

© А.П. Мельник
д-р техн. наук
С.В. Кривуля
канд. геол. наук
Д.О. Дегтярьов
О.В. Червона
УкрНДГаз

До питання захисту від корозії свердловинного обладнання у процесі інтенсифікації видобутку вуглеводнів

УДК 66.096.6

Досліджено вплив інгібованої соляної кислоти на корозію сталі НКТ марок Д, Е і Р 110 при різних температурах, концентраціях соляної кислоти та інгібіторів. Установлено, що вітчизняний інгібітор корозії Інко К зменшує швидкість корозії сталі в розчинах соляної кислоти на рівні кращих відомих інгібіторів.

Ключові слова: інгібована соляна кислота, інгібітори корозії, солянокислотний розчин.

Исследовано влияние ингибиированной соляной кислоты на коррозию стали НКТ марок Д, Е и Р 110 при разных температурах, концентрациях соляной кислоты и ингибиторов. Установлено, что отечественный ингибитор коррозии Инко К уменьшает скорость коррозии стали в растворах соляной кислоты на уровне лучших известных ингибиторов.

Ключевые слова: ингибиированная соляная кислота, ингибиторы коррозии, солянокислотный раствор.

The influence of inhibited hydrochloric acid on corrosion of D, E and R 110 grades tubing strings steel at different temperatures, concentrations of hydrochloric acid and inhibitors. It was established that Inko K domestic corrosion inhibitor reduces the corrosion rate of steel in solutions of hydrochloric acid at the level of the best known inhibitors.

Key words: inhibited hydrochloric acid, corrosion inhibitors, hydrochloric-acid solution.

Серед сучасних методів підвищення продуктивності свердловин значне місце посідають фізико-хімічні методи, зокрема кислотні обробки привибійних зон і гідророзриви пластів [1]. Кислотні обробки базуються на здатності різних кислот та їх суміші розчиняти компоненти породи, які складають продуктивні пласти. З часом експлуатації пласти забруднюються і їх проникність знижується. Під впливом кислоти проникність привибійної зони відновлюється і збільшується, завдяки чому зростає продуктивність свердловин [2].

На сьогодні кислотні обробки широко застосовують як у карбонатних, так і теригенних колекторах. Достатньо високу їх ефективність найчастіше спостерігаємо під час проведення перших двох-трьох обробок [3]. Розчинність деяких компонентів порід обумовлена здатністю соляної кислоти вступати в реакцію з карбонатними породами з утворенням дихлоридів кальцію і магнію, які розчинні у воді у значних концентраціях. Таким чином, замість твердої фази, наприклад вапняку, в порах і тріщинах карбонатного колектора в результаті реакції утворюються речовини, що залишаються в розчині, які можна видалити з привибійної зони пласта [3, 4]. Разом із тим, соляна кислота над-

звичайно корозійно активний реагент. Тому дослідження впливу розчинів соляної кислоти на корозію насосно-компресорних труб (НКТ) під час солянокислотних обробок, у тому числі й під час гідророзривів пластів, є на сьогодні актуальними.

Мета цієї роботи полягає у вивченні впливу солянокислотних розчинів різних концентрацій на швидкість корозії сталей НКТ при різних температурах.

Швидкість корозії визначено згідно з [5], для визначення швидкості корозії використано зразки сталей НКТ марок Д, Е та Р 110, які підготовлено для випробувань згідно з [6].

Як інгібітори корозії використано інгібітор KI-1 згідно з ТУ 6-01-873-85, Інко К (ТУ У 24.5-34841217-002:2009), СВК (ТУ У 24.1-20257936-023:2006), зарубіжні інгібітори корозії CTR – 1/18, ИКУ – 118 (ТУ 2415-021-54651030-2007); у дослідженнях також використано 2,5 – ~27 % мас. інгібовані виробником водні розчини соляної кислоти згідно з [7].

