УДК 628.147.22

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ТЕХНОЛОГИИ ИНГИБИРОВАНИЯ ГАЗОВЫХ И ГАЗОКОНДЕНСАТНЫХ СКВАЖИН В УСЛОВИЯХ УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ

♦♦♦♦♦

EVALUATION OF THE EFFICIENCY OF INHIBITION TECHNOLOGY FOR GAS AND GAS CONDENSATE WELLS UNDER CONDITIONS OF CARBON DIOXIDE CORROSION

Горпинченко Алексей Николаевич
ООО «Ачим Девелопмент»
swengorr@yandex.ru

Поварова Лариса Валерьевна
кандидат химических наук,
доцент,
доцент кафедры химии,
Кубанский государственный технологический университет
larispv08@gmail.com

Аннотация. В статье описаны теоретические аспекты процессов углекислотной и сероводородной коррозии в добывающих скважинах, рассмотрены механизмы углекислотной и сероводородной коррозии, а также механизм коррозии при одновременном присутствии CO_2 и H_2S. Приведены особенности протекания углекислотной коррозии и влияние различных факторов на её скорость, методы предотвращения коррозионного разрушения скважинного оборудования. Описаны виды ингибиторов коррозии (ингибиторы на основе имидазолина и его производных; ингибиторы на основе аминов; ингибиторы на основе амидов; ингибиторы на основе карбоновых кислот и альдегидов). Построена модель газоконденсатной скважины в ПО «PIPESIM», и на её основании оценена скорость коррозионного износа скважины.

Ключевые слова: слова: механизм углекислотной коррозии; механизм сероводородной коррозии; механизм коррозии при одновременном присутствии CO_2 и H_2S; ингибиторы на основе имидазолина и его производных; ингибиторы на основе аминов; ингибиторы на основе амидов; ингибиторы на основе карбоновых кислот и альдегидов; моделирование углекислотной коррозии в подземном оборудовании скважин.

Gorpinchenko Alexey Nikolaevich
LLC «Achim Development»
swengorr@yandex.ru

Povarova Larisa Valeryevna
Candidate of Chemical Sciences,
Associate Professor,
Associate Professor
of the Department of Chemistry,
Kuban State Technological University
larispv08@gmail.com

Annotation. The article describes theoretical aspects of carbon dioxide and hydrogen sulfide corrosion processes in production wells, considers mechanisms of carbon dioxide and hydrogen sulfide corrosion, as well as the mechanism of corrosion in the simultaneous presence of CO_2 and H_2S. Features of carbon dioxide corrosion and the influence of various factors on its rate, methods for preventing corrosion destruction of downhole equipment are given. Types of corrosion inhibitors are described (inhibitors based on imidazoline and its derivatives; inhibitors based on amines; inhibitors based on amides; inhibitors based on carboxylic acids and aldehydes). A model of a gas condensate well in the PIPESIM software was built, and on its basis the rate of corrosion wear of the well was estimated.

Keywords: mechanism of carbon dioxide corrosion; mechanism of hydrogen sulfide corrosion; mechanism of corrosion in the simultaneous presence of CO_2 and H_2S; inhibitors based on imidazoline and its derivatives; inhibitors based on amines; inhibitors based on amides; inhibitors based on carboxylic acids and aldehydes; modeling of carbon dioxide corrosion in underground well equipment.

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 зелёная энергетика) занять их нишу в энергетическом секторе мировой экономики не способны.

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 коррозийная активность контактных металлических частей.

С экономической точки зрения денежные потери из-за коррозии оборудования топливно-энергетического комплекса подразделяются на *прямые* и *косвенные*. К пря-

мым 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 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 коррозийного 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 cycling-процессе.

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.

Механизмы углекислотной коррозии стали в углеводородных средах сложны, многообразны и почти для каждого месторождения индивидуальны, однако выделяются 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, т.к. встречается везде, где есть влага. Причиной электрохимической коррозии является термодинамическая неустойчивость металлов в водных растворах.

На анодных участках поверхности металла осуществляется процесс окисления железа:

$$\mathrm{Fe} \rightarrow \mathrm{Fe}^{2+} + 2e^{-}. \quad (1)$$

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

$$2\mathrm{H}^{+} + 2e^{-} \rightarrow \mathrm{H}_2. \quad (2)$$

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

$$\mathrm{H_2O} + \mathrm{CO_2} \rightarrow \mathrm{H_2CO_3}. \quad (3)$$

Далее углекислота диссоциирует, в результате чего образуется кристаллический слой карбоната железа ($FeCO_3$) по следующей формуле:

$$\mathrm{H_2CO_3} \rightarrow \mathrm{H}^{+} + \mathrm{HCO_3^{-}}; \quad (4)$$

$$\mathrm{HCO_3^{-}} \rightarrow \mathrm{H}^{+}\mathrm{CO_3^{2-}}; \quad (5)$$

$$\mathrm{Fe}^{2+} + \mathrm{CO_3^{2-}} \rightarrow \mathrm{FeCO_3}. \quad (6)$$

Обобщая уравнения (1) – (6), общая реакция коррозии CO_2 в водных растворах может быть записана в виде:

$$\mathrm{Fe} + \mathrm{CO_2} + \mathrm{H_2O} \rightarrow \mathrm{FeCO_3} + \mathrm{H_2}. \quad (7)$$

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. 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 $FeCO_3$ очень высока (≥ 20 мм/год), в то время как с покрытием < 1 мм/год.

Механизм сероводородной коррозии

Сероводород (H_2S) является агрессивным кислым газом, попутно добываемым с основной углеводородной продукцией. При контакте с трубной сталью является основной причиной её сульфидного коррозионного растрескивания (СКРН).

