

Caspian Corrosion Control

journal home page: <http://ccc-az.com>

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОЙ АГРЕССИВНОСТИ ТАМПОНАЖНЫХ РАСТВОРОВ В УСЛОВИЯХ СЕРОВОДОРОДНОЙ АГРЕССИИ И ПРИМЕНЕНИЕ ИНГИБИТОРНОЙ ЗАЩИТЫ

З.А.Шабанова¹, С.Б.Алиева¹, А.Абдуллаев²,
И.Кулиев², В.Шамилов², Ф.Г.Валиев^{*1}

¹НИПИ «Нефтегаз», SOCAR, Баку, Азербайджан;

²SOCAR, Баку, Азербайджан

**The Investigation of Corrosion Aggression of Cement Slurry Under Hydrogen
Sulfide Aggression and Use Inhibitor Protection**

Z.A.Shabanova¹, S.B.Aliyeva¹, A.Abdullaev², I.Kuliev², V.Shamilov¹, F.Q.Valiyev^{*1}

¹«OilGasScientificResearchProject» Institute, SOCAR, Baku, Azerbaijan;

²SOCAR, Baku, Azerbaijan

Abstract

The reasons for the corrosiveness of cement slurries under hydrogen sulfide aggression used in cementing casing and production strings are investigated. An inhibitory composition against the aggressiveness of cement slurries was developed. By the method of gravimetric testing in laboratory conditions in the temperature range of 70-1000C have been investigated the inhibitory properties of the developed inhibitor. Tests have shown that a synthesized corrosion inhibitor can effectively control carbon steel corrosion under the studied conditions.

Keywords:

Corrosion;
Inhibitor;
Cement slurry;
Casing strings;
Production strings .

Введение

Нефтяные скважины являются дорогостоящими капитальными сооружениями, которые служат многие десятилетия и представляют собой сложную инженерную конструкцию. Наиболее ответственной частью скважины является обсадная колонна, обеспечивающая крепление ствола скважины и изоляцию различных геологических пластов. В последнее время большая часть разработок ученых направлена на повышение качества цементирования обсадных колонн на стадии строительства скважин [1-3].

В контакте с цементом сталь находится в пассивном состоянии. Играя роль диффузионного барьера для проникновения пластовых флюидов, цементный камень препятствует их непосредственному контакту с обсадными трубами. Однако в зависимости от состава цемента и в условиях воздействия агрессивных сероводородных сред в цементном камне протекают физико-химические процессы, кото-

рые влияют на стабильность состояния металла обсадных колонн, защищенных цементным кольцом. Это вызывает развитие коррозии их поверхности [4].

Применение защитных покрытий поверхности обсадных труб малоэффективно, так как в процессе спускоподъемных операций и цементирования происходит нарушение целостности защитного слоя. Поэтому реальный путь защиты металлоконструкции – разработка способов модификации цементного камня созданием новых рецептур коррозионно-стойких тампонажных растворов, находящегося в непосредственном контакте с поверхностью обсадной колонны, и придание цементному кольцу свойств, снижающих интенсивность коррозии ингибированием цементного состава [5-7].

В статье приведены результаты по исследованию причин коррозионной агрессивности тампонажных растворов и по применению ингибиторного состава для повышения коррозионной стойкости тампонажных материалов в условиях воздействия агрессивных сероводородных сред.

*E-mail: famil.valiyev@socar.az

Таблица 1

Цементные добавки					
Колонна	Глубина, м	Цементные добавки			
		FXLS	KMS	NTF	OEDF
Кондуктор	0-200	+			
Техническая	0-1500	+	+	+	
Эксплуатационная	0-2550	+	+		+

Экспериментальная часть

В работе исследованы различные цементные составы, применяемые при цементировании заколонных пространств обсадных колонн, которые находятся в эксплуатации на различных НГДУ SOCAR.

