ.*

Ключевые слова: *коррозия, внутрискважинное оборудование, поверхностно-активные вещества, ПАВ, гидрофобизатор, эмульсионный состав*

Коррозия внутрискважинного оборудования является одной из основных проблем при эксплуатации нефтяных скважин, особенно на месторождениях, вступивших в заключительную стадию разработки с высокой обводненностью добываемой продукции. Помимо потерь металла внутрискважинного оборудования результатом коррозии еще является вред от образующихся в результате обменных реакций продуктов, которые при проникновении в призабойную зону пласта (ПЗП) ухудшают ее фильтрационные свойства, а также попадая на прием скважинного насоса, препятствуют его нормальной работе, приводят к ускоренному износу рабочих органов и преждевременному выходу его из строя. Все это значительно повышает эксплуатационные затраты нефтегазодобывающих предприятий, что негативно отражается на себестоимости добываемой нефти.

Наиболее ценным элементом внутрискважинного оборудования, помимо насосной установки и насосно-компрессорных труб (НКТ), является обсадная колонна. В течение всего периода работы скважин износ эксплуатационной колонны усиливается из-за: многократных операций по устранению отложений солей, роста активности коррозионной среды, и ремонтных работ, связанных с обработкой ПЗП различными агрессивными жидкостями, а также применения пакеров, стирающих внутреннюю поверхность колонны и создающих локальные механические напряжения. Восстановление работоспособности эксплуатационной колонны возможно только путем проведения трудоемких и дорогостоящих капи-

тальных ремонтов скважин, имеющих низкую успешность. Поэтому для продления срока службы всего внутрискважинного оборудования необходимо применение мероприятий по замедлению процессов коррозии, т.е. по ее профилактике.

Наибольшую опасность для внутрискважинного оборудования представляет сероводородная коррозия, поскольку сероводород является сильным окислителем. Реликтовый сероводород изначально присутствует в составе пластовых нефтей многих месторождений Башкортостана, Татарстана, Удмуртии, Самарской, Оренбургской, Пермской и Астраханской областей [1]. Но с повсеместным применением на нефтяных месторождениях системы поддержания пластового давления сероводород появляется даже там, где его раньше не было (биогенный сероводород), в том числе и на крупных месторождениях Западной Сибири (Нижневартовский регион) [2]. Существуют сведения о выделении активных сульфатвосстанавливающих бактерий (СВБ) из высокотемпературных пластов, температура которых достигает 100 °С [3]. Как показывают исследования [4], наибольшее влияние на коррозию черных металлов оказывает не столько сам сероводород, сколько осадок сульфида железа (различных модификаций), а также адгезированный на металле биоценоз СВБ.

Коррозия внутрискважинного оборудования на месторождениях Ноябрьского региона Западной Сибири, взятого в данной работе в качестве примера, развивается преимущественно по уголекислотному механизму, в процессе которого происходит диссоциация угольной кислоты на бикарбонат-ион и ион водорода [5]. Таким образом, уголекислотная коррозия в присутствии водной фазы представляет собой электрохимический процесс. Количество уголекислоты в водной фазе и скорость коррозии пропорциональны парциальному давлению CO_2 в системе. Установлено, что в условиях Западной Сибири уголекислотная коррозия протекает с образованием осадка карбонатных соединений железа и кальция [5].

Известно, что уголекислотная коррозия отличается многообразием видов коррозионных повреждений и наряду с равномерной коррозией зачастую возникают локальные коррозионные повреждения, которые из-за высокой скорости проникновения наиболее опасны. Исследователями [5] выявлено два вида локальных повреждений:

1. Обычная язвенная коррозия с хорошо выраженными склонами язв, основной причиной которой является химическая неоднородность металла. Участки вокруг неметаллических включений играют роль анодов по отношению к основному металлу и подвергаются интенсивному электрохимическому растворению.

2. Обширная по площади язвенная коррозия, которая перемежается краями и островками, незатронутыми коррозией, зависящая от следующих факторов:

- химического состава и вида термической обработки металла;
- температуры;
- скорости потока жидкости;
- состава водной фазы.