Відомо, що соляна кислота зумовлює достатньо високі швидкості корозії, особливо зі збільшенням температури, а для зменшення її корозійної агресивності необхідно застосовувати інгібітори [8]. Одним із відомих інгібіто-

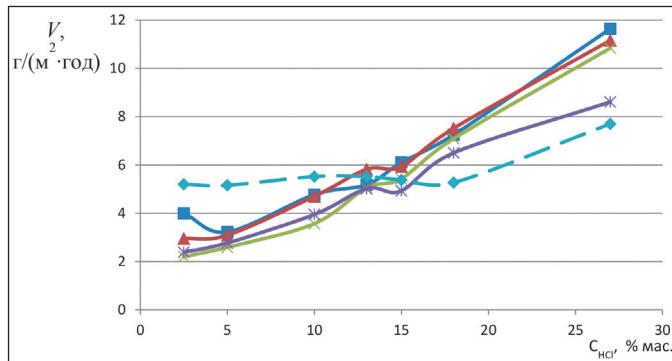


Рис. 1. Залежність швидкості корозії сталі НКТ марки Д від концентрації інгібованої соляної кислоти C_{HCl} при температурі 40°C за наявності інгібітору корозії KI-1: \diamond – концентрація інгібітору 0, ■ – 1 г/л, Δ – 2 г/л, \times – 4 г/л, \ast – 10 г/л

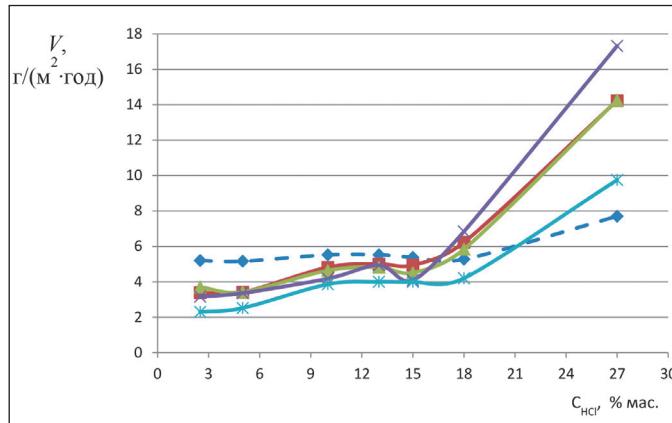


Рис. 2. Залежність швидкості корозії сталі НКТ марки Д від концентрації інгібованої соляної кислоти C_{HCl} при температурі 40°C за наявності інгібітору корозії CTR-1/18: \diamond – концентрація інгібітору 0, ■ – 1 г/л, Δ – 2 г/л, \times – 4 г/л, \ast – 10 г/л

рів, який застосовували у ході соляно-кислотних обробок свердловин, є KI-1. Результати його впливу на зміни швидкості корозії при різних концентраціях інгібованої соляної кислоти порівняно з розчином без інгібітору корозії наведено на рис. 1.

Одержані результати (рис. 1) свідчать про те, що у водних розчинах товарної інгібованої соляної кислоти в межах концентрацій 2,5–18 % мас. і при температурі 40°C практично не відбувається збільшення швидкості корозії сталі НКТ, що коливається в межах 5,2–5,5 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{год})$. Подальше збільшення концентрації HCl зумовлює зростання швидкості корозії. Під час додаткового інгібування 2,5–18 % мас. розчинів товарної інгібованої соляної кислоти інгібітором корозії KI-1 у концентраціях 1–10 г/л швидкість корозії сталі марки Д знижується порівняно з швидкістю корозії без домішок. У той же час у межах 13–15 % мас. концентрації HCl спостерігається ділянка для кожної концентрації інгібітору, на якій швидкість корозії майже не змінюється. Після ділянки майже постійної швидкості корозії відбувається її зростання, при цьому для всіх розглянутих концентрацій інгібітору швидкість у концентрованій соляній кислоті корозії вища, ніж без домішок інгібітору. Зростання концентрації інгібітору зумовлює зменшення швидкості

Оцінка швидкості корозії деяких сталей при підвищених температурах

Таблиця 1

Марка сталі	Швидкість корозії, $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{год})$ при температурі, $^{\circ}\text{C}$					
	100	110	120	130	140	150
Д	76,1	111,9	164,6	242,2	356,2	524,0
Е	53,6	80,4	118,2	175,8	261,7	341,0
P 110	54,2	72,8	97,8	131,3	176,4	237,0

