

УДК 628.147.22

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ БОРЬБЫ С H₂S И CO₂ КОРРОЗИЕЙ В ДОБЫВАЮЩИХ СКВАЖИНАХ



DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY TO COMBAT H₂S AND CO₂ CORROSION IN PRODUCTION WELLS

Самойлов Михаил Игоревич

студент направления подготовки 21.04.01
«Нефтегазовое дело»
(магистерская программа «Эксплуатация скважин
в осложнённых условиях»),
Санкт-Петербургский горный университет
императрицы Екатерины II
mikhail17102000@gmail.com

Савенок Ольга Владимовна

доктор технических наук,
профессор кафедры разработки и эксплуатации
нефтяных и газовых месторождений,
Санкт-Петербургский горный университет
императрицы Екатерины II
Savenok_OV@pers.spmi.ru

Аннотация. Процесс добычи углеводородов из земных недр протекает при крайне агрессивных условиях внутри скважины, которые с учётом будущих перспектив нефтегазовой промышленности будут только ухудшаться. Одной из основных проблем выхода из строя внутрискважинного и скважинного оборудования, а, следовательно, и длительного простоя скважин, является агрессивная коррозионная среда, которую создают такие кислые газы, как сероводород (H₂S) и углекислый газ (CO₂), являющиеся в большинстве случаев естественными спутниками нефтегазопродуктов. Самым распространённым методом борьбы с коррозией металлов на сегодняшний день является применение ингибиторов, из-за их технической и экономической доступности применения, а также относительно высокой эффективности. В статье рассматриваются основные алгоритмы коррозионного взаимодействия CO₂ и H₂S с металлом. Проводится обзор эффективности применения наиболее распространённых ингибиторных составов в условиях повышенных температур, а также рассматриваются альтернативные перспективные пути развития в области ингибирования коррозии.

Ключевые слова: механизм углекислотной коррозии; механизм сероводородной коррозии; механизм коррозии при одновременном присутствии CO₂ и H₂S; ингибиторы коррозии; исследования поведения ингибиторов в условиях высокотемпературной коррозии; актуальные вопросы в области высокотемпературной коррозии; ингибиторы высокотемпературной коррозии на основе карбоновой кислоты и альдегидов.

Samoilov Mikhail Igorevich

Student Training Direction 21.04.01
«Oil and Gas Business»
(Master's Program «Operation of Wells
in Complicated Conditions»),
Saint Petersburg Mining University
mikhail17102000@gmail.com

Savenok Olga Vadimovna

Doctor of Technical Sciences,
Professor of the Department
of Development and Operation
of Oil and Gas Fields,
Saint Petersburg Mining University
Savenok_OV@pers.spmi.ru

Annotation. The process of extracting hydrocarbons from the earth's interior takes place under extremely aggressive conditions inside the well, which, taking into account the future prospects of the oil and gas industry, will only worsen. One of the main problems of failure of downhole and downhole equipment, and, consequently, long-term downtime of wells, is an aggressive corrosive environment, which is created by acid gases such as hydrogen sulfide (H₂S) and carbon dioxide (CO₂), which are in most cases natural companions' oil and gas products. The most common method of combating the corrosion of metals today is the use of inhibitors, due to their technical and economic application, as well as their relatively high efficiency. The article discusses the main algorithms for the corrosion interaction of CO₂ and H₂S with metal. A review of the effectiveness of the use of the most common inhibitor compositions at elevated temperatures is carried out, and alternative promising ways of development in the field of corrosion inhibition are also considered.

Keywords: mechanism of carbon dioxide corrosion; hydrogen sulfide corrosion mechanism; mechanism of corrosion in the simultaneous presence of CO₂ and H₂S; corrosion inhibitors; studies of the behavior of inhibitors under conditions of high-temperature corrosion; topical issues in the field of high-temperature corrosion; high-temperature corrosion inhibitors based on carboxylic acid and aldehydes.

Введение
Углеводороды (нефть, природный газ, газовый конденсат) на протяжении уже сотен лет являются одним из главнейших источников энергии и производственного сырья для человечества, и, согласно прогнозам ведущих энергетических сообществ, в ближайшее время возобновляемые источники энергии (ядерная и зеленая энергетика) занять их нишу в энергетическом секторе мировой экономики не способны [1].

Условия эксплуатации наземного и подземного оборудования, преимущественно состоящего из металла, в процессе добычи, транспортировки и хранения углеводородов являются агрессивными: высокие температуры, кислые газы (H_2S , CO_2), высокая солёность и/или кислотность продукции, наличие нескольких фаз в потоке и т.д. В связи с этим, значительно возрастает коррозионная активность контактных металлических частей [2, 3].

С экономической точки зрения денежные потери из-за коррозии оборудования топливно-энергетического комплекса (ТЭК) подразделяются на прямые и косвенные. К прямым относятся затраты на замену вышедших из строя частей и мероприятия по ингибированию коррозии. Согласно данным различных аналитических агентств ежегодно на данные мероприятия уходит порядка 4,2 % от валового внутреннего продукта (ВВП) страны. К косвенным затратам относят утечки в линиях газо- и нефтепроводов, простои добывающих скважин, снижение эффективности очистного оборудования и, как следствие, понижение качества товарной продукции и т.д. Экспертные оценки данного вида потерь численно разнятся из-за трудоёмкости задачи, и примерно составляют несколько миллиардов долларов в год.

Таким образом, проблема максимального снижения влияния коррозионного эффекта и продления срока службы оборудования ТЭК, в особенности подземного, является одной из наиболее актуальных задач для инженеров на сегодняшний день.

Механизм углекислотной коррозии

Углекислый газ в добываемой продукции нефтяных, газовых и газоконденсатных скважин является причиной возникновения углекислотной коррозии внутрискважинного оборудования. Некоторое его количество содержится в природном газе и сырой нефти, также его использование перспективно для повышения нефтегазоотдачи пластов в, так называемом, *sucling*-процессе [4].

При углекислотной коррозии наиболее часто встречаются сплошная (общая) и местная (точечная) подвиды коррозии. Общая коррозия зависит от химического состава и микроструктуры стали и многих физико-химических параметров внутри скважины: химического состава добываемой продукции, водородного показателя среды (pH), парциального давления CO_2 , температуры, солёности продукции и т.д. Точечная же коррозия CO_2 изучена в меньшей степени, но считается, что основным влияющим на неё фактором является вид газожидкостного потока [1, 4, 5].

Механизмы углекислотной коррозии стали в углеводородных средах сложны, многообразны и почти для каждого месторождения индивидуальны, однако выделяют некоторые общие черты и закономерности в их протекании. Чаще всего они протекают по алгоритмам электрохимической коррозии, под которой понимают разрушение металлических материалов под воздействием коррозионных сред, проводящих электрический ток. Это самый распространённый вид коррозии, так как встречается везде, где есть влага. Причиной электрохимической коррозии является термодинамическая неустойчивость металлов в водных растворах [1, 6, 7].