Цементный раствор готовят в соответствии с API Spec10B. В состав цементных образцов добавляют химические реагенты, улучшающие реологические и технологические свойства цементных растворов: FXLS (феррохромлигносульфонат), KMS (карбоксиметилцеллюлоза), NTF (нитрилотриметилфосфоновая кислота) и OEDF (оксигентилдифосфоновая кислота) (табл.1).

Полученные составы выливают в тестовую форму и туда размещают металлические образцы. Коррозионные испытания проводились на образцах стали Ст 20 с составом, масс. %: C – 0.17-0.24; Mn – 0.35-0.65; Si – 0.17-0.37; P – 0.035; S – 0.04; Cr – 0.30; Ni – 0.25; Cu – 0.20.

В качестве рабочего раствора исследовалась модель минерализованной пластовой воды плотностью 1.12 г/см³ состава, г/дм³:

- Кальций хлористый 6-водный – 34.00;
- Магний хлористый 6-водный по ГОСТ 4209 – 17.00;
- Натрий хлористый по ГОСТ 4233-77 – 163.00;
- Кальций сернокислый 2-водный по ГОСТ 3210-77 - 0.14.

Модель готовили на дистиллированной воде, используя реактивы квалификации «х.ч.». В исследуемую среду вводился H₂S, полученный непосредственно в рабочем растворе, для чего вводили рассчитанные количества Na₂S и HCl. Концентрация сероводорода контролировалась йодометрически по ОСТ 39-234-89 (Вода для заводнения нефтяных пластов. Определение содержания сероводорода).

Методика коррозионных испытаний была общепринятой по ГОСТ-9.506-87. Эксперименты по определению скорости коррозии проводились в автоклаве для создания реалистичных термобарических рабочих условий. Использовали пря-

моугольные пластины размером 2×4×0.4 мм, которые зачищали и полировали на шлифовальных кругах разных размеров. Перед испытаниями образцы обезжиривали ацетоном, и степень обезжиривания контролировали по полному смачиванию водой поверхности образца. Для активации поверхности образца перед испытанием его погружали на 1 мин в раствор 15%-ной соляной кислоты, затем тщательно промывали проточной и дистиллированной водой, высушивали фильтровальной бумагой, выдерживали в эксикаторе с влагопоглотителем в течение 1 ч и взвешивали на аналитических весах с погрешностью не более 0.0001 г. Объем раствора составлял не менее 15 см³ на 1 см² площади образца. Продолжительность опытов – 336-480 часов.

Результаты и их обсуждение

Предварительные цементные образцы, исследованные на коррозионную агрессивность в агрессивных средах, представлены на рисунке.

Из рисунка 1 видно, что через определенное время в агрессивной среде цементные образцы постепенно изнашиваются. Износ варьируется в зависимости от количества и вида добавки к цементу. Было установлено, что наибольший износ наблюдается в образцах с добавками кислотного характера: NTF и OEDF. Это связано с тем, что при высокой температуре и давлении фосфоновые группы, содержащиеся в составе, вызывают повреждение целостности в результате контакта с цементным камнем. В результате поверхностная вода проникает в цементную породу и находится в прямом контакте с металлической конструкцией, вызывая коррозионное повреждение металлической структуры. Коррозия вызвана агрессивными компонентами (H₂S, CO₂, O₂, микроорганизмы), содержащимися в грунтовых водах.

В качестве рабочей гипотезы и теоретической основы при разработке способов повышения коррозионной стойкости тампонажных материалов в условиях воздействия сероводородсодержащих пластовых