корозії. Разом із тим після переходу до 15 % мас. і вищих концентрацій HCl наступає її різке зростання за наявності 1–4 г/л інгібітору корозії. Збільшення концентрації інгібітору корозії до 10 г/л зумовлює найбільш ефективне падіння швидкості корозії. При цьому перевищення швидкості корозії за наявності інгібітору корозії відносно швидкості корозії без домішок інгібітору спостерігається при концентрації ~21 % мас. У той же час таке перебільшення швидкості корозії за менших концентрацій інгібітору спостерігається при концентраціях соляної кислоти <18 % мас. Збільшення швидкості корозії за наявності інгібітору корозії можна пояснити тим, що в цих розчинах HCl інгібітор утворює на поверхні металу адсорбційно активні сполуки, які, як поверхнево-активні речовини, десорбуються в об'єм розчину разом із іонами заліза.

Для порівняння досліджено зміни швидкості корозії за наявності інгібітору корозії CTR-1/18 (рис. 2). Як і з інгібітором KI-1, домішки цього інгібітору також зменшують швидкість корозії порівняно з контролем у межах 2,5–16 % мас. концентрацій HCl. При цьому, на відміну від попереднього інгібітору, в межах концентрацій HCl 13–15 % мас. спостерігається ділянка не постійної швидкості корозії, а її зниження. Особливо це помітно зі збільшенням концентрацій інгібітору корозії. Збільшення концентрацій HCl вище за 15 % мас. зумовлює пришвидшення корозії, особливо при 1–4 г/л концентраціях інгібітору CTR-1/18, порівняно з інгібітором KI-1. Необхідно підкреслити й те, що за наявності інгібітору CTR-1/18 у 10–15 % мас. розчинах соляної кислоти швидкість корозії менша при всіх концентраціях цього інгібітору порівняно з інгібітором KI-1. Отже, зі збільшенням концентрації інгібітору чітко проявляється оптимум, який знаходиться на рівні ~15 % мас. розчину HCl.

Відомо, що швидкість корозії зростає зі збільшенням температури. У зв'язку з тим, що у 13–15 % розчинах HCl спостерігається ділянка з майже однаковою швидкістю корозії, дослідження закономірностей розчинення різних сталей залежно від температури (рис. 3) вивчене в 13 % розчині HCl.

Порівнюючи залежності (див. рис. 3), можемо говорити про те, що сталь НКТ марки Д більш стійка при температурі 60°C , а сталь НКТ марки Е та P 110 – понад 60°C .

Взаємодія сталі НКТ марки P 110 із інгібованою соляною кислотою проявляє дуалізм: так, до температури 60°C швидкість корозії знаходиться на рівні із швидкістю корозії сталі НКТ марки Д, а в інтервалі температур 60 – 95°C взаємодіє із інгібованою соляною кислотою на рівні сталі НКТ марки Е, таким чином поєднуючи властивості двох сталей. Можна відмітити й те, що від 30 до $\sim 60^{\circ}\text{C}$

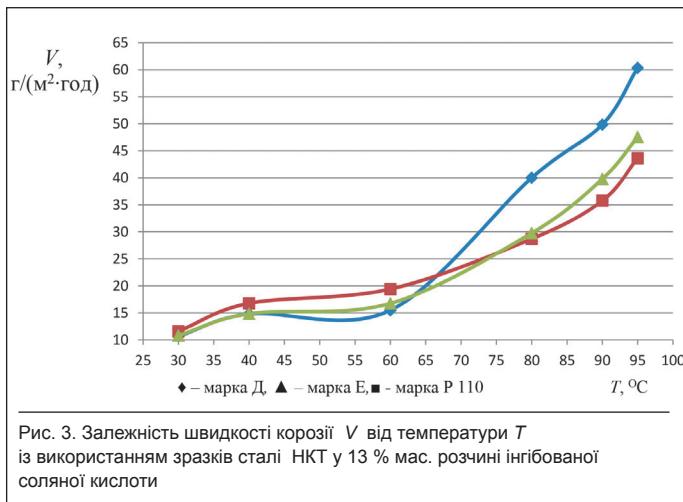


Рис. 3. Залежність швидкості корозії V від температури T із використанням зразків сталі НКТ у 13 % мас. розчині інгібованої соляної кислоти

швидкості корозії досліджених сталей не перевершують 20 г/(м²·год), а при температурах > 60 °C спостерігається різке збільшення швидкості розчинення металу.