На анодных участках поверхности металла осуществляется процесс окисления железа, согласно уравнению:



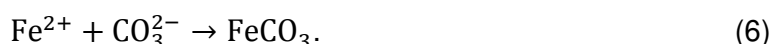
На катодном участке, как характерная особенность действия CO_2 , наблюдается более интенсивное выделение водорода, согласно уравнению:



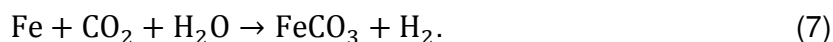
В водной среде происходит гидратация молекул CO_2 , в результате чего образуется углекислота (H_2CO_3) согласно уравнению:



Далее углекислота диссоциирует в соответствии с уравнениями (4) и (5), в результате чего образуется кристаллический слой карбоната железа ($FeCO_3$) по формуле:



Обобщая уравнения (1) – (6), общая реакция коррозии CO₂ в водных растворах может быть записана в виде:



Слой карбоната железа, оседающий на стенках контактных металлических частей, способен замедлять диффузию участвующих в реакционном процессе частей, тем самым понижая скорость коррозии. Защитная эффективность данного кристаллического слоя зависит от условий его формирования [8]. Эмпирическим путём было доказано, что для формирования защитного слоя накипи необходима повышенная температура, повышенный уровень pH и отсутствие турбулентности потока. В кислой среде (pH < 4) карбонат железа растворяется и его формирования не происходит. Скорость углекислотной коррозии стали без защитного покрытия FeCO₃ очень высока (≥ 20 мм/год), в то время как с покрытием < 1 мм/год [6, 9, 10].

Механизм кислой (H₂S) коррозии

Сероводород (H₂S) является агрессивным кислым газом, попутно добываемым с основной углеводородной продукцией. При контакте с трубной сталью является основной причиной её сульфидного коррозионного растрескивания (СКРН) [11, 12].

С электрохимической точки зрения механизм сероводородной коррозии проходит в 3 этапа. На первом этапе происходит анодный процесс окисления железа по формуле (1) и образование сульфидной плёнки (FeS) по формуле (8). Защитный потенциал сульфидной окалины зависит от условий её формирования и химического состава продукции, а именно, чем выше температура образования, тем он выше, при pH = 3–5 сульфид железа выпадает в осадок, образуя защитную плёнку, при pH = 5–7 осаждённый сульфид железа является аморфным, однако в присутствии хлорид-ионов пленка не образуется вовсе [13, 14, 15].



Параллельно с этим идет реакция диссоциации молекулы сероводорода по формулам (9) – (10).



Второй этап включает в себя ассимиляцию избыточных электронов из корродирующей стали ионами водорода, восстанавливающимися на катоде, согласно уравнению (11).



На третьей стадии восстановленный водород адсорбируется на поверхности металла и диффундирует внутрь его кристаллической решётки. Общий алгоритм сероводородной коррозии представлен на рисунке 1.

Высокое скопление водорода внутри кристаллической решётки стали, а также на границе неметаллических включений, является причиной возникновения в ней внутренних напряжений и последующее её разрушение [16–18].

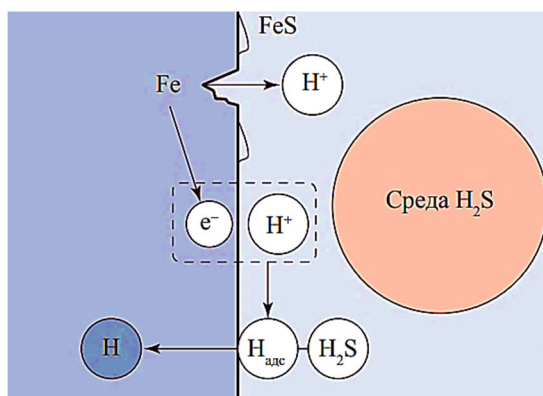


Рисунок 1 – Электрохимический процесс взаимодействия сероводородсодержащей среды с металлической поверхностью

Механизм коррозии при одновременном присутствии CO₂ и H₂S

При одновременном присутствии двух агрессивных газов (CO₂ и H₂S), определяющим параметром, от которого будет зависеть доминанция одного вида коррозии над другим, является их парциальное давление. Поскольку внутренние слои сульфида железа обладают более высокими адгезивными свойствами и защитой, чем карбонатный слой, ожидается, что скорость коррозии будет меньше, чем в присутствии одного CO₂. На рисунке 2 представлен график возможных моделей протекания процесса коррозии в зависимости от соотношения парциальных давлений газов [19].

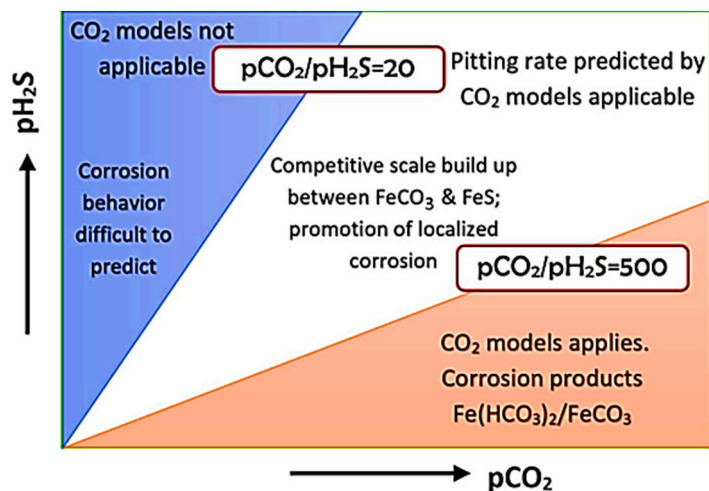


Рисунок 2 – Режимы коррозии в присутствии H₂S и CO₂

Из графика видно, что при соотношении парциальных давлений от 20 до 500 будет доминировать точечная коррозия. Данный вывод основан на том, что в этих условиях существует вероятность того, что защитный слой сульфида железа будет покрывать не всю контактную поверхность стали.

Ингибиторы коррозии

Ингибиторы коррозии – это химические вещества, вводимые в скважину в определенных дозах, с целью защиты металлических частей скважинной конструкции и внутрискважинного оборудования от коррозионного воздействия агрессивных сред.

По принципу действия ингибиторы коррозии подразделяются на ингибиторы, образующие защитный слой (плёнку), адсорбируясь на поверхности металла, и на ингибиторы, регулирующие параметры среды (поддержание уровня pH, поглощение H₂S, CO₂ и т.д.) [9].

