

ИНГИБИРОВАННЫЕ ТАМПОНАЖНЫЕ РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ («ИТРЭ»)

д. т. н., проф. Волошин В. Ф., к. х. н., доц. Скопенко В. С., Волошина В. В.

Ключевые слова: сероводород, ингибиторы, вяжущие материалы, тампонажный электролит

Проблема. Развитие нефтяной и газовой промышленности в Украине и странах СНГ предусматривает дальнейшую разведку и освоение новых нефтегазовых месторождений, что связано со значительным наращиванием объемов бурения обычных, глубоких и сверхглубоких скважин, в продукции которых содержится сероводород.

Многообразие геолого-технических условий крепления нефтяных и газовых скважин требует разработки и применения эффективных тампонажных

Материалов с различными технологическими и физико-химическими свойствами. Тампонажный цемент должен иметь высокую прочность, непроницаемость, коррозионную устойчивость и долговечность цементного камня. Выпускаемые промышленностью тампонажные портландцементы не отвечают указанным требованиям. Обязательным условием повышения надежности работы крепи скважин остается увеличение коррозионной стойкости металлических обсадных труб. Реальный путь защиты обсадной колонны – модификация цементного камня, находящегося в контакте с поверхностью обсадной колонны и придание цементному кольцу свойств, снижающих интенсивность коррозионных процессов. Создание ингибированных тампонажных растворов электролитов (ИТРЭ) является одним из наиболее перспективных методов повышения коррозионной стойкости цементного камня. Использование ИТРЭ при цементировании скважин на поверхности обсадных колонн образуется адсорбционная защитная пленка, предотвращающая их разрушение. Такой комплексный подход к решению проблемы позволяет существенно повысить надежность и долговечность при освоении новых нефтегазовых месторождений с сероводородсодержащей продукцией, что является очень актуальным. В качестве агрессивной среды использовали пластовые воды характерные для Прикаспийской нефтегазоносной провинции (ПНП).

ПНП расположена на юго-востоке европейской части Российской Федерации и занимает частично территорию Нижнего Поволжья и Западно-Казахстанскую обл. Казахстана в пределах Прикаспийской низменности. Она включает в пределах Российской Федерации: восточные и юго-восточные районы Волгоградской, Саратовской, Астраханской, Оренбургской областей, северные районы Республики Калмыкия, а также Атыраускую обл., северную часть Мангистауской обл. и запад Актюбинской обл. Казахстана. Площадь провинции 512 тыс. км². По системе крупных разломов фундамента она сочленяется на северо-западе и севере с крупными структурными элементами Волго-Уральской нефтегазоносной провинции Бузулукской впадины и Соль-

Илецким выступом, с востока – со складчатыми сооружениями Урала; с юга – с Северо-Устьюткской синеклизой и юго-запада – с Кряжем Карпинского.

Провинция приурочена к одноименной синеклизе, фундамент ее дорифейского возраста вскрыт скважинами лишь на западном и северном обрамлениях. В состав провинции включен также Бузачинский свод.

В строении осадочного чехла принимают участие доплитный рефейско-вендский и ортоплатформенный (нижний полеозой-кайнозой) тектонические комплексы. В осадочном чехле выделяются два нефтегазоносных мегакомплекса – подсолевой и надсолевой, резко различающиеся по строению и условиям нефтегазоносности.

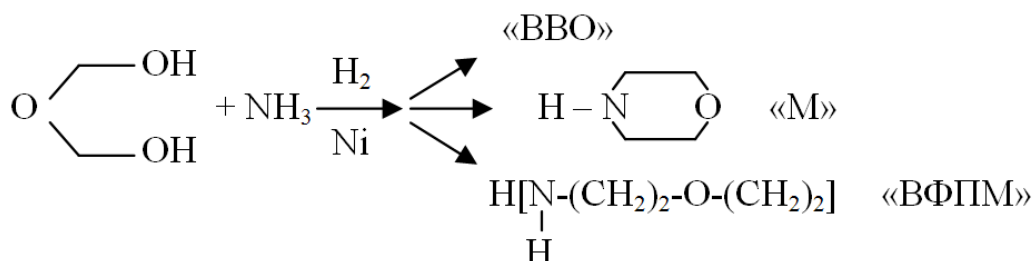
В подсолевых отложениях выделяются продуктивные комплексы: девона – преимущественно терригенный, верхнего девона – нижнего карбона – преимущественно карбонатный, нижнего – среднего карбона – преимущественно карбонатный, верхнего карбона – нижней перми – преимущественно терригенной. В пределах провинции выделено 4 нефтегазоносные области, включающих 7 нефтегазоносных районов и самостоятельный Бузачинский нефтеносный район. Название области: Астраханско-Колмыцкая НГО. Площадь 67 тыс. км², максимальная толщина осадочного чехла 11 км, глубина залегания 4 км.