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:

$$Fe^{2+} + H_2S \rightarrow FeS + 2H^+ . \quad (8)$$

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 плёнка не образуется вовсе. Параллельно с этим идёт реакция диссоциации молекулы сероводорода:

$$H_2S \rightarrow H^+ + HS^- ; \quad (9)$$

$$2HS^- \rightarrow 2H^+ + S^{2-} . \quad (10)$$

Второй этап включает в себя ассимиляцию избыточных электронов из корродирующей стали ионами водорода, восстанавливающимися на катоде:

$$H^+ + e^- \rightarrow H_{адс} . \quad (11)$$

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

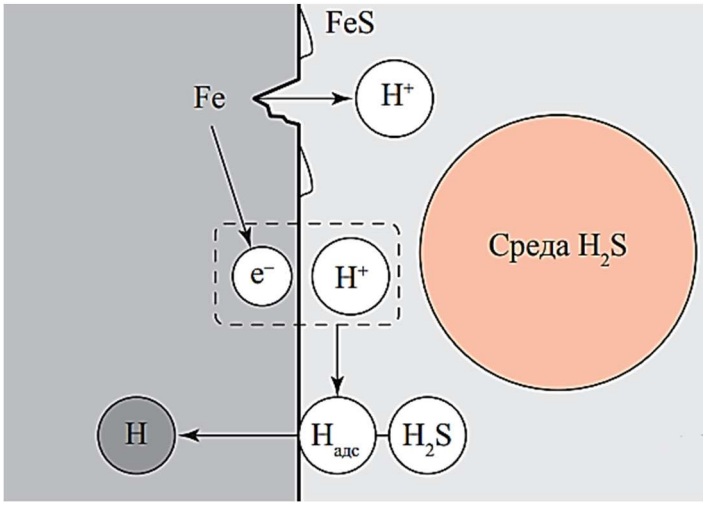

Рисунок 1 – Электрохимический процесс взаимодействия сероводородсодержащей среды с металлической поверхностью

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

Механизм коррозии при одновременном присутствии CO_2 и H_2S

При одновременном присутствии двух агрессивных газов (CO_2 и H_2S) определяющим параметром, от которого будет зависеть доминация 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 CO_2. На рисунке 2 приведён график возможных моделей протекания процесса коррозии в зависимости от соотношения парциальных давлений газов.

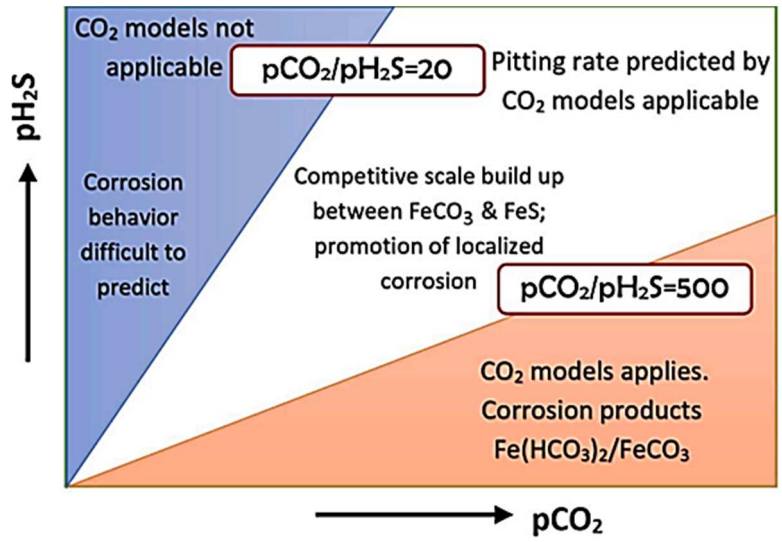

Рисунок 2 – Режимы коррозии в присутствии H_2S и CO_2

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.

Особенности протекания углекислотной коррозии и влияние различных факторов на её скорость

По характеру коррозионных разрушений углекислотная коррозия может быть как общей (сплошной), когда охватывается вся поверхность металла, так и местной (локальной), когда повреждаются лишь отдельные участки поверхности металла. При этом локальная коррозия протекает в десятки раз быстрее по сравнению со среднеповерхностной потерей массы металла и может составлять 1-10 мм/год. Основными видами локальной коррозии скважинного оборудования являются:

- питтинговая коррозия;
- коррозия пятнами;
- коррозия в виде канавок;
- мейза-коррозия.

Наиболее подвержено углекислотной коррозии оборудование добывающих скважин, внутренняя поверхность насосно-компрессорных труб, резьбовые соединения. Это может стать причиной обрыва НКТ, потери их герметичности. Отказы могут быть по телу муфты или по телу трубы. Локальной коррозии подвержены также обсадные колонны, фонтанная арматура, трубопроводы обвязки скважин, газосборные коллекторы.

На основе исследований локальных коррозионных повреждений некоррозионностойких НКТ добывающих скважин различных месторождений Западной Сибири следует, что сквозные повреждения некоррозионностойких насосно-компрессорных труб могут образоваться уже через 156 сут., среднее время составляет 396 сут. Как правило, сквозная коррозия наблюдается не на всех НКТ в подвеске (от 1 до 30).

На скорость, вид и распределение коррозии влияют следующие факторы:

- в*нутренние*, связанные с природой металла (состав, структура, внутренние напряжения, состояние поверхности);

● *внешние*, связанные с составом коррозионной среды и условиями коррозии (температура, давление, скорость движения среды, минерализация и т.д.).

Скорость коррозии стали зависит от химического состава и микроструктуры, получаемой при термообработке. Наибольшей стойкостью к локальной углекислотной коррозии обладают НКТ с перлитной или феррито-перлитной структурой. Легирование стали такими элементами, как хром, никель, молибден, помогает существенно повысить химическую стойкость металла НКТ. Стойкость к углекислотной коррозии НКТ из хромосодержащих сталей достигается за счёт формирования устойчивой плёнки на поверхности металла, состоящей из оксидов хрома, и железа, которая пассивирует корродирующий металл.

Эмпирическая формула зависимости стойкости легированных сталей к питтингу и локальной коррозии:

$$\text{СПЛК} = \%\,\text{Cr} + 3{,}3 \cdot \%\,\text{Mo} + 16 \cdot \%\,\text{Ni}, \qquad (12)$$

где СПЛК – стойкость к питтингу и локальной коррозии.

Инициирующим фактором коррозии НКТ являются интенсивные механические напряжения растяжения, создаваемые весом колонны. Под действием значительных деформаций происходит деградация структуры стали – интенсифицируется порообразование, диффузия углерода к поверхности и развитие углекислотной коррозии происходит не только на поверхности металла, но и в его глубине. Анодами могут являться границы зёрен, содержащие свободный углерод, карбидные фазы и неметаллические включения, обладающие резко отличающимися электрохимическими потенциалами и прочностными свойствами. Поэтому максимальная коррозия (сквозные отверстия по резьбе и телу трубы) наблюдается в верхнем участке колонны НКТ.