Процесс закачки ингибитора в скважину (трубное или затрубное пространство) может быть непрерывным либо периодическим. Хотя и доказано, что непрерывное поступление защитного агента в скважину обеспечивает лучшие результаты, но, как правило, это нецелесообразно с экономической точки зрения, и в большинстве случаев ингибитор подается в периодическом режиме. В скважины с высокой степенью коррозионного поражения требуется ежедневное дозирование агента. Для расчёта массы нагнетаемого в скважину ингибитора используется эмпирическое правило «одной третьей», которое гласит, что третья часть закачанного ингибитора необратимо адсорбируется на породе пласта, другая третья часть выносится из скважины за первые несколько дней после закачки, и только последняя третья часть длительное время находится внутри скважины, оказывая положительный эффект [19, 20]. Исходя из этого, масса ингибитора для закачки рассчитывается по формуле (12).

$$M_{\text{инг}} = 3 \cdot C_{\text{и.к.}} \cdot Q_{\text{ж}} \cdot T_{\text{в}}, \quad (12)$$

где $C_{\text{и.к.}}$ – концентрация ингибитора, обеспечивающая необходимый результат, кг/т; $Q_{\text{ж}}$ – дебит скважины по жидкости, тонн/сут.; $T_{\text{в}}$ – планируемое время выноса ингибитора коррозии из пласта, сут.

Для обеспечения максимальной эффективности процесса ингибирования коррозии необходимо выполнение следующих задач:

- выбрать эффективный ингибитор, посредством обширных лабораторных испытаний для оценки систем ингибирования коррозии;

- организовать программу мониторинга для контроля над эффективностью проведения мероприятия.

Далее рассматриваются составы наиболее часто используемых ингибиторов в нефтегазовой промышленности.

Ингибиторы на основе имидазолин и его производных

На сегодняшний день существует огромное количество разнообразных по составу ингибиторов коррозии, однако в их основе лежит определённое количество базовых соединений жирных кислот и азотосодержащих молекул [21, 22]. Наибольшее распространение среди ингибиторов получили жирные имидазолины, состоящие из полиэтилен аминов и жирных кислот, из-за их способности к растворению в углеводородной основе и образованию защитного покрытия на поверхности металла. На рисунке 3 представлена структура молекулы имидазолина [23, 24].

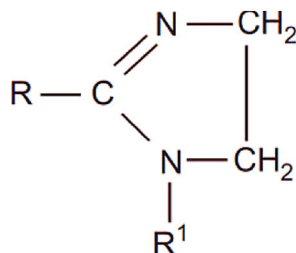


Рисунок 3 – Структурная формула имидазолина

Способностью к формированию защитного слоя обладает азотистая (амины) функциональная группа, которая благодаря положительному заряду присоединяется к отрицательно заряженной поверхности металла, а алкильная олеофильная часть соединения обеспечивает растворимость в молекулах масла, тем самым предотвращая проникание агрессивных сред к поверхности. Именно алкильная группа играет основную роль в повышении эффективности ингибитора, а именно, чем длиннее алкильный хвост, тем эффективнее его действие. Лабораторные испытания углеродистой стали подтверждают, что при определённой концентрации ингибитора коррозионное влияние снижается более чем на 95 %. Аналогичные тенденции показали производные имидазола: 2-этил-4-метилимидазол и 1-бензил имидазол, которые показали 82 % эффективность [25–27].

Ингибиторы на основе аминов

Ингибиторы коррозии на основе аминов относятся к классу пленкообразующих защитных веществ адсорбционного типа, применяемых в основном при коррозии CO₂. Аминами называют вещества производные от молекулы аммиака (NH₃), в которой атом водорода заменён на углеводородный радикал. В зависимости от количества замещённых атомов выделяют первичные, вторичные, третичные и четвертичные амины. Химическое строение таких молекул приведено на рисунке 4 [23].

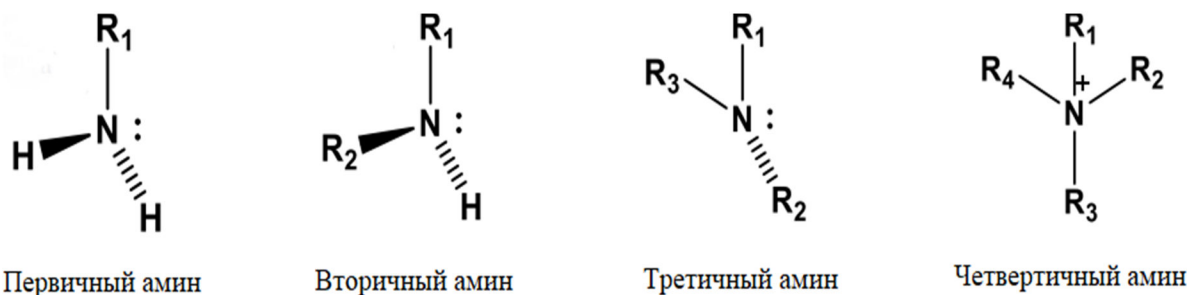


Рисунок 4 – Структурная формула аминов

Принцип действия схож с ингибиторами имидазолинового типа: атом азота адсорбируется на поверхности металла, а присоединенная к нему алкильная группа, проникая в раствор, создает гидрофобный слой, отталкивающий агрессивную среду. Преимуществом данных ингибиторов над имидазолинами является их относительная дешевизна, однако, по мере увеличения числа атомов углерода в алкильной цепи их растворимость понижается [28]. Пример ингибиторов на основе аминов представлен на рисунке 5 [29–31].

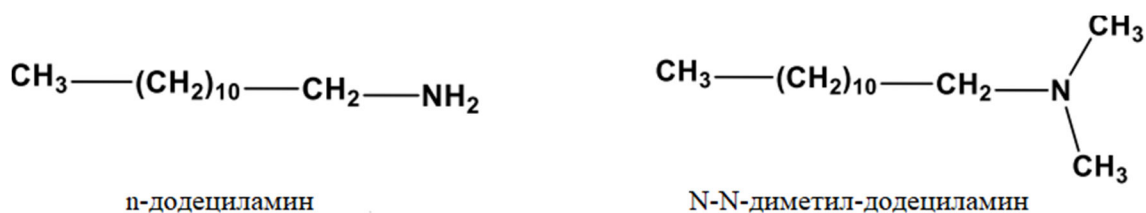


Рисунок 5 – Структурные формулы ингибиторов на основе аминов

Ингибиторы на основе амидов

Амиды – это химические соединения, предшествующие имидазолинам, которые включают в себя карбонильную группу, содержащую атом кислорода, и аминогруппу, как показано на рисунке 6.

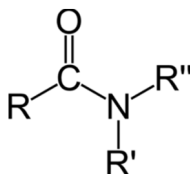


Рисунок 6 – Структурная формула амидов

На рисунке 7 представлены структурные формулы ингибиторов коррозии на основе амидов.