Анализ публикаций. Из обзора литературы отечественных [1 – 3] и зарубежных [4 – 6] исследователей установлено, что существующие тампонажные материалы не обеспечивают условий долговечной крепи скважин при агрессивном воздействии сероводородсодержащих флюидов.

В связи с этим **целью** настоящей работы является исследование и разработка состава ТРЭ с ингибирующими добавками «ИТРЭ» для повышения надежности и долговечности скважин, в продукции которых содержится сероводород.

В качестве ингибитора сероводородной коррозии предлагается уникальный реагент – высококипящие фракции производства морфолина (полиаминоэфиры) «ВФПМ» упрощенная технологическая схема которой представлена ниже.

Реакция получения «М», «ВВО» и «ВФПМ»



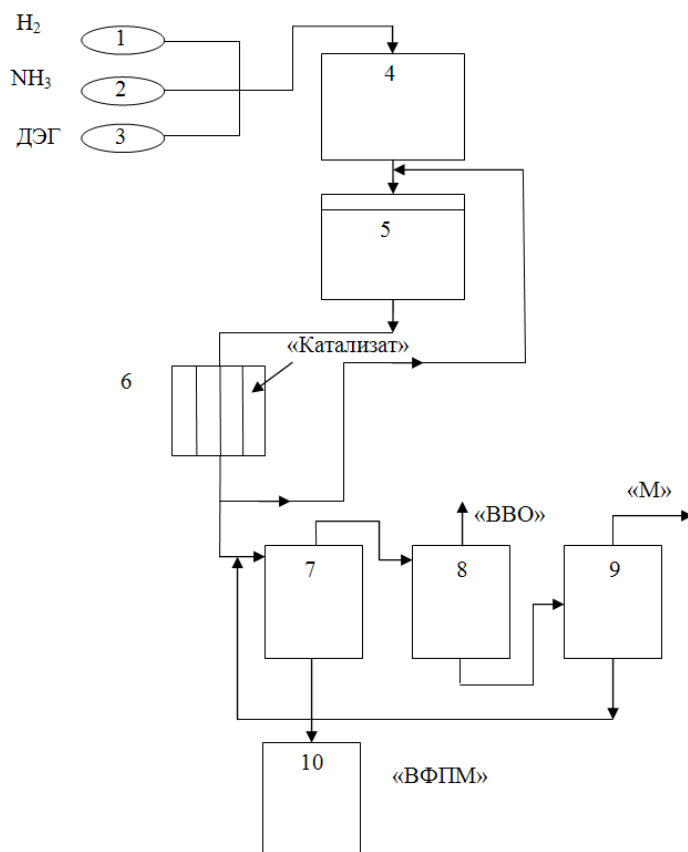


Рис. 1 технологическая схема производства морфолина («М»), воды верхнего отгона («ВВО») и высококипящих фракций производства морфолина («ВФПМ»)

Полиаминоэфиры («ВФПМ») получают контактным гидроаминированием диэтиленгликоля («ДЭГ») аммиаком (NH_3) в присутствии водорода (H_2) в молярном соотношении 1:30:3 над Ni катализатором или его сплавами. При этом получается морфолин («М») и ряд ценных продуктов-компонентов ингибиторов («ВВО» и «ВФПМ»). Этот способ является важнейшим источником получения дефицитных полиаминоэфиров – уникальных реагентов для нефтегазовой промышленности.

Водород (H_2), аммиак (NH_3) и диэтиленгликоль («ДЭГ») из емкостей (поз. 1, 2, 3) подается в испаритель (поз. 4), где подогревается до температуры 200°C и направляется в контактный аппарат (поз. 5) наполненный катализатором (Ni или его сплавы).

При контактировании получают «катализат» содержащий морфолин («М») и сложную смесь полиаминоэфиров. Парогазовая смесь проходит через холодильник (поз. 6), где охлаждается до 50°C и конденсируется.