Влияние температуры и содержания CO_2 на скорость углекислотной коррозии описывается уравнением Де-Варда-Миллиамса:

$$\lg \text{КР} = 6{,}467 - \frac{1710}{273 + t} + 0{,}67 \cdot \lg P_{\text{CO}_2}, \qquad (13)$$

где КР – коррозионный расход (г / (м^2 × ч)) в условном пересчёте на скорость коррозии, мм/год; t – температура, °С; P_{CO_2} – парциальное давление углекислого газа, МПа.

С повышением температуры скорость коррозии увеличивается за счёт диффузии, а дальнейшее снижение связано с уменьшением растворимости углекислого газа и, как следствие, уменьшение кислотности водной фазы. Основной причиной усиления коррозионного процесса при повышении давления является возрастание растворимости CO_2 в растворе.

Для прогнозирования скорости коррозионного разрушения используют уравнение Де-Варда-Миллиамса с различными «уточнениями», включающими образование «защитного» слоя $FeCO_3$, влияние скорости потока, pH и т.д., т.е. все методики прогнозируют коррозионный расход. Необходимо различать понятия *скорости локальной коррозии и коррозионный расход.* К разрушениям промыслового оборудования за короткий по сравнению с проектным срок эксплуатации приводит локальная коррозия, скорость которой многократно превышает коррозионный расход. Следовательно, нет методики для того, чтобы оценить максимальную скорость разрушения нефтепромыслового оборудования в результате коррозии в конкретной промысловой системе.

Таким образом, в результате углекислотной коррозии уменьшается срок службы оборудования и трубопроводов, требуются дорогостоящие подземные ремонты скважин, что приводит к потерям добычи газа. Поэтому следует принимать меры для экономически оправданного замедления или предотвращения локальной коррозии. Без реализации защитных мероприятий скорость локальной коррозии в любой такой системе будет превышать 0,1 мм/год в десятки и сотни раз.

Методы предотвращения коррозионного разрушения скважинного оборудования

Основными способами защиты от углекислотной коррозии являются:

- применение неметаллических труб;
- применение коррозионностойких сталей;
- применение защитных покрытий из коррозионностойких сталей;
- применение защитных неметаллических покрытий;
- применение ингибиторов коррозии.

Неметаллические трубы (из стеклопластика) отличаются повышенной стойкостью к любым типам коррозии и меньшим собственным весом подвески. Однако данный тип труб имеет ряд существенных недостатков: низкая стойкость к механическим повреждениям, ограничение рабочего давления из-за низких прочностных характеристик, ограничения по глубине спуска (до 2000 м), рабочей температуре в скважине (не выше 100 °С) и окружающей среды (до – 30 °С), существенное удорожание данной подвески труб по сравнению со стальной.

На рисунке 3 приведены некоторые марки стали, обладающие повышенной коррозионной стойкостью. Хорошие результаты по стойкости к локальной коррозии показывают НКТ из стали группы прочности L80, содержащие от 10 до 13 % масс. хрома (Cr) с техническими требованиями по стандарту API 5CT.

Марка стали выбирается исходя из конкретных условий эксплуатации. Преимуществом применения коррозионностойких сталей для защиты от углекислотной коррозии является снижение до минимума риска отказа оборудования, отсутствие необходимости в других средствах защиты. Недостатком коррозионностойких сталей является повышенная стоимость.

Альтернативой применения труб из коррозионностойких сталей является эксплуатация труб из углеродистой стали с нанесённым слоем защитного покрытия нержавеющей стали. Недостатком данного способа является опасность повреждения покрытия и дальнейшее интенсивное протекание углекислотной коррозии на оголённых участках металла.

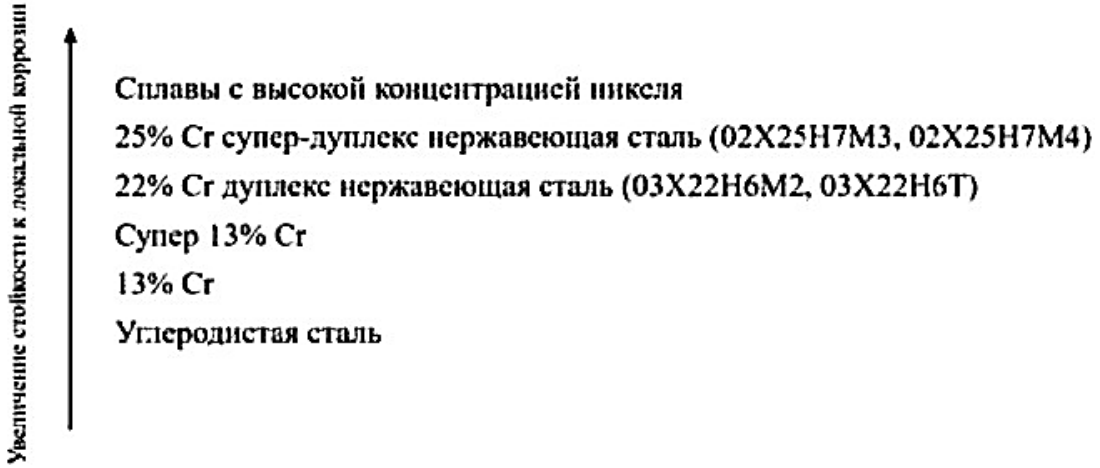

Рисунок 3 – Диаграмма стойкости к локальной углекислотной коррозии сталей с высокими концентрациями легирующих металлов

Применяются также защитные неметаллические покрытия: силикатные эмали, полипропилены, поливинилхлориды, фторполимеры, фенолформальдегидные, эпоксидные и полиэфирные смолы. Для снижения опасности протекания интенсивной углекислотной коррозии при нарушении целостности покрытия наносят два слоя: интерметаллидный и протекторный. Интерметаллидный слой является анодом по отношению к защищаемому металлу, в результате чего корродирует именно он.