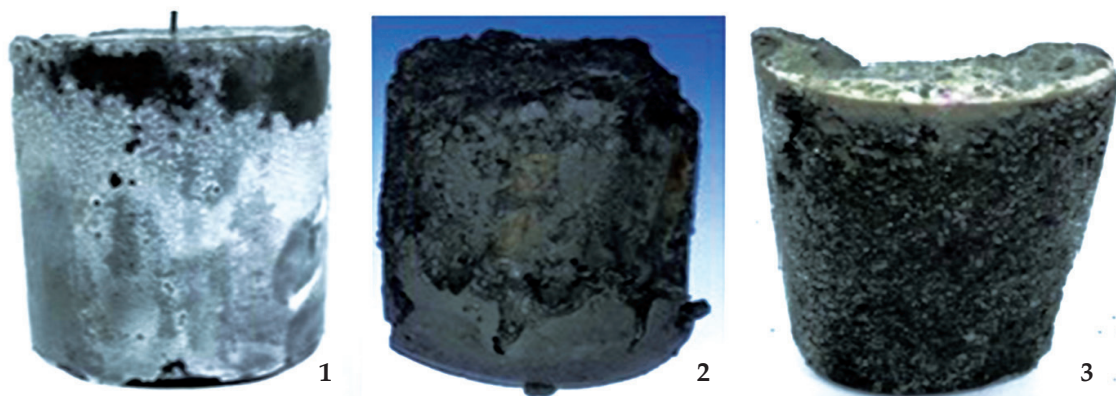


Рис.1. Вид цементных образцов после испытания на коррозионную агрессивность:
1 - кондуктор; 2 - техническая колонна; 3 - эксплуатационная колонна

флюидов принято ингибирование тампонажного раствора–камня с одновременным повышением его защитных свойств;

Ингибитор для повышения защитных свойств тампонажного раствора представляет собой водорастворимый полиэлектролит, имеющий органическую основу и содержащий линейных полиаминоэфиров. Ингибиторная композиция была разработана на основе имидазолинов и амидоаминов, полученных при конденсации полиэтиленполиамин, жирных и нафтеновых кислот [8] .

Для определения защитного эффекта были приготовлены ингибированные цементные образцы по API Spec10B и проведены гравиметрические испытания по ГОСТ-9,905-82 в течении 336 ч.

В соответствии со способом, описанным выше, сравнивали коррозионную агрессивность образцов с ингибирующей смесью различных концентраций и без ингибитора и результаты представлены в таблице 2.

Как видно из таблицы, потеря металла без ингибиторной среде составляет от 3.6 до 4.9 мг. При добавлении в систему ингибитора происходит снижение скорости коррозии. Установлено, что образец цементного камня с ингибитором

сохраняет форму, следы его разрушения отсутствуют. Масса находящегося внутри металла практически не изменилась, что указывает на эффективность применения разработанного ингибитора в термобарических условиях скважин.

Компонентный состав ингибитора предопределяет высокую эффективность защитного действия в цементном камне не только за счет процессов нейтрализации цементных добавок кислотного характера, но и адсорбции ингибитора на кристаллогидратах тампонажного камня с образованием сплошной и прочной защитной пленки.

Для определения оптимальной концентрации ингибитора были проведены опыты. В таблице 3 приведены данные по скорости коррозии стали Ст 20 и защитному эффекту разработанного ингибитора в зависимости от концентрации в тампонажном растворе. Из табл. следует, что защитный эффект возрастает с увеличением концентрации от 0.01 до 0.1 масс.% в растворе и уже при содержании ингибитора 0.1 масс.% достигает максимума.

Для получения максимального защитного действия ингибитора следует рассматривать не только его антикоррозионный эффект в отношении цементного камня

Таблица 2
Результаты исследований коррозионной стойкости ингибированного цементного камня в термобарических условиях

Колонна	Цементные добавки, масс.%				Потеря металла, г		Защитный эффект, %
	FXLS	KMS	NTF	OEDF	Без инг.	С инг.	
Кондуктор	0.05	-	-	-	3.6	0.071	98.0
Техническая	0.05	0.05	0.03	-	4.5	0.035	99.2
Хвостовик	0.05	0.05	-	0.03	4.2	0.050	98.8
Эксплуатационная	0.05	0.05	-	0.03	4.9	0.042	98.1

Таблица 3

Влияние концентрации ингибитора в тампонажном растворе на показатели коррозии стали Ст 20

Расход реагента, масс. %	Показатели коррозии		
	Потеря металла, мг	Коэффициент торможения	Защитный эффект, %
-	4.9	–	–
0.01	2.23	2.2	54.6
0.03	1.27	3.9	74.3
0.04	0.91	5.2	80.6
0.05	0.042	116.8	98.1
0.1	0.005	124.0	98.8

и металла, но и весь комплекс свойств, характеризующих технологичность. С этой целью были определены качественные параметры исходных и ингибированных тампонажных растворов, и результаты исследований представлены в таблице 4.