Смесь водорода (H_2) и аммиака (NH_3) частично возвращается в цикл контактирования, а катализат направляется на стадию непрерывной дистилляции.

В колонне (поз. 7) происходит отгонка водного морфолина («М»), а полиаминоэфиры («ВФПМ») направляются в сборник (поз. 10). В колонне (поз. 8)

происходит отгонка воды от морфолина («ВВО»), которая из куба-колонны (поз. 8) поступает на окончательную очистку от кубового остатка в дистиллятор (поз. 9). Из верхней части колонны – (поз. 9) отбирают товарный морфолин, а оставшуюся сложную смесь полиаминоэфиров («ВФПМ») подают на вход колонны (поз. 7) и собирают в сборнике (поз. 10). Реагенты: «катализатор», «ВВО», «М», «ВФПМ» используется нами в качестве основного компонента «ИТРЭ» марок «ДИСТА» и компонентов ингибиторов сероводородной коррозии марок «ДИГАЗФЕН-1,2», «ДИСКНОВ-Дп», «Д-3», «Д-3-1», «Д-3-2», «Д-3-3», «Д-4», «Д-4-1», «Д-4-2», «Д-4-3», «Д-5», «Д-5-1», «Д-5-2», «Д-5-3».

«ВФПМ» анализировали хромато-масс-спектрометром LKB-2091 с системой обработки данных LKB-2130 на стеклянных капиллярных колонках с неподвижными фазами SP-2100, SE-3 и SP-1000.

Примерный состав реагента «ВФПМ» представлен в таблице 1.

Таблица 1

Состав реагента «ВФПМ»

№ п/п	Вещество	% содержание
1	Морфолин	1 – 3
2	2,2' –диаминдиэтиловый эфир	10,4 – 12,6
3	2-(2-амино-окси)-алканол	11 – 14
4	В-амино, олиго (1-4) диэтиленокси морфолин	16 – 19
5	N-[2(2'-ацилоксиэтокси)]-этил морфолин	17 – 20
6	бис-(морфолино-N-алкиловый)-эфир	7 – 9
7	N-(2-оксиэтил)-морфолин	4 – 6
8	N, N' 2,2'-диморфолинодиэтиловый эфир	15 – 18
9	Морфолон-3, 2, 2'-ди [N-морфолино] -диэтиловый эфир	13 – 19
10	диэтиленгликоль	остальное

«ВФПМ» представляет собой уникальный химический реагент, так как содержит компоненты, которые растворяются в воде, кислотах и щелочах. Он технологичен в применении. Основные физико-химические характеристики: цвет – темно-коричневый, плотность 1,12 – 1,16 г/см³, температура кипения 230 – 250°C, температуры вспышки (в закрытом тигле) 65°C, температура замерзания -31,2°C. Важным преимуществом «ВФПМ» является доступность сырья для изготовления и малая токсичность (4 класс). Общее содержание титруемого азота 9 – 11 %.

Введение в состав вяжущего «ВФПМ» позволило получить сложную го-

мофазную систему. Готовят вяжущее совместным помолом в шаровой мельнице в присутствии «ВФПМ», портландцементного клинкера, известняка и никелевого шлака. Ввиду несколько большей твердости никелевого шлака по отношению к клинкеру и известняку, сначала частично измельчают высушенный шлак, а затем в мельницу загружают клинкер и высушенный известняк. Щелочь вводят с водой затворения. В остальном технология получения тампонажного вяжущего такая же, как и обычно.

Новое вяжущее имеет следующий состав [15], масс %: портландцементный клинкер 8,5 – 19,5; известняк 3,5; натрий едкий 0,5 – 1,5; «ВФПМ» 0,5 – 2,0 «никелевый» шлак – остальное «ВФПМ» проявляет свойства ингибитора сероводородной коррозии обсадной колонны. Введение добавки «ВФПМ» в тампонажный раствор электролита (ТРЭ) повышает устойчивость к сероводородному разрушению цементного клинкера, увеличивает его адгезию к металлической поверхности обсадной колонны. Уменьшение пористости цементного камня снижает проникновение пластовых вод, насыщенных сероводородом.