Недостатком применения защитных неметаллических покрытий является их высокая стоимость, сложность нанесения покрытия, повышенные затраты на ремонт, низкая прочность в условиях изменения давления, температуры и напряжённо-деформированного состояния, а также просачивание газа под покрытие. К недостаткам большинства фторопластов относится низкая адгезионная способность по отношению к металлам. К недостаткам силикатных эмалей относится их хрупкость.

Ингибиторы коррозии – это химические вещества, вводимые в скважину в определённых 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 H_2S, CO_2 и т.д.).

Процесс закачки ингибитора в скважину (трубное или затрубное пространство) может быть непрерывным либо периодическим. Хоть 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 подаётся в периодическом режиме. В скважины с высокой степенью коррозийного 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. Исходя из этого, масса ингибитора для закачки рассчитывается по формуле:

$$M_{инг} = 3 \cdot C_{ик} \cdot Q_{ж} \cdot T_{в}\,, \tag{14}$$

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

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

1) выбрать эффективный ингибитор путём обширных лабораторных испытаний для оценки систем ингибирования коррозии;

2) организовать программу мониторинга для контроля над эффективностью проведения мероприятия.

Ингибиторы коррозии разделяются на *нефтерастворимые, водорастворимые и вододиспергируемые.* Как правило, все ингибиторы частично растворимы в нефти, даже водорастворимые, образующие с водой коллоидные растворы, и различаются в основном коэффициентом распределения между водой и углеводородной фазой.

Водорастворимые ингибиторы коррозии используются при расслоенном течении смеси и выделении воды в отдельную фазу. При пробковом, кольцевом, дисперсионном течении наиболее эффективны нефтерастворимые ингибиторы.

При лабораторных испытаниях ингибитора коррозии необходимо рассчитывать такую важную техническую характеристику как коэффициент распределения ингибитора коррозии между углеводородной и водной фазой.

Защитный эффект ингибирования вычисляется по следующей формуле:

$$Z_{ик} = \frac{\text{КР}_1 - \text{КР}_2}{\text{КР}_1} \cdot 100\ \%, \tag{15}$$

где КР_1 – коррозионный расход в среде без ингибитора коррозии; КР_2 – коррозионный расход после введения ингибитора коррозии в среду.

Как показывает практика, при углекислотной коррозии стали при неизменных внешних условиях величина коррозионного расхода может отличаться в 3 и более раз. Для оценки защитного действия ингибиторов используется параметр *остаточная скорость коррозии* для определённых условий (металл, свойства среды, концентрация ингибитора коррозии).

Значение остаточной скорости коррозии зависит от концентрации ингибитора. Однако при определённой концентрации снижение остаточной скорости коррозии прекращается, что нужно учитывать при вычислении требуемого количества ингибитора коррозии.

Ингибиторы на основе имидазолина 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. 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 4 представлена структура молекулы имидазолина.

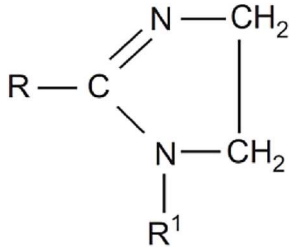

Рисунок 4 – Структурная формула имидазолина

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 проникновение 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 %-ную эффективность.

Ингибиторы на основе аминов

Ингибиторы коррозии на основе аминов относятся к классу плёнкообразующих защитных веществ адсорбционного типа, применяемых в основном при коррозии CO_2. Аминами называют вещества, производные от молекулы аммиака (NH_3), 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 5.

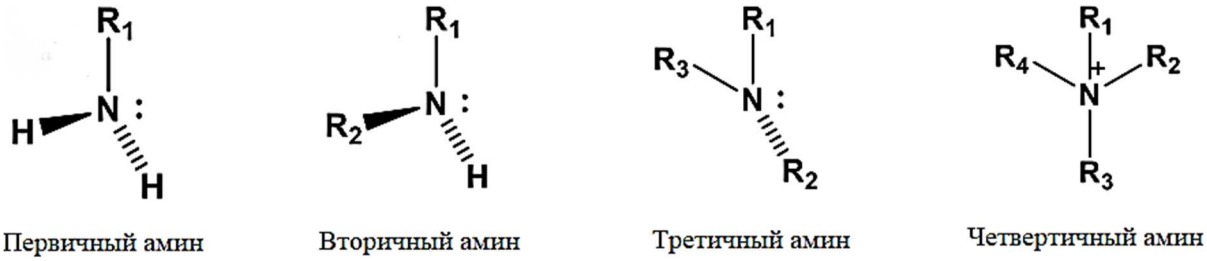

Рисунок 5 – Структурная формула аминов

Принцип действия схож с ингибиторами имидазолинового типа: атом азота адсорбируется на поверхности металла, а присоединённая к нему алкильная группа, проникая в раствор, создаёт 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. Пример ингибиторов на основе аминов представлен на рисунке 6.

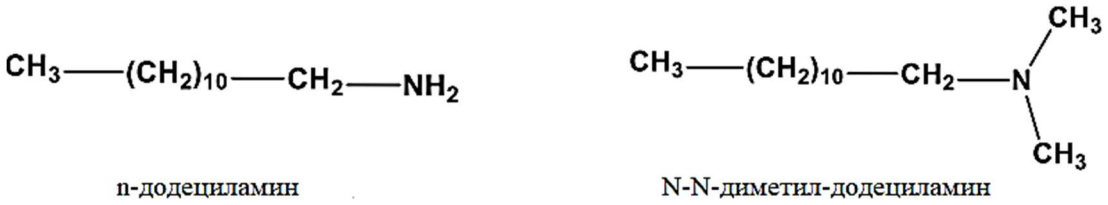

Рисунок 6 – Структурные формулы ингибиторов на основе аминов

Ингибиторы на основе амидов

Амиды – это химические соединения, предшествующие имидозолинам, которые включают в себя карбонильную группу, содержащую атом кислорода, и аминогруппу (рис. 7). На рисунке 8 представлены структурные формулы ингибиторов коррозии на основе амидов.