Предполагается, что данный вид коррозии протекает в две стадии. На первой стадии карбонат кальция откладывается на участках поверхности металла, превращая их в катодные зоны. Там, где карбонат кальция отслоился из-за турбулентности потока, механических деформаций и других факторов, возникают анодные зоны, которые начинают интенсивно корродировать с образованием язв. На второй стадии приэлектродный слой обогащается ионами железа, благодаря этому создаются условия для осаждения карбоната железа, на склонах и дне язв, что блокирует коррозию. Участки язв, где отслоился карбонат железа вновь превращаются в активные аноды и на их месте возникают «язвы в язве». Такой механизм развития коррозионных очагов объясняет ступенчатый или ребристый вид поверхности поврежденного металла [5].

Для защиты от описанных выше видов коррозии известны следующие методы:

- подбор внутрискважинного оборудования с учетом сталей, устойчивых к данным видам коррозии;
- профилактика образования биогенного сероводорода;
- предотвращение осадкообразования;
- применение ингибиторов коррозии.

На практике, для защиты внутрискважинного оборудования специально подобранные антикоррозионные жидкости применяют в следующих вариациях [5]:

– заполняют весь ствол добывающих и нагнетательных скважин на период их консервации (в этом случае эти жидкости называются консервационными) или межтрубное (надпакерное) пространство нагнетательных скважин на период их эксплуатации (в этом случае их называют надпакерными);

– обрабатывают ПЗП добывающих скважин, в результате чего, постепенно выносимый потоком добываемой жидкости антикоррозионный состав в течение длительного времени обеспечивает защиту всего оборудования, находящегося на пути его следования;

– создают профилактическую антикоррозионную смазку, защищающую поверхность металла за счет образования адсорбционного слоя поверхностно-активных веществ (ПАВ), препятствующего контакту агрессивных металлу жидкостей и газов.

Последние тенденции в отечественной и мировой нефтегазовой отрасли показывают ориентацию на применение при ремонте скважин комплексных технологий и использование полифункциональных технологических жидкостей, когда проведение одной технологической операции приводит к целому спектру положительных результатов. С этой позиции наиболее интересны жидкости глушения и технологические жидкости, используемые при проведении капитального ремонта скважин [6, 7]. Помимо основных своих функций они имеют дополнитель-

ные: гидрофобизация водонасыщенных интервалов пласта, очистка ПЗП от асфальто-смолисто-парафиновых отложений (АСПО) и механических примесей, снижение реологических характеристик вязких нефтей, бактерицидная обработка, поглощение сероводорода, защита внутрискважинного оборудования от коррозии и др.

В данной работе с учетом описанного выше механизма коррозии внутрискважинного оборудования на месторождениях Западной Сибири исследуются антикоррозионные свойства разработанной авторами технологической жидкости (гидрофобно-эмульсионный состав), а также приводится сравнение ее защитных свойств с полифункциональными водными растворами ПАВ.

Для лабораторных исследований были приготовлены следующие водные растворы ПАВ (использовалась модель пластовой воды, состав и минерализация (19 г/л) которой характерны для месторождений Ноябрьского региона Западной Сибири) и эмульсионные составы:

1. Водная дисперсия ингибитора коррозии Нефтехим 40 (ТУ 2415-009-22657427-2001).

2. Водная дисперсия ингибитора коррозии Нефтехим НС (ТУ 2415-009-22657427-2001).

3. Водная дисперсия гидрофобизатора НГ-1 (ТУ 2229-002-22650721-2002).

4. Гидрофобный эмульсионный состав (ГЭС), компонентами которого являются:

- модель пластовой воды;
- дизельное топливо;
- эмульгатор марки ЯЛАН-Э2 (ТУ 2458-001-22650721-2009), разработанный совместно сотрудниками ООО «Синтез-ТНП» (г. Уфа, Республика Башкортостан) и авторами [8].