Для определения влияния добавки «ВФПМ» на свойства тампонажного раствора были приготовлены шесть порций с разным содержанием исходных компонентов. Растворы 4-й, 5-й и 6-й имели тот же состав, что и 1-й, 2-й и 3-й соответственно. Различие было лишь в том, что в 3-х последних растворах была внесена добавка «ВФПМ» при содержании ее в массовых процентах: 0,5; 1,2; 2. [27]

Таблица 2

Состав вяжущего в массовых процентах

№ п/п	Портландцемент	Никелевый шлак	Известняк	«ВФПМ»	NaOH
1	8,5	85	5	–	1,5
2	14,0	81	4	–	1,0
3	19,5	77	3	–	0,5
4	8,5	84,5	5	0,5	1,5
5	14,0	79,8	4	1,2	1,0
6	19,5	75	3	2,0	0,5

Из таблицы 3 следует, что механические свойства «ТРЭ» при введении «ВФПМ» улучшаются.

Влияние добавки «ВФПМ» в «ТРЭ» на свойства металла обсадной колонны (образцы стали С-75). Химический состав пластовых вод Астраханской площади по скважине № 1 Ширяевская следующий, мг/л: $K^+ + Na^+$ – 31451, Ca^{2+} – 2445, Mg^{2+} – 365, Cl^- – 60991, SO_4^{2-} – 160, HCO_3^- – 3477, $H_2S + HS^-$ – 952, NH_4^+ – 272, Br^- – 1998, I^- – 212. Пробуренные разведочные скважины характеризовались статической температурой до 110°C и давлением до 63 МПа.

Таблица 3

Влияние добавки «ВФПМ» на свойства «ТРЭ» и цементного камня

Це- мент	Свойства тампонажного раствора электролита («ТРЭ») и цементного камня				
	В/т	Растекаемость, см	Прочность МПа через 2 суток при $t=110^{\circ}\text{C}$ и $P=63\text{МПа}$		Коэффициент стойкости после выдерживания в пластовой воде, насыщение H_2S при 110°C и 63 МПа
			На изгибе	На сжатие	
1	0,39	19,0	4,65	9,47	0,99
2	0,41	19,0	5,10	10,77	0,98
3	0,42	19,0	6,07	10,37	0,96
4	0,40	18,0	4,72	11,23	0,99
5	0,38	20,0	5,26	12,65	0,98
6	0,35	21,7	6,12	12,82	0,97

Одновременно 6 раствор, имитирующий пластовые воды, помещали 5 стальных образцов, покрытых цементом толщиной 5 – 10 мм из вяжущего, содержащего «ВФПМ», и 5 образцов, покрытых оболочкой тампонажного раствора того же состава, но без «ВФПМ». Образцы выдерживали в пластовых водах. Астраханского месторождения в течении 6 месяцев. После этого их извлекали из цементного камня, промывали, высушивали, взвешивали и рассчитывали степень защиты (z, %) по обычной методике.

Таблица 4

Влияние добавок: «ВФПМ» и известной «АНП-2» на пластические свойства и величину защитного эффекта стали С-75

Ингибитор	Концентрация масс, %	Жидкая фаза сод. 20 г/л H_2S	Число скручиваний	Защитный эффект, z % методы	
				Поляризации-онный	Гравиметрический
Без ингибитора «ВФПМ»	–	вода (дистиллят)	14,6	–	–
	0,01		20,0	63,8	64,7
	0,5		38,7	96,3	94,8
«АНП-2» (аналог)	0,01	вода (дистиллят)	15,7	65,4	64,2
	0,5		30,0	92,3	92,8
	1,5		33,2	93,3	93,8
«ВФПМ»	0,01	пластовая вода (Ширяевская)	18,2	69,6	68,8
	0,5		38,7	96,8	96,2
	1,5		39,0	96,8	96,8
«АНП-2» (аналог)	0,01	пластовая вода (Ширяевская)	13,7	44,0	44,0
	0,5		24,6	54,0	56,2
	1,5		27,6	80,6	61,0

Исходное число скручиваний на воздухе 40.

Как следует из приведенных данных, вяжущее, в состав которого входит «ВФПМ», имеет повышенную стойкость в сероводородной агрессивной среде, высокую прочность при твердении в агрессивной среде и обеспечивает высокую защиту металла обсадных труб от воздействия агрессивных сред.

Ингибитор – аналог «АНП-2» резко снижает эффективность в щелочных средах и ластовой воде содержащей H_2S и не может быть рекомендован к применению в «ТРЭ».