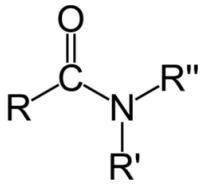

Рисунок 7 – Структурная формула амидов

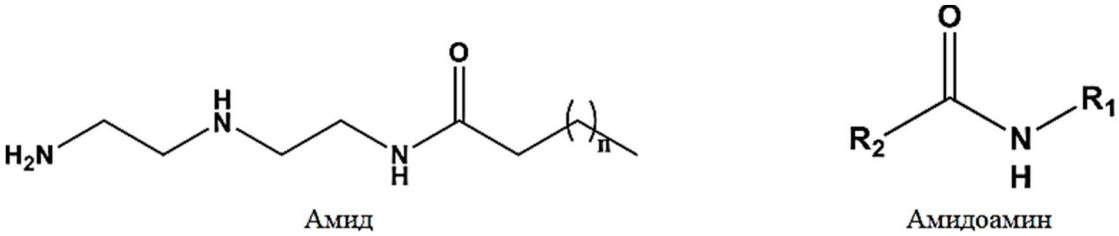

Рисунок 8 – Структурные формулы ингибиторов на основе амида

Амидоамины обладают рядом существенных преимуществ по сравнению с алкиламинами и имидазолинами:

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

Ингибиторы на основе карбоновых кислот и альдегидов

В настоящее время одним из прогрессивных и нестандартных подходов к ингибированию является разработка агентов на основе карбоновых кислот или карбоксилатов и альдегидов, структурная формула которых приведена на рисунке 9. Отличительной особенностью данных составов является устойчивость в условиях высоких температур (> 110 °C).

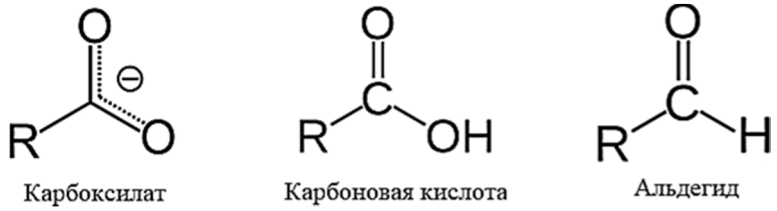

Рисунок 9 – Структурные формулы карбоксилата, карбоновой кислоты и альдегида

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

Во время лабораторного эксперимента 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 °C и парциальном давлении CO_2, равном 3,3 МПа. Также отмечено, что из-за наличия COO-группы сродство к хромированной стали значительно увеличилось.

Ингибиторы высокотемпературной коррозии, базирующиеся на карбоновых кислотах и альдегидах, безусловно, заслуживают внимания и дальнейшего изучения, т.к. они качественно отличаются от наиболее распространённых 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.

Моделирование углекислотной коррозии в подземном оборудовании скважин

Для моделирования углекислотной коррозии в ПО «PIPESIM» нами построена модель вертикальной газоконденсатной скважины, вскрывающей продуктивный пласт (рис. 10 и 11).

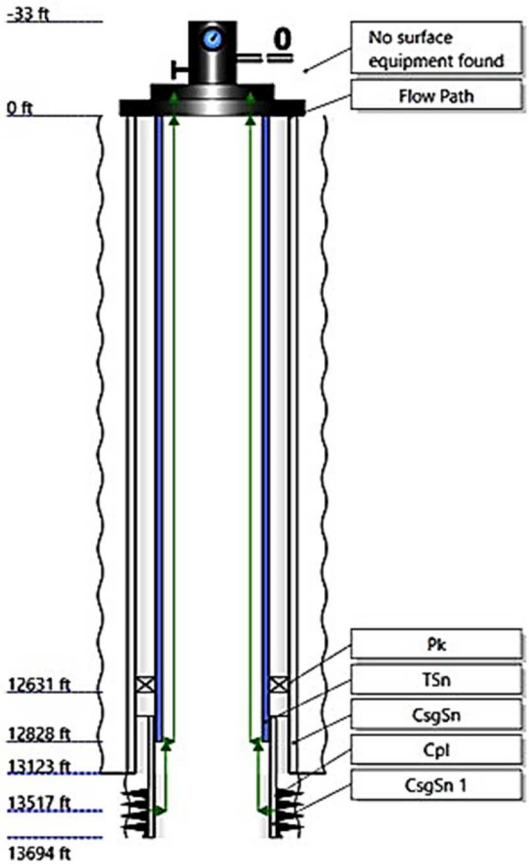

Рисунок 10 – Модель вертикальной газоконденсатной скважины

CASINGS/LINERS

	Section type	Name	From MD	To MD	ID	Wall thickness	Roughness	
			m	m	mm	mm	in	
1	Casing	CsgSn	0	4000	153,7	7,3	0,001	...
2	Liner	CsgSn 1	3870	4174	115,8	5,6	0,001	...

TUBINGS

	Name	To MD	ID	Wall thickness	Roughness	
		m	mm	mm	in	
1	TSn	3910	100	7	0,001	...

Рисунок 11 – Размеры скважинной модели

В качестве исходных данных использовался компонентный состав газоконденсатной смеси, пластовые температура и давление, дебит скважины и депрессия на пласт. Параметры скважины приведены в таблице 1, а состав газа – на рисунке 12.

Таблица 1 – Термобарические параметры работы скважины

$P_{уст}$, МПа	24,0	Депрессия, МПа	15,0
$T_{уст}$, °С	34	$Q_{пл.\ газа}$, тыс. м^3/сут.	173
$P_{пл}$, МПа	55,5	$Q_{нк}$, тонн/сут.	72

	Name	Moles
		mol
1	Water	0,7
2	Methane	81,51
3	Ethane	8,03
4	Propane	3,46
5	Isobutane	0,93
6	Butane	1,13
7	Isopentane	0,44
8	Pentane	0,37
9	Nitrogen	0,01
10	Carbon Dioxide	0,9
11	C6+	2,52

Reservoir | Sand | Fluid model

Reservoir pressure:	555,028	bara
Reservoir temperature:	110	degC
IPR basis:	○ Liquid	◉ Gas
Productivity index:	2,207576E-06	MMsm3/(d.bar2)

Рисунок 12 – Состав пластового газа

Для моделирования фазового поведения многокомпонентной углеводородной смеси использовалось уравнение состояние Пенга-Робинсона.

Построен график изменения скорости коррозии по стволу скважины (рис. 13).