Исследование активности коррозионной защиты водных растворов ПАВ проводилось в соответствии с ГОСТ 9.908-85, ГОСТ Р 9.905-2007 и ГОСТ Р 9.907-2007. Испытанию подвергались образцы пластин, изготовленные из стали марки Ст-3 размером 30x50x3 мм, которые перед проведением эксперимента тщательно шлифовались, обезжиривались и помещались в исследуемые растворы при температуре 20 °С. Скорость коррозии определялась по потере массы образцов, и, с учетом размеров и плотности материала пластин, пересчитывалась в потерю толщины. Результаты исследований представлены на рис. 1-3.

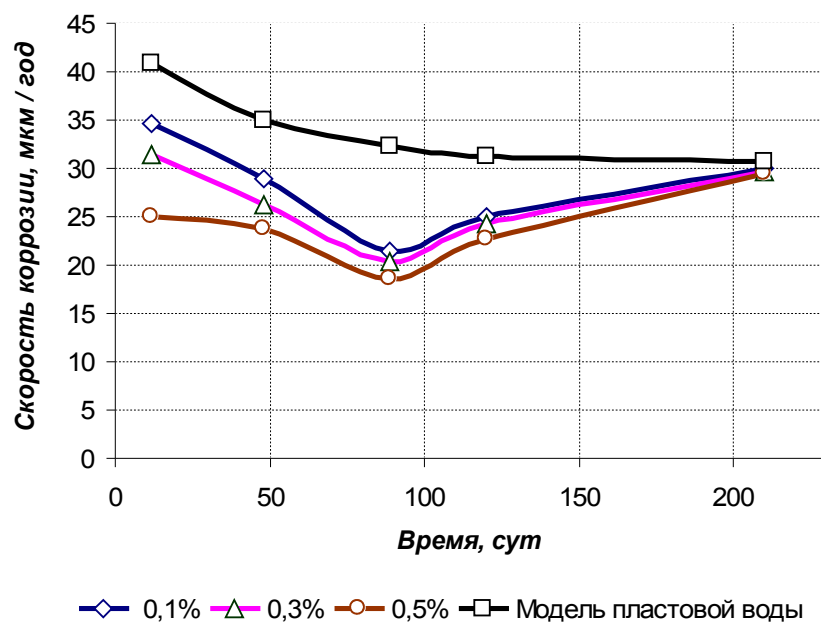


Рис. 1. Динамика скорости коррозии стали марки Ст-3 в водной дисперсии гидрофобизатора НГ-1 различной концентрации

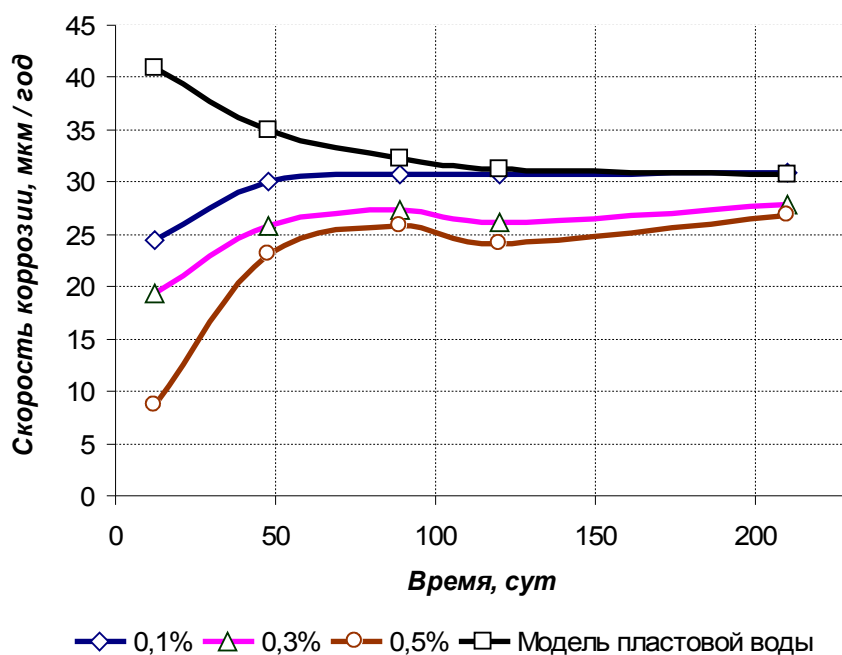


Рис. 2. Динамика скорости коррозии стали марки Ст-3 в водной дисперсии ингибитора коррозии Нефтехим 40 различной концентрации