«ВФПМ» – является поверхностно-активными веществами, хорошо адсорбируется на поверхность обсадной колонны. Как следует из проведенных нами импедансометрических измерений, изотерма адсорбции имеет S-образную форму при притягательном взаимодействии между адсорбированными молекулами (аттракционная постоянная $a \geq 0$). Сняты анодные поляризационные кривые стали (Ст. 75) в бетоне с добавкой «ВФПМ»; потенциал становится все более положительными, что указывает на подавление анодного растворения стали в бетоне.

Нами разработаны высокоэффективные добавки в бетоны и тампонажные растворы электролитов («ТРЭ») на основе «ВФПМ» и созданы новые «ИТРЭ». [7 – 27]

Разработанные ингибированные тампонажные растворы электролитов («ИТРЭ») внедрены в ПО «Астраханьгазпром» при креплении скважин в условиях сероводородной агрессии. В результате внедрения «ИТРЭ» обеспечивается:

а) хорошее качество цементирования скважин по сравнению с ранее применявшимися тампонажными растворами электролитов («ТРЭ»);

б) надежное разобщение пластов и целостности обсадной колонны в течение проектируемого периода эксплуатации скважин.

Пластовое давление на Астраханском ГKM 63 МПа. При депрессии на пласт 18,6 МПа (данные «Проекта опытно-промышленной эксплуатации Астраханского ГKM») внутреннее давление в обсадной колонне в зоне продуктивного пласта составляет 44,4 МПа. Радиальный зазор между цементным кольцом и обсадной колонной составляет 67,7 мкм.

Выводы. Присутствие в «ТРЭ» ингибитора «ВФПМ» и его модификацией, в результате адсорбции на поверхности обсадной колонны, приводит к ее пассивации. Коррозия значительно уменьшается (степень защиты $z=92\div99\%$).

Цементирование 244,5-мм технической колонны на скважине Астраханского ГKM с помощью «ИТРЭ». Забой скважин 3852 м. цементирование в интервале: 3852 – 2650 м «ИТРЭ» состава ШПЦС-120 содержание «ВФПМ» (1 % к массе цемента и 0,05 «декстрина»). В интервале 2650 – 0 м «ИТРЭ» состава ПЦГ содержащего 1 % «ВФПМ» и 0,2 % «декстрина» (к массе цемента). Температуре на забое 107°C. Плотность бурового раствора 1850 кг/м³.

Цементирование 177,8-мм эксплуатационной колонне на скважине № 58

Астраханского ГКМ с помощью «ИТРЭ». Забой скважин 4070 м. Температура на забое 109°C. Цементирование I ступени в интервале 4070 – 3749 «ИТРЭ» состава ШПЦС-120 содержание «ВФПМ» (1 % к массе цемента и 0,05 % «декстрина»). В интервале II ступени 3749 – 0 м «ИТРЭ» состава ПЦГ содержащего 1 % «ВФПМ» и 0,2 % «декстрина» (к массе цемента). Плотность бурового раствора 1830 кг/м³. Подовая экономическая эффективность применения «ИТРЭ», содержащего «ВФПМ» на скважину составляет 190,54 тыс. долларов.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Булатов А. И., Иванова Н. А., Новохатский Д. Ф. Влияние сероводородсодержащих пластовых вод на коррозионную стойкость цементного клинкера / Нефтяное хозяйство. – 1986. – № 7. – С. 27 – 30.
2. Кравцов В. М., Мавлютов М. С., Новохатский Д. Ф. Стойкость тампонажных материалов в условиях газовой сероводородной агрессии / Газовая промышленность. – 1982. – № 4. – С. 33 – 35.
3. Легезин Н. Е. Достижения в области защиты нефтегазопромыслового оборудования ингибиторами коррозии / Н. Е. Легезин; М-во нефт. пром-сти. ВНИИОЭНГ, 1978. – М. : ВНИИОЭНГ, 1978. – 48 с.
4. Sardisco I. B., Pitts D. E. Corrosion of iron in an H₂S-CO₂-H₂O system. Mechanism of sulfide film formation and kinetics of corrosion reaction / Corrosion. 1965. – Vol. 21. – № 8. – P 245 – 253.
5. Bradburn Y. B., Todd R. B. Part 1 – Continuous injection method controls down hole corrosion / Petroleum Engineer International. – 1981. – № 6. – P. 44 – 46.
6. Spell Lutz Corrosion control in German gas wells / Matirial Perfomance. – 1976. – №15. – P. 46 – 53.
7. А.с. 565543 С 23 F 11 / 10 Ингибитор коррозии углеродистой стали в воде / В. Ф. Волошин, В. С. Скопенко, А. В. Харченко – № 2141553. Заявл. 25.03.1975. Зарег. 21.03.1977. – 4 с.
8. А. с. 790584 С 04 В 13/22 Способ защиты арматуры от коррозии / В. Ф. Волошин, П. Н. Галкин, В. С. Скопенко. – № 2738327. Заявл. 21.02.1979. Зарег. 21.08.1980. – 4 с.
9. А. с. 1222655 С 04 В 26/00, 14/46 Композиция для изготовления теплоизоляционного материала / В. Ф. Волошин, Г. Д. Дибров, Н. В. Шпирько. – № 3799725. Заявл. 08.10.1984. Зарег. 08.12.1985.
10. А. с. 1258031 С 04 В 24/30 Композиция для цементирования скважин / В. Ф. Волошин, П. Н. Галкин, Ю. И. Петраков. – № 3827689. Заявл. 17.12.1984. Зарег. 15.05.1986. – 6 с.
11. А. с. 123774 С 23 F 11/04, 11/14 Ингибитор сероводородной коррозии стали / В. Ф. Волошин, В. Ф. Кривошеев, В. С. Скопенко. Заявл. 17.07.1984. Зарег. 12.12.1985. – 8 с.
12. А. с. 1114008 С 04 В 13/22 Комплексная добавка для бетонной смеси / В. Ф. Волошин, Г. Д. Дибров, Ю. И. Петраков. – № 3556815. Заявл. 17.02.1983. Зарег. 15.05.1984. – 6 с.