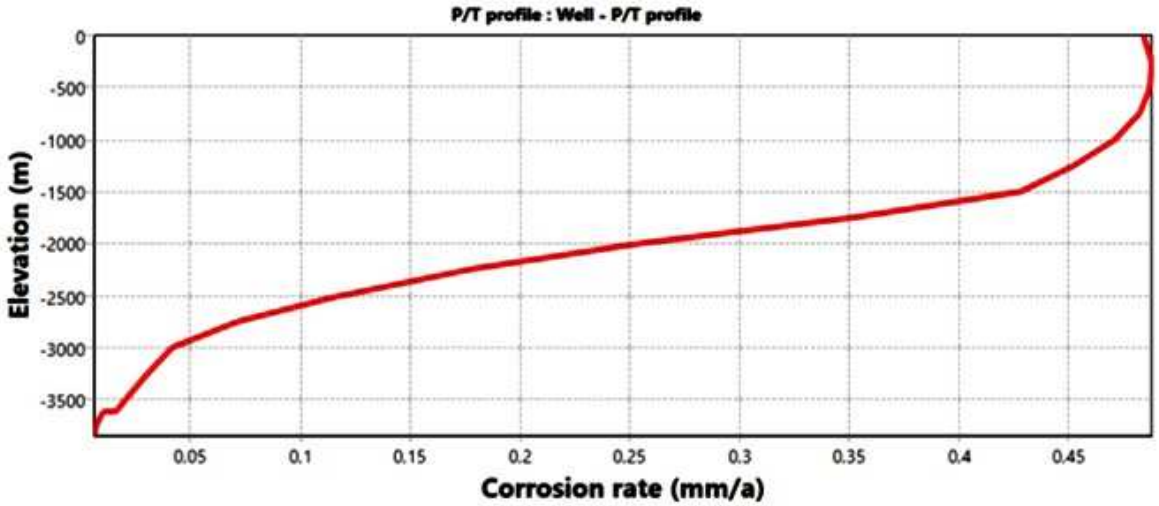

Рисунок 13 – Зависимость скорости коррозии от глубины

Как можно увидеть, скорость коррозии увеличивается с уменьшением глубины, несмотря на уменьшение температуры и давления. Это связано с тем, что для вычисления скорости коррозии программа использует модель De Waard – Lotz – Dugstad (1995). Данная модель помимо термобарических параметров учитывает также содержание воды в жидкой фазе, необходимой для протекания углекислотной коррозии. Как можно увидеть на рисунке 14, содержание воды при движении по стволу скважины всё время увеличивается.

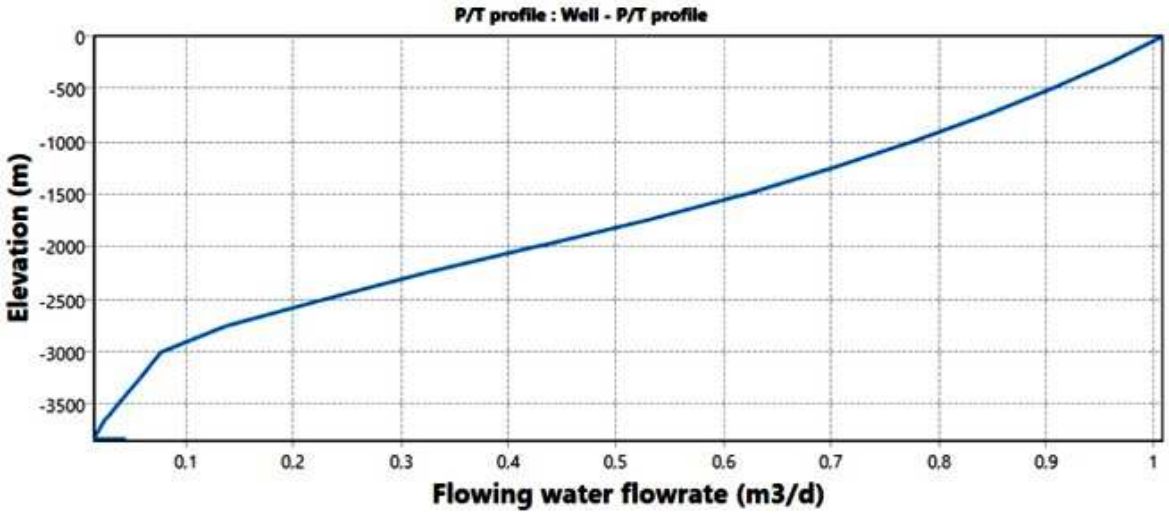

Рисунок 14 – Зависимость содержания воды в пластовом флюиде от глубины

Данная модель не учитывает материал изготовления НКТ, поэтому вычисленная скорость коррозии превышает допустимые 0,1 мм/год. Также в данном программном обеспечении можно рассчитать только общую скорость коррозии, скорость локальной коррозии оценить невозможно.

Заключение

Проблема коррозийного 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 определённых физико-химических условий внутри системы, усугубляющих её действие, например, присутствие эрозионной среды, высокие парциальные давления кислых газов, высокие температуры и т.д. В статье рассмотрены механизмы таких процессов как углекислотная (CO_2) коррозия и сероводородная (H_2S) коррозия, а также один из возможных механизмов их совместного действия.

Наиболее эффективным способом максимального снижения влияния коррозийного воздействия как с технической, так и с экономической стороны является использование ингибиторов. Нами 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 рассмотрены агенты на основе карбоновых кислот и альдегидов, которые в определённых моментах могут быть эффективнее составов на традиционной основе. Построена модель газоконденсатной скважины в ПО «PIPESIM», и на её основании оценена скорость коррозионного износа скважины.

Литература

1. Организация коррозионного мониторинга на объектах второго участка ачимовских отложений Уренгойского нефтегазоконденсатного месторождения / В.Ю. Артеменков [и др.] // Газовая промышленность. – 2017. – № S2(754). – С. 74–79.