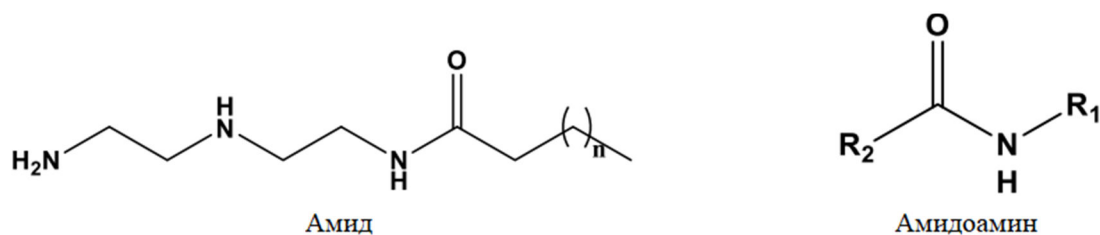


Рисунок 7 – Структурные формулы ингибиторов на основе амида

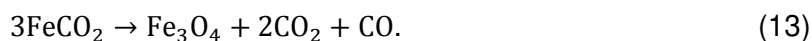
Амидоамины обладают рядом существенных преимуществ по сравнению с алкиламинами и имидазолинами [32–34]:

- способность получать больше атомов азота, вследствие чего проявлять большую поверхностную активность на металле;
- способность к нейтрализации большинства кислот;
- растворим в воде, вследствие чего обладает более высокой температурой вспышки и безопасностью использования;
- дешевизна производства.

Обоснование проблемы

На сегодняшний день большинство месторождений нефти, газа и конденсата находятся на падающей и завершающей стадиях добычи, все труднее становится открывать новые месторождения с традиционными (легкоизвлекаемыми) запасами. Следовательно, всё больше прослеживается тенденция необходимости разработки трудноизвлекаемых запасов. Глубина скважин будет лишь расти, а с ней температура и давление, поэтому возникает необходимость в ингибиторах коррозии, способных эффективно действовать в таких экстремальных условиях [35, 36].

В механизме коррозии температура главным образом определяет морфологию и свойства твердых продуктов коррозии: FeCO_3 и FeS . Более высокая температура обеспечивает более плотную и компактную морфологию, а также большую адгезию данных слоёв на металле. Однако при температуре более 200 °С начинается процесс разложения FeCO_3 , в результате чего образуется Fe_3O_4 согласно формуле (13) [37].



Так как в реальных условиях ингибитор наносится на предварительно проржавевшую поверхность металла, следовательно, при его разработке необходимо изучение процесса его взаимодействия со всеми видами окалин.

Исследования поведения ингибиторов на основе имидазолина и его производных в условиях высокотемпературной коррозии

Эксперименты по изучению поведения ингибиторов на основе имидазолинов и его производных в условиях высокотемпературной коррозии проводились в автоклавах при следующих термобарических условиях: $P_T = 0,1-20$ МПа; $T = 93-150$ °С. В качестве агрессивной среды выступали 1–5 % растворы NaCl с растворёнными в них CO_2 и H_2S .

Опыт, проделанный Йованчичевичем, при парциальном давлении CO_2 равном 0,1 МПа и температуре порядка 150 °С показал, что ингибитор на основе производного от имидазолина вещества, чья структурная формула приведена на рисунке 8, проявляет низкую химическую стабильность. В течение 45 минут после ввода вещества в систему, начался процесс его гидролиза в амидных предшественников. Однако было отмечено, что после гидролиза ингибиторные свойства у продуктов распада были лучше, чем у основного вещества [23, 38, 39].

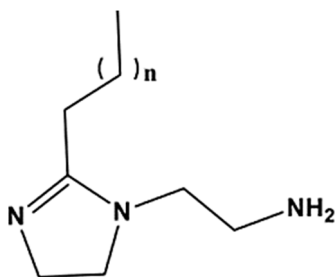


Рисунок 8 – Структурная формула производного от имидазолина ингибитора

Другой эксперимент, проделанный Ченом, при давлении CO_2 равном 20 МПа и температуре 150 °С, показал, что при 0,04 % концентрации ингибитора на основе имидазолина (рис. 9), полученного в результате реакции жирной кислоты талового масла и диэтилентриамина, скорость коррозии стали составляла 0,0635 мм/год, что соответствует эффективности ингибирования в 89 %. Однако после 72-часовой выдержки эффективность резко снизилась до 59 %, что вызывает серьезные вопросы относительно его стабильности в данных условиях [23].

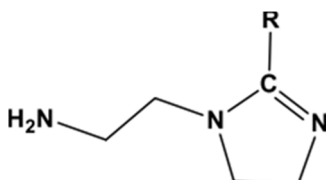


Рисунок 9 – Структурная формула производного от имидазолина ингибитора

Следующий эксперимент был проведен Абаяратной при одновременном присутствии CO_2 , H_2S при парциальных давлениях равных 1 МПа и 0,2 МПа соответственно, также вместо сероводорода добавляли 1 % элементарной серы, температура составляла 135 °С, концентрация ингибитора составляла 0,05 %. При одновременном присутствии углекислого газа и сероводорода ингибитор обеспечил достаточно неплохую эффективность в 89,4 % (скорость коррозии понизилась с 6,5 мм/год до 0,69 мм/год). Данный факт доказывает высокую проникающую способность данного вида ингибитора через слои защитной накипи $FeCO_3$ и FeS . Однако в присутствии элементарной серы скорость коррозии возросла до 3,96 мм/год и была получена серьезная локальная коррозия. Это объясняется тем, что при данной температуре адсорбированная на металле элементарная сера растворяется и проникает в металл, вызывая локальную коррозию и снижая эффективность защитного адсорбционного слоя и ингибитора. После добавления растворителя серы эффективность существенно восстановилась [40–42].

Из проведённых выше экспериментов можно сделать выводы, что механизмы взаимодействия ингибиторов на основе имидазолина с твёрдыми продуктами коррозии до сих пор должным образом не изучены. Составы, эффективно используемые в нормальных термобарических условиях, в большинстве своем не эффективны при высоких температурах из-за склонности к разложению. Также в проделанных опытах отсутствовали условия агрессивной эрозионной среды в виде твердых частиц породы и песка, поэтому не понятно как в этих условиях изменится эффективность ингибирования.

Исследования поведения ингибиторов на основе аминов в условиях высокотемпературной коррозии

Эксперименты по изучению поведения ингибиторов на основе аминов в условиях высокотемпературной коррозии проводились в автоклавах при следующих термобарических условиях: $P_T = 0,1-10$ МПа; $T = 90-232$ °С. В качестве агрессивной среды выступали солевые растворы различной концентрации с растворёнными в них CO_2 и H_2S .