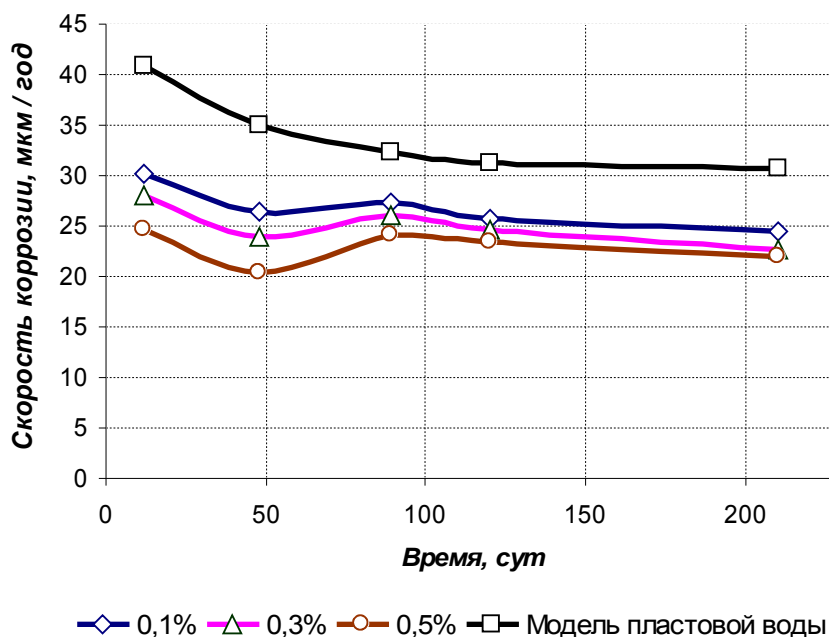


Рис. 3. Динамика скорости коррозии стали марки Ст-3 в водной дисперсии ингибитора коррозии Нефтехим НС различной концентрации

В результате проведения исследований коррозии стальных пластин в растворах ПАВ можно сделать следующие заключения:

1. В водной дисперсии гидрофобизатора марки НГ-1 в течение первых 90 суток скорость коррозии замедляется, но при этом снижается влияние концентрации ПАВ. Далее происходит постепенный рост скорости коррозии, и ее практически полное выравнивание со значением скорости коррозии в модели пластовой воды по истечении 210 суток с начала эксперимента. Данное снижение антикоррозионных свойств может быть объяснено процессом адсорбции ПАВ на продуктах коррозии, концентрация которых с течением времени повышалась.

2. Ингибитор коррозии марки Нефтехим 40 проявляет лучшие антикоррозионные свойства в водной дисперсии лишь на начальном этапе коррозии (первые 70 суток). Причем если скорость коррозии в модели пластовой воды и в водных дисперсиях других изучаемых ПАВ в самом начале эксперимента максимальна, то при проведении исследований с реагентом Нефтехим 40 наблюдается минимальное значение скорости коррозии.

3. Водная дисперсия ингибитора коррозии марки Нефтехим НС проявляет наиболее стабильные и лучшие антикоррозионные свойства в течение длительного периода (на протяжении всего эксперимента – 210 суток).

Разработанный авторами гидрофобно-эмульсионный состав может быть использован не только для блокирования и гидрофобизации промытых интервалов пласта, но и в качестве профилактической антикоррозионной смазки внутрис-