2. Блохин В.А. Особенности измерения параметров углекислотной коррозии в газовых средах / В.А. Блохин, А.К. Манжосов, А.Н. Маркин // Коррозия «Территории «НЕФТЕГАЗ». – 2018. – № 1 (39). – С. 54-62.
3. Коррозионная агрессивность различных эксплуатационных факторов на углеводородных месторождениях, содержащих диоксид углерода / Р.К. Вагапов [и др.] // Научно-технический сборник Вести газовой науки. – 2019. – № 2(39). – С. 129–135.
4. Углекислотная коррозия нефтепромысловых труб в средах, насыщенных H_2S и Cl / М.А. Выбойщик [и др.] // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. – 2019. – № 2(48). – С. 6–17.
5. Горпинченко А.Н. Обзор и анализ современных ингибиторов, применяемых на месторождениях в условиях повышенной коррозионной активности // Наука. Техника. Технологии (политехнический вестник). – 2022. – № 4. – С. 296–309.
6. Горпинченко А.Н. Анализ промыслово-геофизических исследований в работающей эксплуатационной газовой скважине участка 1а ачимовских отложений Уренгойского нефтегазоконденсатного месторождения // Наука. Техника. Технологии (политехнический вестник). – 2023. – № 1. – С. 153–170.
7. Анализ результатов коррозионного мониторинга Уренгойского нефтегазоконденсатного месторождения / А.Н. Горпинченко [и др.]; Под ред. Р.В. Агиней // СЕВЕРГЕОЭКОТЕХ – 2023: Материалы XXIV Международной молодёжной научной конференции (30–31 марта 2023 года, г. Ухта). – Ухта : Ухтинский государственный технический университет, 2023. – С. 349–356.
8. Горпинченко А.Н. Оценка методов борьбы с коррозией в системе сбора и подготовки нефти и газа в условиях разработки месторождений Западной Сибири // Наука. Техника. Технологии (политехнический вестник). – 2023. – № 3. – С. 119–134.
9. Горпинченко А.Н. Расчёт скорости углекислотной коррозии внутрискважинного оборудования по различным методикам / А.Н. Горпинченко, А.А. Мельникова // Наука. Техника. Технологии (политехнический вестник). – 2024. – № 1. – С. 133–146.
10. Влияние микроструктуры на скорость коррозии углеродистой стали в средах, содержащих CO_2 / В.А. Егоров [и др.] // Газовая промышленность. – 2022. – № 5(832). – С. 32–38.
11. Ерехинский Б.А. К вопросу о причинах коррозионного разрушения элементов фонтанной арматуры на скважине № 2114 УКПГ-22 ачимовских отложений Уренгойского НГКМ / Б.А. Ерехинский, А.Н. Исаев, Г.Н. Осипова // Коррозия «Территория «НЕФТЕГАЗ». – 2016. – № 1. – С. 32–34.
12. Запевалов Д.Н. Влияние пластовых условий на коррозионную агрессивность среды и защиту от внутренней коррозии на объектах добычи газа / Д.Н. Запевалов, Р.К. Вагапов, О.Г. Михалкина // Научно-технический сборник Вести газовой науки. – 2021. – № 2 (47). – С. 177–189.
13. Совершенствование системы коррозионного мониторинга объектов добычи углеводородов ачимовских отложений / В.Ф. Кобычев [и др.] // Нефтепромысловое дело. – 2022. – № 3 (639). – С. 54–61.
14. Опыт применения механистического моделирования параметров многофазного потока в стволе скважин ачимовских отложений Уренгойского нефтегазоконденсатного комплекса с целью уточнённого прогнозирования градиента давления / А.Ю. Корякин [и др.] // Территория НЕФТЕГАЗ. – 2015. – № 10. – С. 94–102.
15. Условия протекания углекислотной коррозии на объектах добычи ачимовских отложений, методы контроля и прогнозирования / А.Ю. Корякин [и др.] // Газовая промышленность. – 2017. – № 12(761). – С. 84–89.
16. Низамов К.Р. Углекислотная коррозия оборудования и трубопроводов при добыче нефти на месторождениях Западной Сибири / К.Р. Низамов, Р.Р. Мусин // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2014. – № 3(97). – С. 96–102.
17. Поварова Л.В. Анализ современных методов защиты нефтепромыслового оборудования от коррозии / Л.В. Поварова, В.С. Мунтян, А.С. Скиба // Булатовские чтения. – 2020. – Т. 4. – С. 125–129.
18. Поварова Л.В. Коррозия трубопроводов и нефтегазового оборудования / Л.В. Поварова, В.С. Мунтян, А.С. Скиба // Булатовские чтения. – 2020. – Т. 4. – С. 130–135.
19. Поварова Л.В. Причины коррозии нефтепромысловых трубопроводов и способы их защиты / Л.В. Поварова, М.А. Самарин, Р.А. Тараник // Булатовские чтения. – 2021. – Т. 2. – С. 32–39.
20. Савенок О.В. Особенности эксплуатации нефтяных и газовых скважин в условиях высокой коррозионной агрессии / О.В. Савенок, А.Н. Горпинченко // Наука. Техника. Технологии (политехнический вестник). – 2022. – № 2. – С. 155–170.

21. Савенок О.В. Анализ коррозионно-механических разрушений конструкционных материалов нефтегазопромыслового оборудования / О.В. Савенок, А.Н. Горпинченко, П.П. Порывкин // Наука. Техника. Технологии (политехнический вестник). – 2022. – № 3. – С. 133–147.
22. Скобло Т.С. Анализ влияния структурно-механических факторов на коррозионную повреждаемость насосно-компрессорных труб в условиях углекислотной скважинной коррозии / Т.С. Скобло, А.Ю. Марченко // Сталь. – 2014. – № 12. – С. 84–88.
23. Разработка технического решения по предупреждению углекислотной коррозии / А.В. Шептухин [и др.]; Под ред. Р.В. Агиней // Рассохинские чтения: Материалы Международной конференции (02–03 февраля 2023 года, г. Ухта). – Ухта : Ухтинский государственный технический университет, 2023. – С. 119–126.
24. Состояние изученности проблемы углекислотной коррозии на примере Уренгойского месторождения / А.В. Шептухин [и др.] // Булатовские чтения. – 2023. – Т. 1. – С. 307–315.