У зв'язку з тим, що у свердловинах під час солянокислотних обробок (СКО) температура часто буває > 100 °C, а за таких температур визначення швидкості корозії V утруднено, то для її оцінки пропонуються залежності (рис. 4) у вигляді рівняння $V = ae^{bT}$. Для побудови таких залежностей використано експериментально визначені величини швидкостей корозії в інтервалі температур 60–95 °C, на яких після температури 95 °C величини швидкості корозії є розрахунковими, відповідно до знайдених конкретних рівнянь, де a і b – експериментально визначені коефіцієнти:

- для сталі НКТ марки Д:
$$V = 1,6025 \cdot e^{0,0386 \cdot T}, \quad (1)$$

- для сталі НКТ марки Е:
$$V = 0,9975 \cdot e^{0,0389 \cdot T}, \quad (2)$$

- для сталі НКТ марки Р 110:
$$V = 2,8372 \cdot e^{0,0295 \cdot T}. \quad (3)$$

Порівнюючи залежності $V = f(T)$ для різних марок сталей (рис. 4), можемо говорити про те, що швидкість корозії зі збільшенням температури > 100 °C для досліджуваних сталей зростає в ряду сталь марки Д > сталь марки Р 110 > сталь марки Е. При цьому до температури ≈ 100 °C швидкості корозії сталей НКТ марки Е та марки Р 110 – майже однакові.

У той же час, порівнюючи у виразах (1–3) вільний коефіцієнти (a), які, можливо, зумовлені впливом природи металу, бачимо, що у разі величини члена швидкість корозії збільшується в ряду сталь марки Р 110 > сталь марки Д > сталь марки Е. З порівняння температурних коефіцієнтів: швидкість корозії збільшується в ряду сталь марки Д > сталь марки Е > сталь марки Р 110. З цього випливає, що в одних і тих самих умовах швидше за все може руйнуватися сталь Р 110, а зі змінами температури вона є найбільш стійкою. І навпаки: якщо в од-

накових умовах сталь марки Е є найбільш стійкою, то під впливом змін температури більш стійкою є сталь марки Д.

Одночасний вплив температури і природи НКТ може змінювати ці закономірності, що підтверджується оціненими швидкостями корозії на основі екстрапольованих залежностей (рис. 4) за деяких конкретних підвищених температур (табл. 1), які вказують на більшу стійкість до корозійного руйнування сталі Р 110. Оцінені швидкості корозії (див. табл. 1) вказують на необхідність пошуку як матеріалів стінки за таких температур, так і інгібіторів корозії.

Порівняння впливу деяких інгібіторів корозії на зміни середньої швидкості корозії сталі НКТ марки Д при температурах 60–80 °C у 13–15 % мас. водних розчинах соляної кислоти порівняно з розчином без інгібіторів корозії (табл. 2) свідчить про те, що при температурі 40 °C і концентрації HCl 13–15 % мас. за зменшенням корозійної дії інгібіторів можна розташувати в ряд КІ-1 < СТР-1/18 < Інко К, а при температурі 60–80 °C – КІ-1 < Інко К < СТР-1/18. Тобто в інтервалі досліджених температур найбільшу ефективність інгібування проявляє інгібітор КІ-1. При температурі ~ 40 °C найменша ефективність у інгібітору Інко К. Підвищення температури до 60 і 80 °C зумовлює збільшення ефективності захисту від корозії цього інгібітору, що підтверджується порівнянням величини швидкості його корозії з швидкістю корозії інгібітору СТР-1/18. Порівняно з інгібітором КІ-1 його ефективність менша. Разом із тим, необхідно зазначити ще й те, що підвищення концентрації інгібітору Інко К з 20 до 30 г/л зумовлює зменшення до 1,69 г/(м²·год) швидкості корозії при температурі 60 °C, яка

Вплив температури на швидкість корозії сталі НКТ марки Д за наявності деяких інгібіторів корозії