скважинного оборудования при проведении операций по глушению скважин, перераспределению фильтрационных потоков, или при специальной обработке консервированных скважин и надпакерных участков нагнетательных скважин. Для подтверждения наличия у данного состава антикоррозионных свойств были проведены лабораторные исследования двух гидрофобных эмульсионных составов ГЭС-1 и ГЭС-2, имеющих различную концентрацию эмульгатора марки ЯЛАН-Э2. Исследования выполнялись при температуре 20 °С. Подготовка к эксперименту проводилась в следующей последовательности. Образцы пластин, изготовленные из стали Ст-3, погружались в модель пластовой воды. Затем вода сверху заливалась исследуемым эмульсионным составом, после чего образцы перемещались из воды в эмульсию и выдерживались в течение 10 мин для формирования адсорбционной пленки на смоченной водой поверхности металла (моделирование скважинных условий). Далее образцы выдерживались в течение 10 мин на воздухе для удаления избытка реагента и помещались в емкости с моделью пластовой воды, состав которой аналогичен предыдущим исследованиям. Для проведения измерений образцы металлических пластин извлекались из водного раствора, очищались от продуктов коррозии, обезжиривались и сушались, после чего рассчитывалась скорость коррозии. После однократного измерения исследуемый образец стальной пластины исключался из дальнейшего эксперимента.

В результате проведенных исследований двух эмульсионных составов выявлена их 100 % коррозионная защита в течение всего периода проведения эксперимента (70 суток), исходя из чего, можно предположить о более длительном их защитном эффекте. Для наглядности сравнения антикоррозионных свойств ГЭС с водными растворами ПАВ на рис. 4-5 представлены фотографии стальных пластин, погруженных в водный раствор по истечении 70 суток от начала эксперимента.



Рис. 4. Фотография стальной пластины в водном растворе ингибитора коррозии марки Нефтехим НС

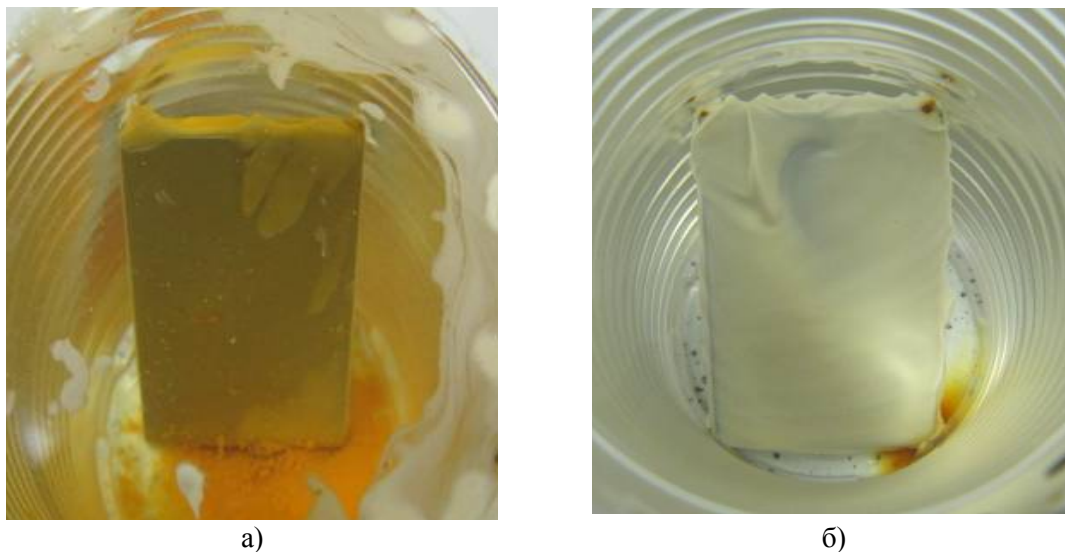


Рис. 5. Фотографии стальных пластин в приготовленной модели пластовой воды, предварительно обработанных:

а) ГЭС-1; б) ГЭС-2 (с повышенным содержанием эмульгатора)

В результате выполненных исследований антикоррозионных свойств гидрофобно-эмульсионного состава можно сделать следующие выводы:

1. В процессе коррозии образца стальной пластины в водном растворе ПАВ на его поверхности образуется слой продуктов коррозии, который к тому же накапливается на дне емкости (см. рис. 4) в виде нерастворимого осадка.