В первом опыте, проделанном Обейесикере, ингибиторы коррозии на основе аминов были протестированы на мягкой стали при 150 °С в солевом растворе, содержащем 0,06 % хлорид-ионов, смешанных с керосином, в систему также был добавлен CO_2 при давлении 1 МПа. Результаты эксперимента показали, что ингибитор проявляет высокую эффективность при нанесении его на чистую поверхность стали. В условиях, когда на поверхности присутствует твёрдая плёнка $FeCO_3$, коррозия при добавлении ингибирующего агента резко возрастала, и для восстановления эффективности ингибирования требовалось время [23].

В следующем эксперименте, проделанном Рамачандром, эффективность ингибирования циклического амина была проверена в растворе NaCl при температурах 188 °С и 232 °С и парциальных давлениях CO_2 10 МПа и 3 МПа соответственно. Результаты показали, что агент эффективно работал только при низком парциальном давлении (3 МПа), более того при добавлении в систему 0,0012 % H_2S эффективность упала почти до нуля. Так для получения скорости коррозии 0,3 мм/год концентрация ингибитора должна была составлять 0,2 % [23, 43].

Томоз провела эксперимент над ингибирующими составами, изображёнными на рисунке 5, для стали API 13Cr при 150 °С в растворе, содержащем 0,1 % хлорида и 0,06 % уксусной кислоты, изучалось состояние поверхности стали и полярной группы ингибитора. Эффективность ингибирования составила порядка 3 %, что говорит о том, что у Cr^{3+} и N низкое сродство к образованию между собой комплекса [44].

На основании проведенных исследований можно сделать выводы, что ингибиторные составы на основе аминов в условиях высокотемпературной коррозии малоэффективны, так как теряют эффективность в присутствии $FeCO_3$, не выдерживают высокие давления агрессивной среды и плохо адсорбируются на хромированной стали, часто используемой на нефтегазовом промысле.

Исследования поведения ингибиторов на основе амидов в условиях высокотемпературной коррозии

Эксперименты по изучению поведения ингибиторов на основе амидов в условиях высокотемпературной коррозии проводились в автоклавах при следующих термобарических условиях: $P_T = 0,1-0,7$ МПа; $T = 93-177$ °С. В качестве агрессивной среды солевые растворы различной концентрации с растворённым в них CO_2 , также в ряде экспериментов добавляли песок.

Цель первого опыта, проведённого Йованцевичем, над 0,0003–0,005 % ингибирующим составом (амидом) с длиной углеводородной цепи $C_7 - C_{19}$, изображённым на рисунке 7, заключалась в определении влияния длины углеводородной цепи на его свойства в условиях высокотемпературной коррозии. Эксперимент проводился над углеродистой сталью S1018 в синтетическом рассоле при 150 °С и парциальным давлением CO_2 равным 0,1 МПа. В результате чего было определено, что существует линейная зависимость между минимальной эффективной концентрацией и длиной углеводородной цепи. При длине менее чем C_{12} эффективность ингибирования была почти нулевая [23, 38, 39].

Цель второго опыта, проведённого Тандоном, была в определении способности амидоаминового ингибитора, изображённого на рисунке 7, защищать сталь от коррозионного воздействия в условиях эрозии, путем введения в систему 1–2 % песка. Исследование проводилось при 90 °С в 2 % растворе NaCl при парциальном давлении CO_2 равном 0,3 МПа и при скорости потока среды 4,6 м/с. Эксперимент был разделён на две части. Первая часть выполнялась в следующей последовательности действий: 150 часов предварительного ожидания образования плёнки $FeCO_3$, далее в систему добавляется 2 % песка и выжидается 15 часов в условиях песчаной эрозии, и в конце выжидается 40 часов после ввода ингибирующего агента. После добавления песка наблюдалось резкое увеличение скорости коррозии с 0,127 мм/год до 1,2 мм/год из-за разрушения защитной плёнки, однако, после добавления ингибитора скорость уменьшилась до 0,1 мм/год до конца эксперимента. Во второй части последовательность действий изменили на ожидание образования плёнки, ввод ингибитора, добавление 1 %

песка. После введения ингибитора скорость коррозии предварительно корродированной поверхности дополнительно снизилась с 0,1524 мм/год до 0,1 мм/год, но после добавления песка защитный слой, образованный окалиной и агентом, начал разрушаться и скорость коррозии возросла до 0,48 мм/год [45].

В третьем эксперименте Мэнг и Йованцевич испытывали ингибирующее действие водорастворимого амидоимидазолина, изображённого на рисунке 10, на стали марки С1018.

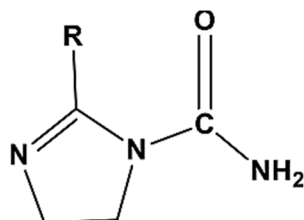


Рисунок 10 – Структурная формула амидоимидазолина

Опыт проводился при температуре 93 °С и парциальном давлении CO₂ равном 0,55 МПа в синтетическом солевом растворе, в качестве углеводородной фазы был использован Isopar M, представляющий собой прозрачный нефтяной дистиллят. При концентрации ингибитора 0,011 % скорость коррозии составила 0,254 мм/год, что в 3 раза эффективнее, нежели показатели 0,0222 % маслорастворимого агента (0,84 мм/год). Однако при удалении из потока углеводородной фазы эффективность ингибитора упало до нуля, что позволило сделать вывод о том, что для поддержания ингибирующих свойств амидов необходимо примерно 0,1 % масляной фазы [23].

На основании проведенных экспериментов можно сказать, что от эффективной концентрации амидных ингибиторов зависит минимальная длина их углеводородного радикала, меньше которой эффекта ингибирования не будет. В присутствии эрозионной среды эффективность ингибирования различна и зависит от стадии ввода агента в систему. Также важным элементом, влияющим на эффективность амидных ингибиторов, является наличие в минимальном количестве углеводородной фазы в системе.

Актуальные вопросы в области высокотемпературной коррозии

Для добычи углеводородной продукции используются большое количество категорий стали, как для внутрискважинного оборудования, так и для сооружения самой скважины. На высоких глубинах и в аномальных зонах недр металл подвергается высокотемпературной коррозии, и для осуществления бесперебойной и эффективной добычи необходимо свести её влияние к минимуму, для чего применяются различного рода ингибиторы.

Описанные в предыдущих разделах ингибиторные составы были протестированы в основном на мягкой и низкоуглеродистой стали. Хотя и было исследование с использованием хромированной стали, для других часто используемых в нефтегазовой промышленности при высоких температурах и давлениях сталей, таких как никелевых, титановых, молибденовых и т.д., в должном объёме время не уделялось. Таким образом, не ясно, способны ли вышеописанные составы быть для них эффективными.