Таблиця 2

Інгібітор	Концентрація		Швидкість корозії, г/(м ² ·год) при температурах		
	HCl, % мас.	інгібітора, г/л	40 °C	60 °C	80 °C
Без інгібітора	13	0	11,1	21,6	67,1
КІ-1	13	20	0,91	2,27	11,9
КІ-1	15	20	1,77	3,45	16,61
СТР-1/18	13	20	3,52	11,55	19,58
СТР-1/18	15	20	2,80	12,89	21,85
Інко К	13	20	4,66	8,92	19,27
Інко К	15	20	5,22	11,61	20,88
Інко К	15	30	–	1,69	–

Оцінка втрат товщини стінки деяких сталей при підвищених температурах

Таблиця 3

Марка сталі	Втрати товщини стінки δ при температурах °C упродовж 1 год СКО, мм								
	140	160	180	200	220	240	260	280	300
Д	0,05	0,1	0,21	0,46	1,0	2,2	4,6	10,1	21,8
Е	0,03	0,06	0,14	0,3	0,66	1,44	3,12	6,8	14,8
Р 110	0,02	0,04	0,07	0,13	0,24	0,43	0,77	1,4	2,5

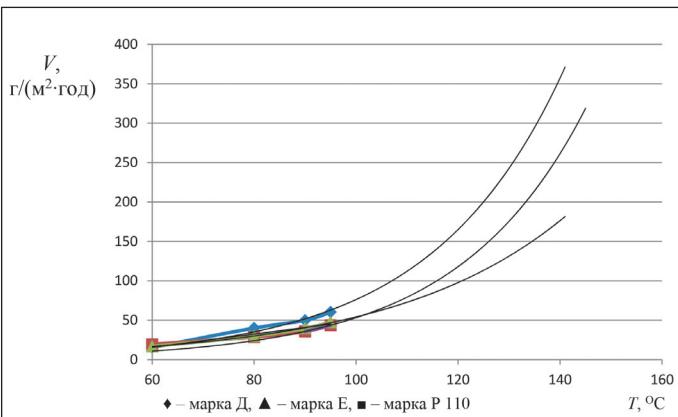


Рис. 4. Розрахункові закономірності змін швидкостей корозії V сталей у 13 % мас. соляній кислоті при температурах > 100 °C

є близькою до середньої температури по глибині більшості вітчизняних свердловин. Порівняно з швидкістю корозії в товарній інгібованій соляній кислоті швидкість корозії за наявності інгібітору Інко К зменшується у ≈13 раз (табл. 2). У зв'язку з одержаними результатами постає питання: чи достатньо такого зниження швидкості корозії для створення безпечних умов експлуатації свердловин під час кислотних обробок? Таку оцінку можна здійснити наступним чином.

У зв'язку з тим, що обробка свердловин солянокислотними розчинами триває заданий час τ , то для оцінки як корозійної агресивності солянокислотних розчинів, так і ефективності захисту від рівномірної корозії інгібіторів корозії запропоновано критерій:

$$\delta = k \cdot V_c \cdot \tau < \delta_r \quad (4)$$

де δ – втрати товщини стінки НКТ (мм), що зумовлені швидкістю корозії V_c за час обробки свердловини τ , год; k – коефіцієнт, який дорівнює $1,112/(365 \cdot 24) = 1,269 \cdot 10^{-4}$ та враховує переведення швидкості корозії з $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{год})$ у мм ; $\delta_r = 0,01$ мм – гранична межа втрати товщини стінки НКТ упродовж року, після якої виникає необхідність у постійному моніторингу корозійних процесів аж до запровадження захисту від корозії.

Під час здійснення термохімічних технологій інтенсифікації видобутку вуглеводнів температура у пласті може підвищуватися до 200–300 °C і більше [9]. Оцінені при деяких температурах (табл. 3) втрати товщини стінок НКТ, що свідчать про необхідність застосування протикорозійних заходів, може бути використано під час кислотних обробок свердловин та компонування НКТ.

Запропонований критерій також може бути використано для оцінки доцільності додаткового введення інгібітору корозії в інгібовану товарну соляну кислоту.