References

1. Organization of corrosion monitoring at the facilities of the second section of the Achimov deposits of the Urengoy oil and gas condensate field / V.Yu. Artemenkov [et al.] // Gas industry. – 2017. – № S2(754). – P. 74–79.
2. Blokhin V.A. Features of measuring carbon dioxide corrosion parameters in gas environments / V.A. Blokhin, A.K. Manzhosov, A.N. Markin // Corrosion of the «NEFTEGAZ» Territory. – 2018. – № 1(39). – P. 54–62.
3. Corrosion aggressiveness of various operational factors at hydrocarbon fields containing carbon dioxide / R.K. Vagapov [et al.] // Scientific and technical collection Vesti gazovoy nauki. – 2019. – № 2(39). – P. 129–135.
4. Carbon dioxide corrosion of oil field pipes in environments saturated with H2S and Cl / M.A. Vyboishchik [et al.] // Vector of Science of Togliatti State University. – 2019. – № 2(48). – P. 6–17.
5. Gorpinchenko A.N. Review and analysis of modern inhibitors used in fields under conditions of increased corrosion activity // Science. Engineering. Technologies (polytechnical bulletin). – 2022. – № 4. – P. 296–309.
6. Gorpinchenko A.N. Analysis of field geophysical studies in a working production gas well of section 1a of the Achimov deposits of the Urengoy oil and gas condensate field // Science. Engineering. Technologies (Polytechnical Bulletin). – 2023. – № 1. – P. 153–170.
7. Analysis of the results of corrosion monitoring of the Urengoy oil and gas condensate field / A.N. Gorpinchenko [et al.]; Edited by R.V. Agineya // SEVERGEOECOTECH – 2023: Proceedings of the XXIV International Youth Scientific Conference (March 30–31, 2023, Ukhta). – Ukhta : Ukhta State Technical University, 2023. – P. 349–356.
8. Gorpinchenko A.N. Evaluation of corrosion control methods in the oil and gas collection and treatment system under conditions of field development in Western Siberia // Science. Engineering. Technologies (Polytechnic Bulletin). – 2023. – № 3. – P. 119–134.
9. Gorpinchenko A.N. Calculation of the rate of carbon dioxide corrosion of downhole equipment using various methods / A.N. Gorpinchenko, A.A. Melnikova // Science. Technology. Technologies (Polytechnic Bulletin). – 2024. – № 1. – P. 133–146.
10. The influence of microstructure on the corrosion rate of carbon steel in environments containing CO_2 / V.A. Egorov [et al.] // Gas industry. – 2022. – № 5(832). – P. 32–38.
11. Erekhinsky B.A. On the causes of corrosion destruction of the elements of the wellhead equipment at well № 2114 UKPG-22 of the Achimov deposits of the Urengoy oil and gas condensate field / B.A. Erekhinsky, A.N. Isaev, G.N. Osipova // Corrosion «Territory NEFTEGAZ». – 2016. – № 1. – P. 32–34.
12. Zapevalov D.N. Influence of reservoir conditions on the corrosion aggressiveness of the environment and protection against internal corrosion at gas production facilities / D.N. Zapevalov, R.K. Vagapov, O.G. Mikhalkina // Scientific and technical collection Vesti gazovoy nauki. – 2021. – № 2(47). – P. 177–189.
13. Improving the corrosion monitoring system for hydrocarbon production facilities in the Achimov deposits / V.F. Kobychev [et al.] // Oilfield Engineering. – 2022. – № 3(639). – P. 54–61.
14. Experience in applying mechanistic modeling of multiphase flow parameters in the wellbore of the Achimov deposits of the Urengoy oil and gas condensate complex for the purpose of more accurate forecasting of the pressure gradient / A.Yu. Koryakin [et al.] // OIL AND GAS Territory. – 2015. – № 10. – P. 94–102.
15. Conditions of carbon dioxide corrosion at Achimov deposits production facilities, control and forecasting methods / A.Yu. Koryakin [et al.] // Gas industry. – 2017. – № 12(761). – P. 84–89.

16. Nizamov K.R. Carbon dioxide corrosion of equipment and pipelines during oil production at Western Siberian fields / K.R. Nizamov, R.R. Musin // Problems of collection, preparation and transportation of oil and oil products. – 2014. – № 3(97). – P. 96–102.
17. Povarova L.V. Analysis of modern methods of protecting oilfield equipment from corrosion / L.V. Povarova, V.S. Muntyan, A.S. Skiba // Bulatovskie readings. – 2020. – Vol. 4. – P. 125–129.
18. Povarova L.V. Corrosion of pipelines and oil and gas equipment / L.V. Povarova, V.S. Muntyan, A.S. Skiba // Bulatovskie readings. – 2020. – Vol. 4. – P. 130–135.
19. Povarova L.V. Causes of corrosion of oilfield pipelines and methods of their protection / L.V. Povarova, M.A. Samarin, R.A. Taranik // Bulatovskie readings. – 2021. – Vol. 2. – P. 32–39.
20. Savenok O.V. Features of operation of oil and gas wells in conditions of high corrosion aggression / O.V. Savenok, A.N. Gorpinchenko // Science. Engineering. Technologies (Polytechnical Bulletin). – 2022. – № 2. – P. 155–170.
21. Savenok O.V. Analysis of corrosion-mechanical destruction of structural materials of oil and gas field equipment / O.V. Savenok, A.N. Gorpinchenko, P.P. Poryvkin // Science. Engineering. Technologies (Polytechnical Bulletin). – 2022. –№ 3. – P. 133–147.
22. Skoblo T.S. Analysis of the influence of structural and mechanical factors on corrosion damage of pump and compressor pipes under conditions of carbon dioxide borehole corrosion / T.S. Skoblo, A.Yu. Marchenko // Steel. – 2014. –№ 12. – P. 84–88.
23. Development of a technical solution for the prevention of carbon dioxide corrosion / A.V. Sheptukhin [et al.]; Edited by R.V. Agineya // Rassokhin readings: Proceedings of the International Conference (February 2–3, 2023, Ukhta). – Ukhta : Ukhta State Technical University, 2023. – P. 119–126.
24. The state of knowledge of the problem of carbon dioxide corrosion using the Urengoy deposit as an example / A.V. Sheptukhin [et al.] // Bulatov readings: Proceedings of the VII International Scientific and Practical Conference (March 31, 2023, Krasnodar) : in 2 vol. – Krasnodar : OOO Izdatelsky Dom – Yug, 2023. – Vol. 1. – P. 307–315.