2. При осмотре образца, обработанного ГЭС-1 (см. рис. 5), видно, что часть эмульсии отслоилась от поверхности металла и оказалась на поверхности приготовленной модели пластовой воды, но оставшийся адсорбционный слой надежно защищает металл от коррозии. Продукты коррозии образуются лишь на местах контакта пластины с поверхностью емкости, где нарушен адсорбционный слой эмульсии, но данная коррозия незначительна и практически не оказывает влияния на уменьшение массы пластины.

3. Антикоррозионный адсорбционный слой из ГЭС-2, характеризующегося повышенным содержанием эмульгатора по сравнению с ГЭС-1, оказался наиболее стойким и остался в неизменном виде по истечении 70 суток с начала эксперимента. Данное обстоятельство свидетельствует об улучшении адгезионных свойств эмульсионного состава с металлом при повышении в нем содержания эмульгатора марки ЯЛАН-Э2, хотя и в данном случае наблюдается незначительная коррозия на месте контакта пластины со стенками емкости.

Несмотря на то, что результаты проведенных исследований были получены при стандартной температуре и в статических условиях, длительное наблюдение за процессами коррозии, происходящими в стандартных условиях, позволяет выявить механизм проходящих процессов. Поскольку механизм коррозионной защиты исследованных ПАВ одинаков как для углекислотной коррозии в пласто-

вых условиях, так и для преимущественно кислородной коррозии в стандартных условиях, можно с большой долей вероятности качественно прогнозировать полученные результаты исследований. Для получения количественных прогнозов применительно к конкретным пластовым условиям потребуются проведение дополнительных исследований на специальном оборудовании, обеспечивающем моделирование термобарических процессов, максимально приближенных к пластовым.

Выполненные исследования антикоррозионных свойств технологических жидкостей позволяют сделать следующие выводы:

1. Исследованные полифункциональные ПАВ при их применении в водных растворах имеют следующие особенности:

– наиболее эффективными и стабильными антикоррозионными свойствами в течение длительного времени обладает ингибитор коррозии марки Нефтехим НС;

– антикоррозионные свойства ингибитора коррозии Нефтехим 40 лучшим образом проявляются лишь в начальный период времени (в течение первых 70 суток исследований);

– применение гидрофобизатора НГ-1 в водных растворах позволяет снизить скорость коррозии в течение относительно непродолжительного периода времени (150 суток), его действие несколько хуже в сравнении с другими исследованными ингибиторами коррозии.

2. Полифункциональные эмульсионные составы, обладающие блокирующими и гидрофобизирующими свойствами, могут быть использованы в качестве профилактической антикоррозионной смазки. В стандартных условиях они обладают 100 % антикоррозионными свойствами и являются лучшей альтернативой водным растворам ПАВ.

3. Повышение концентрации эмульгатора марки ЯЛАН-Э2 в эмульсионном составе приводит к улучшению его адгезионных свойств по отношению к металлу и, соответственно, может увеличить длительность коррозионной защиты внутрискважинного оборудования.

4. Применение ГЭС при текущих и капитальных ремонтах скважин, а также при специальных обработках межтрубного пространства консервированных и нагнетательных скважин позволит в течение длительного времени защитить внутрискважинное оборудование от коррозии, тем самым увеличивая межремонтный период и повышая эффективность эксплуатации скважин.

Литература

1. Мухаметшин М.М., Рогачев М.К. Повышение эффективности эксплуатации нефтепромысловых систем на месторождениях сероводородсодержащих нефтей. Уфа: Изд-во УГНТУ, 2001. 127 с.
2. Вавер И.И. Факторы, определяющие содержание сероводорода в продукции скважин и методы борьбы с сульфатредукцией на нефтяных месторождениях Нижневартовского региона // Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности: реф.науч.-техн. сб. / ВНИИОЭНГ. 1983. №2. С. 5 - 6.
3. M. Magot, L Carreau, R Matheron. Thermophilic Bacteria from an Oil-Producing Well // 6th Int. Symp. Microb. Ecol. (ISME-6). Barcelona, Spain, 1992. P. 209.
4. Гоник А.А. Сероводородная коррозия и меры ее предупреждения. М.: Недра, 1966. 174 с.
5. Маркин А.Н., Подкопай А.Ю., Низамов Р.Э. Коррозионные повреждения насосно-компрессорных труб на месторождениях Западной Сибири // Нефтяное хозяйство. 1995. №5. С. 30 - 33.
6. Рогачёв М.К., Стрижнев К.В. Борьба с осложнениями при добыче нефти. М.: Недра-Бизнесцентр, 2006. 295 с.
7. Токунов В.И., Саушин А.З. Технологические жидкости и составы для повышения продуктивности нефтяных и газовых скважин. М.: Недра-Бизнесцентр, 2004. 711 с.
8. Пат. 2414290 РФ Эмульгатор обратных водонефтяных эмульсий / М.К. Рогачев [и др.]. // Бюл. 2011. № 8. С. 3