При цьому втрати товщини стінки за час дії соляної кислоти на НКТ свердловини за

наявності інгібітору не повинні перевищувати прийнятую безпечну межу втрат упродовж року. Виходячи з тривалості солянокислотних обробок свердловин згідно з даними табл. 2 і додатковими дослідженнями за критерієм δ , оцінено втрати товщини стінки НКТ зі сталі марки Д у середовищах НСІ, СКР та за наявності деяких інгібіторів корозії (табл. 4).

Одержані результати свідчать про те, що додаткового інгібування кислоти можна було не застосовувати (за умови припинення взаємодії кислоти і металу НКТ через 4 години), тому що втрати товщини стінки не перевищують $\approx 0,01$ і $0,03$ мм при 60 і 80 °C відповідно. Аналіз втрат товщини стінки НКТ упродовж 3 діб при температурі 60 °C свідчить про те, що із застосуванням досліджуваних інгібіторів параметр δ знаходиться у межах $\approx 0,02$ – $0,2$ мм, а при температурі 80 °C – $0,07$ – $0,4$ мм. При цьому більші втрати товщини стінки спостерігають за наявності інгібітору СВК. Необхідно підкреслити й те, що під час продавлювання СКР у пласт їх агресивна дія збільшується через збільшення часу видалення з нього кислоти. Це вказує на необхідність додаткового інгібування таких корозійно агресивних середовищ свердловин.

Щодо ефективності захисту товщини стінки НКТ від втрат упродовж 3 діб при температурі 60–80 °C, відповідно до параметра δ , інгібітори можна розташувати в такий ряд: КІ-1>Інко К>СТР-1/18>ІКУ 118>СВК.

Необхідно зазначити те, що за наявності інгібітору СВК спостерігається збільшення швидкості корозії порівняно з швидкістю корозії у інгібованій товарній соляній кислоті. Також потрібно підкреслити й те, що перехід від однієї партії кислоти до іншої характеризується змінами швидкості

Оцінка втрат товщини стінки сталі НКТ марки Д за наявності ряду інгібіторів корозії при температурах 60 і 80 °C

Таблиця 4

Корозійне середовище	C_p , г/л	Втрати товщини стінки δ при температурах, 10^{-3} мм,			
		60 °C, через		80 °C, через	
		4 год	3 доби	4 год	3 доби
13 % мас. НСІ (1 партія)	0	10,9	197,4	34	613
13 % мас. НСІ+КІ-1	20	1,2	20	6	108,7
15 % мас. НСІ+КІ-1	20	1,7	32	84	151,7
13 % мас. НСІ+СТР-1/18	20	5,86	105,5	9,93	178,9
15 % мас. НСІ+СТР-1/18	20	6,84	17,7	11,09	199,6
13 % мас. НСІ+Інко К	20	4,52	81,49	9,78	176
15 % мас. НСІ+Інко К	20	5,89	106	10,59	190,8
13 % мас. НСІ (2 партія)	0	9,7	174,6	18,3	329,4
13 % мас. НСІ+СВК	2	10,5	189	22,4	403,2
13 % мас. НСІ+ІКУ 118	2	66	118,8	10,3	185,4
13 % мас. НСІ+Інко К	30	63	113,4	4	72
СКР	0	7,9	142,2	11,9	304,2
СКР+СВК	2	5,9	106,2	19,5	351
СКР+ІКУ 118	2	3,3	59,4	12,2	219,6
СКР+Інко К	30	3,1	55,8	4,9	88,2

корозії, що зумовлює необхідність контролю кожної партії кислоти за цим параметром.

На основі проведених досліджень підготовлено рекомендації щодо захисту ряду свердловин ГПУ «Шебелинкагазвідобування», на яких здійснено кислотні обробки, які дали змогу зберегти обсяги видобутку вуглеводнів за рахунок збільшення часу між капітальними ремонтами свердловини.

Висновки

Підтверджено, що зі збільшенням концентрації соляної кислоти та температури швидкість корозії сталі НКТ зростає. Разом із тим у межах ≈13–15 % мас. концентрації HCl швидкість корозії знаходиться на одному рівні.