Таким образом, разработан способ повы-

шения коррозионной стойкости тампонажных материалов в условиях воздействия сероводородсодержащих сред путем ингибирования тампонажного раствора–камня, что в результате обеспечивает улучшение технологических, антикоррозионных и защитных свойств цементного камня.

Таблица 4

Качественные характеристики ингибированных тампонажных растворов

Добавки к цементу, масс. %				PV		Плотность, г/см ³		Время захватывания, мин.		Прочность, МПа	
FXLS	KMS	OEDF	NTF	Исх.	Инг.	Исх.	Инг.	Исх.	Инг.	Исх.	Инг.
-	-	-	-	8	8	1.822	1.823	80	80	37.69	37.69
0.05	-	-	-	6	5	1.894	1.896	110	110	35.74	35.75
0.05	0.05	-	-	24	23	1.865	1.866	125	125	34.41	34.44
0.05	0.05	0.03	-	19	18	1.872	1.873	250	250	28.12	28.13
0.075	0.075	0.04	-	22	23	1.884	1.884	340	340	33.23	33.25
0.05	0.05	-	0.03	18	19	1.864	1.862	285	285	31.51	31.54
0.075	0.075	-	0.05	21	22	1.874	1.873	375	375	30.82	30.88

Литература

1. Исмаилов О.Д., Шабанова З.А., Велиев Ф.Г. (2018). Анализ причин развития осложнений на нефтегазовых промышленных объектах. Нефтепереработка и нефтехимия. 7, 49-54.
2. Будников В.Ф., Макаренко П.П., Юрьев В.А. (1997) Диагностика и капитальный ремонт обсадных колонн в нефтяных и газовых скважинах. М.: Недра. 226 с.
3. Методические указания по контролю технического состояния крепи скважин (2002). Метод. указ. – вторая редакция - М.: ИРЦ Газпром. 22 с.
4. Перейма А.А., Осадчая И.Л. (2012). Исследования серо-водородостойкости цементного камня в условиях, имитирующих термобарические условия скважин. Наука и техника в газовой промышленности. 2, 71–77.
5. Петров В.С. (2012). Регулирование свойств тампонажного раствора – камня с помощью добавок аминотетрафосфонатов. Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело», 6. <http://www.ogbus.ru>
6. Белей И.И., Родер С.А. (2012) Особенности разработки и применения тампонажных растворов с расширяющимися добавками для цементирования обсадных колонн. Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – М.:ОАО «ВНИИОЭНГ». 10, 40–46.
7. Перейма А.А., Осадчая И.Л. (2012). Влияние ингибитора ВФПМ на технологические свойства тампонажных растворов. Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. 8, 36-40.
8. Исмаилов О.Д., Шабанова З.А., Султанов Э.Ф., Велиев Ф.Г. (2019). Разработка и защитные свойства ингибитора бактерицида сероводородной и микробиологической коррозии стали на основе азотсодержащих соединений. SOCAR Proceedings, 3, 29-33.