INVESTIGATION OF THE CORROSION-PREVENTING PROPERTIES OF THE PROCESS LIQUIDS FOR THE BOREHOLE OIL PRODUCTION

A.R. Mavliev ¹, M.K. Rogatchev, D.V. Mardashov
Saint-Petersburg State Mining University, Saint-Petersburg, Russia
¹*e-mail:mapneft@inbox.ru*

K.V. Strizhnev
«Gazpromneft STC» LLC, Saint-Petersburg, Russia

Abstract. *The results of laboratory investigations of the corrosion-preventing properties of the water solution of the polyfunctional surfactants and hydrophobic emulsion compositions according to the corrosion mechanism of the downhole equipment are presented. It is found out the emulsion composition has prophylactic corrosion preventing properties as lubricant and demonstrates better protection to metal properties by comparison with traditional water solution of the surfactants.*

Keywords: *corrosion, downhole equipment, surfactants, oil wetting agent, emulsion composition*

References

1. Mukhametshin M.M., Rogachev M.K. Povyshenie effektivnosti ekspluatatsii neftepromyslovykh sistem na mestorozhdeniyakh serovodorodsoderzhashchikh neftei (Improving efficiency of oil-field systems at fields with Sour oils). Ufa: UGNTU, 2001. 127 p.
2. Vaver I.I. Faktory, opredelyayushchie sodержanie serovodoroda v produktsii skvazhin i metody bor'by s sul'fatreduktsiei na neftyanykh mestorozhdeniyakh Nizhnevartovskogo regiona (Factors determining the concentration of hydrogen sulfide in the well production and methods of sulfate reduction control in oil fields in Nizhnevartovsk region) in *Korroziya i zashchita v neftegazovoi promyshlennosti: ref.nauch.-tekhn. sb. (Corrosion and Protection in the Petroleum and Gas Industry)*. VNIIOENG, 1983, Issue 2, pp. 5 - 6.
3. M. Magot, L Carreau, R Matheron. Thermophilic Bacteria from an Oil-Producing Well // 6th Int. Symp. Microb. Ecol. (ISME-6). Barcelona, Spain, 1992. P. 209.
4. Gonik A.A. Serovodorodnaya korroziya i mery ee preduprezhdeniya (Hydrogen sulfide corrosion and its control). Moscow: Nedra, 1966. 174 p.
5. Markin A.N., Podkopai A.Yu., Nizamov R.E. Korroziionnye povrezhdeniya nasosno-kompressornykh trub na mestorozhdeniyakh Zapadnoi Sibiri (Corrosive damage to the tubing in Western Siberia). *Neftyanoe khozyaistvo - Oil Industry*, 1995, Issue 5, pp. 30 - 33.
6. Rogachev M.K., Strizhnev K.V. Bor'ba s oslozhnennyami pri dobyche neftei (Struggle with complications in oil production). Moscow: Nedra-Biznestsentr, 2006. 295 p.

7. Tokunov V.I., Saushin A.Z. Tekhnologicheskie zhidkosti i sostavy dlya povysheniya produktivnosti neftyanykh i gazovykh skvazhin (Process fluids and compositions for increasing the productivity of oil and gas wells). Moscow: Nedra-Biznestsentr, 2004. 711 p.

8. Patent 2414290 of Russian Federation. Emulsifier of return water-oil emulsions / M.K. Rogachev et al. Date of publication: 20.03.2011.