Доведено, що за наявності інгібіторів корозії KI-1, CTR-1/18, Інко К швидкість корозії при концентраціях соляної кислоти 13–15 % мас. нижча порівняно зі

швидкістю корозії без інгібіторів, а за концентрації соляної кислоти понад 15 % мас. швидкість корозії за наявності інгібіторів більша від швидкості корозії без інгібіторів корозії в досліденому інтервалі концентрацій.

Установлено, що швидкість корозії сталей НКТ марок Д, Е, Р 110 у 13 % мас. соляній кислоті при температурах >100 °C збільшується згідно з експоненціальною залежністю, а при нижчих температурах підпорядковується іншим закономірностям.

Збільшення концентрації інгібіторів корозії зумовлює зменшення швидкості корозії в інтервалі температур 40–80 °C, при цьому висока ефективність проявляє інгібітор корозії Інко К при концентраціях понад 20 г/л.

Запропоновано критерій вибору інгібіторів корозії для солянокислотних розчинів.

Список використаних джерел

- Амиян В.А.** Физико-химические методы повышения производительности скважин [Текст] / В.А. Амиян, В.С. Уголов. – М.: Недра, 1970. – 279 с.
- Логинов Б.Г.** Руководство по кислотным обработкам скважин [Текст] / Б.Г. Логинов, Л.Г. Малышев, Ш.С. Гарифуллин. – М.: Недра, 1966. – 222 с.
- Жук Н.П.** Курс теории коррозии и защиты металлов [Текст] / Н.П. Жук. – М.: Металлургия, 1976. – С. 78–81.
- Мельник А.П.** Оцінка швидкості корозії сталі свердловин у присутності соляно-кислотних розчинів та деяких інгібіторів корозії [Текст] / А.П. Мельник, В.М. Світлицький, К.М. Діхтенко, Д.О. Дегтярьов, Т.І. Марценюк, В.П. Кравець // Питання розвитку газової промисловості України: зб. наук. праць. – Харків: УкрНДГаз. – 2012. – Вип. XL. – С. 151–155.
- ГОСТ 9.502-82** Единая система защиты от коррозии и старения. Ингибиторы коррозии металлов для водных систем. Методы коррозионных испытаний. – М.: Госком СССР, 1983. – 25 с.
- ГОСТ 9.905-82** Единая система защиты от коррозии и старения. Методы коррозионных испытаний Общие требования. – М.: Госком СССР, 1983. – 6 с.
- ТУ У 24.1-3068373-001-2001** Кислота соляна інгібована. Технічні умови – К.: Держстандарт України, 2002. – 12 с.
- Іванов Е.С.** Ингибиторы коррозии металлов в кислых средах [Текст] / Е. С. Иванов. – М.: Металлургия, 1986. – 175 с.
- Божко О.Є.** Розробка технологій технічних заходів для забезпечення надійності постачання вуглеводнів в Україні / О.Є. Божко, О.В. Кравченко, Я.В. Коцкулич, П.І. Огородніков [та ін.]. – Харків: Нове слово, 2010. – 548 с.

Автори статті



Мельник Анатолій Павлович

завідувач відділу корозійних досліджень УкрНДГазу, доктор технічних наук, професор, член-кореспондент УНГА та інженерної академії України. Фахівець із технології одержання та застосування поверхнево-активних речовин, інгібіторів корозії, гідратотворення, парафіновідкладень, в'язкості, деемульгаторів, піноутворювачів.

Кривуля Сергій Вікторович

Директор інституту «УкрНДГаз», кандидат геологічних наук, член-кореспондент УНГА. Закінчив Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна. Фахівець із геології, пошуку, розробки та аналізу геологічної будови родовищ нафти і газу.



Дегтярьов Дмитро Олександрович

Молодший науковий співробітник відділу корозійних досліджень УкрНДГазу. Закінчив Національний технічний університет «ХПІ». Основний напрям наукових досліджень: вивчення процесів, які відбуваються із металом обладнання під час впливу корозійно-агресивних середовищ.



Червона Ольга Вікторівна

Інженер-технолог III категорії відділу корозійних досліджень УкрНДГазу. Займається дослідженням складу та властивостей інгібіторів корозії, конденсаційно-пластових вод та інших реагентів нафтогазової галузі. Закінчила Національний технічний університет «ХПІ».