References

1. Ismailov O.D., Shabanova Z.A., Veliyev F.G. (2018). Analiz prichin razvitiya oslojneniy na neftepromislovix obyektax. Neftepererabotka I nefteximiya. 7, 49-54.
2. Budnikov V.F., Makarenko P.P., Yuryev V.A. (1997) Diagnostika i kapitalniy remont obsadnix kolon v neftyanix i qazovix skvajinax. M.: Nedra. 226.
3. Metodicheskiye ukazaniya po kontrolyu texnicheskogo sostoyaniya krepki skvajin (2002). Metod. ukaz. – vtoroya red - M.: IRS Qazprom. 22 s.
4. Pereyma A.A., Osadchaya I.L. (2012). Issledovaniye serovodorodstoykosti sementnoqo kamnya v usloviyax imituruyushix termobaricheskiye usloviya skvajin. Nauka i texnika v qazovoy promishlennosti. 2, 71–77.
5. Petrov V.S. (2012). Regulirovaniye svoystv tamponajnoqo rastvora – kamnya s pomoshyu dobavok aminometilenfosfonovix kompleksonov. Elektronniy nauchniy jurnal «Nefteqazovoye delo», 6. <http://www.ogbus.ru>
6. Beley I.I., Roder S.A. (2012). Osobennosti razrabotki i primeneniya tamponajnix rastvorov s rasshiryayushimisya dobavkami dlya sementirovaniya obsadnix kolonn. Stroitelstvo neftyanix I qazovix skvajin na sushi i na more – M.:OAO «VNIOENQ». 10, 40–46.
7. Pereyma A.A., Osadchaya I.L. (2012). Vliyaniye inhibitora VFPM na texnologicheskiye svoystva tamponajnix rastvorov. Stroitelstvo neftyanix i qazovix skvajin na sushi i na more 8, 36-40.
8. Ismailov O.D., Shabanova Z.A., E.F. Sultanov, Veliyev F.G. (2019). Razrabotka i zashitniye svoystva inqibitora bakterisida serovodorodnoy i mikrobiologicheskoy korrozii stali na osnove azotsoderjashix soyedineniy. SOCAR Proceedings, 3, 29-33.

Исследование коррозионной агрессивности тампонажных растворов в условиях сероводородной агрессии и применение ингибиторной защиты

З.А.Шабанова¹, С.Б.Алиева¹, А.Абдуллаев²,

И.Кулиев², В.Шамилов², Ф.Г.Валиев¹

¹НИПИ «НЕФТЕГАЗ», SOCAR, Баку, Азербайджан;

²SOCAR, Баку, Азербайджан

Реферат

Исследована коррозионная агрессивность тампонажных растворов применяемых в цементировании обсадных и эксплуатационных колонн, в условиях сероводородной агрессии. Разработан ингибирующий состав против агрессивности тампонажных растворов. Методом гравиметрических испытаний в лабораторных условиях в интервале температур 70-100 °С исследованы ингибирующие свойства разработанного ингибитора. Испытания показали, что синтезированный ингибитор коррозии может эффективно контролировать коррозию углеродистой стали в изученных условиях.

Ключевые слова: коррозия; ингибитор; тампонажные растворы; обсадная колонна; эксплуатационная колонна.

Hidrogen-sulfid aqressiyası şəraitində tamponaj məhlullarının korroziya aqressivliyinin araşdırılması və inhibitor mühafizəsinin tətbiqi

Z.A.Şabanova¹, S.B.Əliyeva¹, A.Abdulayev²,

İ.Quliyev², V.Şamilov¹, F.Q.Vəliyev¹

¹«Neftqazelmətdiqatlayihə» İnstitutu, SOCAR, Bakı, Azərbaycan;

²SOCAR, Bakı, Azərbaycan

Xülasə

Hidrogen-sulfid aqressiyası şəraitində qoruyucu və istismar kəmərlərinin sementlənməsində istifadə olunan tamponaj məhlullarının korroziya aqressivliyi tədqiq olunmuşdur. Tamponaj məhlullarının korroziya aqressivliyinə qarşı inhibitor tərkibi işlənib hazırlanmışdır. Qravimetrik tədqiqat metodları ilə 70-100 °C temperatur intervalında laboratoriya şəraitində işlənmiş inhibitorun inhibirləyici xüsusiyyətləri tədqiq olunmuşdur. Sınaqlar nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, sintez olunmuş inhibitor tədqiq olunan şəraitdə karbonlu poladın korroziyasını effektiv olaraq qarşısını ala bilər.

Açar sözlər: korroziya; inhibitor; tamponaj məhlulu; qoruyucu kəmə; istismar kəməri.