Также в экспериментах рассматривается процесс ингибирования общей коррозии. Влияния рассмотренных составов на процессы питтинговой высокотемпературной коррозии не рассмотрены, что является существенным пробелом в знаниях в этой области.

Все рассмотренные ингибирующие составы базируются на наиболее часто применяющихся соединениях: имидазолинах, аминах и амидах, активным центром которых является азот. Однако не было осуществлено существенных попыток создать новый ингибитор на другой основе, например сере или кислороде, которые также эффективно могут взаимодействовать с металлом.

Во всех экспериментах были использованы малоконцентрированные соляные растворы с малым, а то и без содержания твёрдых частиц. Поэтому неясно смогут ли составы, показавшие хороший результат, сохранить его в более агрессивных реальных условиях.

Также истинный механизм взаимодействия ингибиторов с коррозионной окалиной не ясен, хотя и Тандоном была сделана попытка исследования влияния ингибитора на полностью и частично сформированный слой, данной информации всё равно не хватает, чтобы однозначно сформулировать зависимость.

Ингибиторы высокотемпературной коррозии на основе карбоновой кислоты и альдегидов

В настоящее время одним из прогрессивных и нестандартных подходов к ингибированию высокотемпературной коррозии является разработка агентов на основе карбоновых кислот или карбоксилатов и альдегидов, структурная формула которых приведена на рисунке 11.

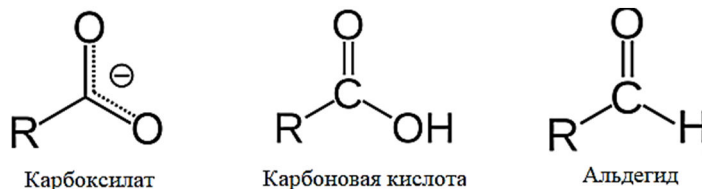


Рисунок 11 – Структурные формулы карбоксилата, карбоновой кислоты и альдегида

В качестве активного элемента в данных соединениях выступает атом кислорода, у которого имеются два валентных электрона, встраиваемые в свободные орбитали атома железа.

В опыте, проведенном Томоз, была отмечена высокая способность к ингибированию у агентов на основе карбоксилата, даже выше, чем у аминов. Эксперимент проводился над несколькими ингибиторами на основе карбоновых кислот с длинной углеродной цепью на стали марки 13Cr при температуре 150 °С и парциальном давлении CO₂ равном 3,3 МПа. Так же было отмечено, что из-за наличия COO-группы средство к хромированной стали значительно увеличилось [23, 44].

Мазумдер и др. получили структуру, изображенную на рисунке 12 путем соединения циннамальдегида, пропаргильную группу и изоксазолидин, которые сами по себе являются хорошими ингибирующими веществами. Данная рецептура была испытана на мягкой стали при температуре 120 °С и парциальном давлении CO₂ равном 1 МПа в растворе NaCl. После двухдневной выдержки при концентрации ингибитора 0,02 %, скорость коррозии уменьшилась с 2,21 мм/год до 0,3 мм/год, что соответствует 88 % эффективности [46–48].

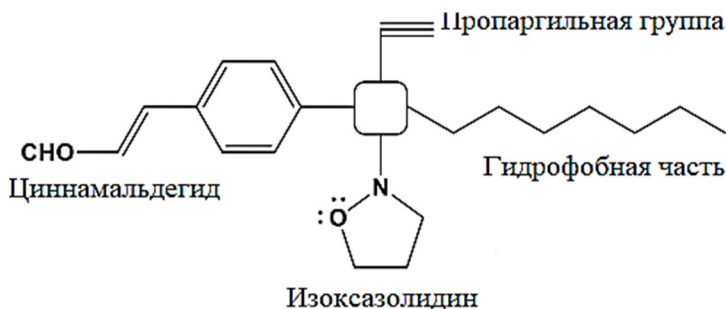


Рисунок 12 – Структурная формула ингибитора на основе альдегидов

Али и другие получили новый класс молекул, изображенных на рисунке 13, для повышения коррозионной стойкости металла в условиях высоких температур. Данное вещество получено путем смешения янтарной кислоты с изоксазолидиновыми структурами. После опробования данного агента в растворе NaCl при температуре 120 °С и парциальном давлении CO₂ равном 1 МПа было зафиксировано, что 0,02 % данного ингибитора обеспечило 93 % защиту, когда некоторые используемые на производстве составы в тех же условиях показывают всего 83 % [49].

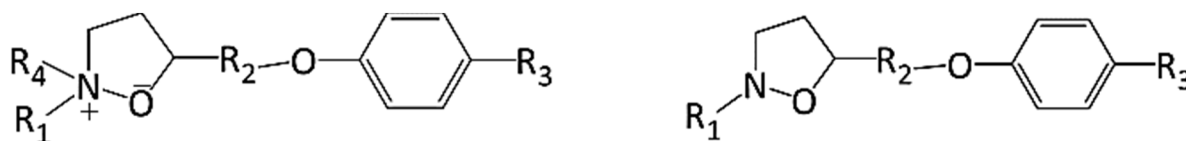


Рисунок 13 – Структурная формула нового типа соединений для ингибирования высокотемпературной коррозии

Ингибиторы высокотемпературной коррозии, базирующиеся на карбоновых кислотах и альдегидах, безусловно, заслуживают внимания и дальнейшего изучения, так как они качественно отличаются от наиболее распространенных имидазолиновых, аминовых и амидных сородичей. Главными достоинствами коих являются независимость их свойств от азотосодержащих групп, а также большее сродство к часто используемой на промысле хромированной стали [49, 50]. Однако в проведенных экспериментах отсутствовали сероводородный и эрозионный факторы, поэтому эффективность данных ингибиторов в реальных условиях не ясна. Также ничего не сказано про их поведение в присутствии твердых продуктов коррозии (FeCO_3 , FeS , Fe_2O_3) и их стабильности. Кроме того, пропаргиловый спирт токсичен для окружающей среды.

Заключение

Проблема коррозионного износа скважинного и внутрискважинного оборудования в процессе добычи углеводородов возникла сравнительно давно. Причиной тому является присутствие в потоке агрессивных элементов, вызывающих процесс коррозии, таких как углекислый газ (CO_2) и сероводород (H_2S), и наличие определенных физико-химических условий внутри системы, усугубляющих её действие, например, присутствие эрозионной среды, высокие парциальные давления кислых газов, высокие температуры и т.д. В данной работе были рассмотрены механизмы таких процессов как углекислотная (CO_2) коррозия и кислая (H_2S) коррозия, а также один из возможных механизмов их совместного действия.

Наиболее эффективным способом максимального снижения влияния коррозионного воздействия, как с технической, так и с экономической стороны, является использование ингибиторов. В данной работе были рассмотрены наиболее часто применяемые в нефтегазовой сфере ингибиторы высокотемпературной коррозии, коими являются составы на базе имидазолинов, аминов и амидов, также были оценены их сильные и слабые стороны, и слепые зоны. В качестве альтернативы и будущих перспектив были рассмотрены агенты на основе карбоновых кислот и альдегидов, которые в определенных моментах могут быть эффективнее составов на традиционной основе.

В ходе данной работы были сделаны следующие выводы:

- на мероприятия по снижению коррозионного воздействия ведущие мировые державы тратят ежегодно порядка 4 % от ВВП своей страны, что, безусловно, является огромной суммой, поэтому разработка высокоэффективных ингибиторных агентов является одной из актуальных задач для человечества;
- исходя из того, что большая часть традиционных (легкоизвлекаемых) запасов уже выработана, а от недропользователей требуют наращивать запасы эквивалентно, а то и больше, добываемых, возникает необходимость разработки трудноизвлекаемых запасов, которые находятся на значительных глубинах при высоких термобарических условиях, следовательно, необходима разработка новых ингибиторов коррозии, способных эффективно работать при таких агрессивных условиях;
- традиционные ингибиторы на основе имидазолинов, аминов и амидов, показавшие свою эффективность при обычных температурах ($< 90\text{ }^\circ\text{C}$), в условиях высокотемпературной коррозии в значительной степени ее теряют, поэтому необходимо либо совершенствование их составов, либо разработка новых агентов на ранее не используемых перспективных основах;
- общим недостатком для всех проводимых опытов, было то, что их условия в большинстве своём далеки от реальных: относительно малая солёность раствора, отсутствие в большинстве экспериментов эрозионной среды, недостаточная температура, скорость потока среды, парциальные давления кислых газов и т.д. Для получения достоверных данных о свойствах того или иного ингибитора необходимо пытаться максимально приближенно воссоздавать внутрискважинные условия со всеми возможными осложнениями в процессе добычи;

В процессе написания данной работы нами использованы только зарубежные статьи, разработки и патенты. В условиях сегодняшней действительности для Российской Федерации актуальным является вопрос импортозамещения, поэтому необходимо пытаться найти более дешёвую отечественную замену того или иного компонента в составе ингибитора, чтобы максимально снизить его стоимость, не потеряв при этом нужных свойств.

Литература / References

1. A Review of Recent Advances in the Inhibition of Sweet Corrosion / K. Khanari [et al.] // *Chemical Record*. – 2021. – № 21(7). – P. 1845–1875.
2. Tyusenkov A.S. Corrosion of tubing of oil fields / A.S. Tyusenkov, O.A. Nasibullina // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2019. – № 687(6).
3. Major corrosion factors in the CO₂ and H₂S coexistent environment and the relative anti-corrosion method: Taking Tazhong I gas field, Tarim Basin, as an example / Z. Qiu [et al.] // *Petroleum Exploration and Development*. – 2012. – № 39(2). – P. 256–260.
4. Probabilistic failure assessment of oil pipelines due to internal corrosion / S. Khakzad [et al.] // *Process Safety Progress*. – 2022.
5. New insights on the role of CO₂ in the mechanism of carbon steel corrosion / T. das Chagas Almeida [et al.] // *Corrosion Science*. – 2017. – № 120. – P. 239–250.
6. Verma C. Corrosive electrolytes / C. Verma, M.A. Quraishi, E.E. Ebenso // *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*. – 2020. – № 9(4). – P. 1261–1276.
7. Kahyarian A. Electrochemistry of CO₂ corrosion of mild steel: Effect of CO₂ on iron dissolution reaction / A. Kahyarian, B. Brown, S. Nesic // *Corrosion Science*. – 2017. – № 129. – P. 146–151.
8. The early stages of FeCO₃ scale formation kinetics in CO₂ corrosion / R.A. de Motte [et al.] // *Materials Chemistry and Physics*. – 2018. – № 216. – P. 102–111.
9. Bęben D. The influence of temperature on degradation of oil and gas tubing made of L80-1 steel / D. Bęben // *Energies*. – 2021. – № 14(20).
10. Bridge for thermodynamics and kinetics of electrochemical corrosion: Cathodic process with a complex equilibrium and deposition competition / Y. Zhao [et al.] // *Corrosion Science*. – 2022. – № 208.
11. Comparison of corrosion behaviour of low-alloy pipeline steel exposed to H₂S/CO₂-saturated brine and vapour-saturated H₂S/CO₂ environments / Z. Liu [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2017. – № 232. – P. 528-541.
12. Corrosion behavior of low alloy steel used for new pipeline exposed to H₂S-saturated solution / Z. Liu [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2022. – № 47(77). – P. 33000–33013.
13. The coupling effect of O₂ and H₂S on the corrosion of G20 steel in a simulating environment of flue gas injection in the Xinjiang oil field / X. Zhong [et al.] // *Materials*. – 2018. – № 11(9).
14. Effect of H₂S concentrations on corrosion failure of L245NS steel in CO₂-O₂-H₂S system / K. Liao [et al.] // *Process Safety and Environmental Protection*. – 2022. – № 168. – P. 224–238.
15. Karimi Abadeh H. Assessment and influence of temperature, NaCl and H₂S on CO₂ corrosion behavior of different microstructures of API 5L X52 carbon steel in aqueous environments / H. Karimi Abadeh, M. Javidi // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. – 2019. – № 67. – P. 93–107.
16. A comparative study of corrosion behavior of S-phase with AISI 304 austenitic stainless steel in H₂S / CO₂ / Cl-media / L. Li [et al.] // *Corrosion Science*. – 2021. – № 187.
17. Corrosion mechanism of X65 steel exposed to H₂S/CO₂ brine and H₂S/CO₂ vapor corrosion environments / M. Qin [et al.] // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. – 2022. – № 106.
18. Liu L. The influence of H₂S on hydrogen absorption and sulfide stress cracking resistance of high strength low alloy carbon steel C110 / L. Liu, R. Case // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. – 2022. – № 99.
19. Downhole corrosion inhibitors for oil and gas production – a review / M. Askari [et al.] // *Applied Surface Science Advances*. – 2021. – № 6.
20. Avdeev Ya.G. Acid corrosion of metals and its inhibition. A critical review of the current problem state / Ya.G. Avdeev, Yu.I. Kuznetsov // *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*. – 2022. – № 11(1). – P. 111–141.
21. Avdeev Ya.G. Effect of nitrogen-containing inhibitors on the corrosion inhibition of low-carbon steel in solutions of mineral acids with various anionic compositions / Ya.G. Avdeev, K.L. Anfilov, Yu.I. Kuznetsov // *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*. – 2021. – № 10(4). – P. 1566–1586.
22. Organic corrosion inhibitors for industrial cleaning of ferrous and non-ferrous metals in acidic solutions: A review / M. Goyal [et al.] // *Journal of Molecular Liquids*. – 2018. – № 256. – P. 565–573.
23. High temperature sweet corrosion and inhibition in the oil and gas industry: Progress, challenges and future perspectives / I.B. Obot [et al.] // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2020. – № 185.
24. Review on the Recent Development of Fatty Hydrazide as Corrosion Inhibitor in Acidic Medium: Experimental and Theoretical Approaches / A. Hassan [et al.] // *Metals*. – 2022. – № 12(7).
25. Mercaptopropionic acid-modified oleic imidazoline as a highly efficient corrosion inhibitor for carbon steel in CO₂-saturated formation water / Z. Zheng [et al.] // *Corrosion Science*. – 2022. – № 194.
26. Zhang H.-H. Localized CO₂ corrosion of carbon steel with different microstructures in brine solutions with an imidazoline-based inhibitor / H.-H. Zhang, X. Pang, K. Gao // *Applied Surface Science*. – 2018. – № 442. – P. 446–460.
27. Qian S. Synergism of imidazoline and sodium dodecylbenzenesulphonate inhibitors on corrosion inhibition of X52 carbon steel in CO₂-saturated chloride solutions / S. Qian, Y.F. Cheng // *Journal of Molecular Liquids*. – 2019. – № 294.

28. Effect of corrosion inhibitor head group on the electrochemical processes governing CO₂ corrosion / J.M.D. Olivo [et al.] // NACE – International Corrosion Conference Series. – 2020.
29. Addition of amines to molasses and lees as corrosion inhibitors in sustainable de-icing materials / A. Cherubin [et al.] // Sustainable Chemistry and Pharmacy. – 2022. – № 29.
30. Comparison of the synergistic inhibition mechanism of two eco-friendly amino acids combined corrosion inhibitors for carbon steel pipelines in oil and gas production / Q.H. Zhang [et al.] // Applied Surface Science. – 2022. – № 583.
31. The use of amino acids as corrosion inhibitors for metals: A review / L. Hamadi [et al.] // Egyptian Journal of Petroleum. – 2018. – № 27(4). – P. 1157–1165.
32. Kahyarian A. CO₂ corrosion of mild steel / A. Kahyarian, M. Achour, S. Nestic // Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies: Production and Transmission. – 2017.
33. Surface activities, antibacterial activity and corrosion inhibition properties of gemini quaternary ammonium surfactants with amido group and carboxylic counterions / S. Hu [et al.] // Journal of Oleo Science. – 2020. – № 69(7). – P. 703–710.
34. Ali A.A.I. Preparation and evaluation of amido poly amine surfactant based on Melia azedarach seeds oil as corrosion inhibitor of C-steel in 2.0 M HCl pickling medium / A.A.I. Ali, W.I.A. El-Dougdoug // Green Chemistry Letters and Reviews. – 2017. – № 10(4). – P. 346–358.
35. Особенности выработки трудноизвлекаемых запасов нефти неоднородных коллекторов тюменской свиты (на примере месторождения ООО «Лукойл – Западная Сибирь») / С.И. Грачёв [и др.] // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2021. – № 332(10). – С. 192–201.
36. Study on characteristics of well-test type curves for composite reservoir with sealing faults / Q. Liu [et al.] // Petroleum. – 2018. – № 4(3). – P. 309–317.
37. Avdeev Y.G. Inhibitory protection of steels from high-temperature corrosion in acid solutions. A review. / Avdeev Y.G., Kuznetsov Y.I. // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. – 2020. – № 9(2). – Part 1. – P. 394–426.
38. A review on corrosion inhibitors for high-pressure supercritical CO₂ environment: Challenges and opportunities / D.S. Chauhan [et al.] // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2022. – № 215.
39. Self-healing performance of ethyl-cellulose based supramolecular gel coating highly loaded with different carbon chain length imidazoline inhibitors in NaCl corrosion medium / B. Lin [et al.] // Corrosion Science. – 2022. – № 197.
40. Askari M. A comprehensive review on internal corrosion and cracking of oil and gas pipelines / M. Askari, M. Aliofkhaezrai, S. Afroukhteh // Journal of Natural Gas Science and Engineering. – 2019. – № 71.
41. Al-Moubaraki A.H. Corrosion challenges in petroleum refinery operations: Sources, mechanisms, mitigation, and future outlook / A.H. Al-Moubaraki, I.B. Obot // Journal of Saudi Chemical Society. – 2021. – № 25(12).
42. Unraveling the effect of H₂S on the corrosion behavior of high strength sulfur-resistant steel in CO₂ / H₂S / Cl– environments at ultra high temperature and high pressure / Y. Wang [et al.] // Journal of Natural Gas Science and Engineering. – 2022. – № 100.
43. Ramachandran S. Experience in using chemicals to mitigate corrosion in difficult corrosive environments in the oil and gas industry // Corrosion Inhibitors in the Oil and Gas Industry. – 2020.
44. Zehra S. Corrosion Inhibitors for High Temperature in Oil and Gas Industries / S. Zehra, M. Mobin, R. Aslam // In ACS Symposium Series. – 2021. – Vol. 1403.
45. Ramachandran S. Corrosion inhibitors-advancements in testing / S. Ramachandran // In Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies: Production and Transmission. – 2017.
46. Design and synthesis of a novel class of inhibitors for mild steel corrosion in acidic and carbon dioxide-saturated saline media / M.A.J. Mazumder [et al.] // Corrosion Science. – 2014. – № 87. – P. 187–198.
47. Mazumder M.A.J. The effects of N-pendants and electron-rich amidine motifs in 2-(p-alkoxyphenyl)-2-imidazolines on mild steel corrosion in CO₂-saturated 0.5 M NaCl / M.A.J. Mazumder, H.A. Al-Muallem, S.A. Ali // Corrosion Science. – 2015. – № 90. – P. 54–68.
48. Imidazolines containing single-, twin- and triple-tailed hydrophobes and hydrophilic pendants (CH₂CH₂NH)_nH as inhibitors of mild steel corrosion in CO₂-0.5 M NaCl / M.A.J. Mazumder [et al.] // RSC Advances. – 2016. – № 6(15). – P. 12348–12362.
49. Usman B.J. Carbon Dioxide Corrosion Inhibitors: A review / B.J. Usman, S.A. Ali // Arabian Journal for Science and Engineering. – 2018. – № 43(1).
50. Electrochemical behavior and interfacial bonding mechanism of new synthesized carbocyclic inhibitor for exceptional corrosion resistance of steel alloy: DFTB, MD and experimental approaches / A. Chaouiki [et al.] // Arabian Journal of Chemistry. – 2022. – № 15(12).