13. А. с. 1193960 С 04 В 24/18 Комплексная добавка для цементно-бетонной смеси / В. Ф. Волошин, Г. Д. Дибров, В. С. Бакуменко. – № 3789656. Заявл. 12.06.1984. Зарег. 22.07.1985. – 5 с.
14. А. с. 1403695 Е 21 В 33/138 Тампонажный раствор / В. Ф. Волошин, Ю. И. Петраков, В. С. Бакуменко. – № 4059219. Заявл. 21.04.1986. Зарег. 10.06.1987. – 10 с.
15. А. с. 1187405 С 04 В 24/18 Вяжущее / В. Ф. Волошин, Г. Д. Дибров, Л. А. Мазалевская. – № 3635502. Заявл. 19.08.1983. Зарег. 22.06.1985. – 6 с.
16. А. с. 1275887 С 04 В 24/12 Комплексная добавка для бетонной смеси / В. Ф. Волошин, Г. Д. Дибров, Ю. И. Петраков. – № 3848084. Заявл. 29.01.1985. Зарег. 08.08.1986. – 6 с.
17. А. с. 1485625 С 04 В 24/04 Бетонная смесь / В. Ф. Волошин, Ю. И. Петраков, Л. А. Мазалевская. – № 4225342. Заявл. 03.03.1987. Зарег. 08.02.1989. – 6 с.
18. А. с. 1347539 Е 21 В 33/138 Ингибирующая добавка для тампонажного раствора / В. Ф. Волошин, Г. Д. Дибров, Ю. И. Петраков. – № 3833726. Заявл. 30.12.1984. Зарег. 22.06.1987. – 8 с.
19. А. с. 1403695 Е 21 В 33/138 Тампонажный раствор / В. Ф. Волошин, А. А. Перейма, Ю. И. Петраков. – № 4059219. Заявл. 21.04.1986. Зарег. 15.02.1988. – 10 с.
20. А. с. 1452063 С 04 В 22/08, 24/32 Комплексная добавка для бетонной смеси / В. Ф. Волошин, В. С. Скопенко, Ю. И. Петраков. – № 4128035. Заявл. 07.08.1986. Зарег. 15.09.1988. – 6 с.
21. А. с. 1652312 С 04 В 7/52, В 02 С 23/06 Интенсификатор помола / В. Ф. Волошин, А. И. Бегун, Е. А. Березовский. – № 4431842. Заявл. 30.05.1988. Зарег. 01.02.1991. – 6 с.
22. А. с. 1533259 Е 21 В 33/138 Строительный раствор / В. Ф. Волошин, А. А. Перейма, Ю. И. Петраков. – № 4440462. Заявл. 03.05.1988. Зарег. 01.09.1989. – 6 с.
23. А. с. 1595057 Е 21 В 33/138 Тампонажный раствор / В. Ф. Волошин, А. А. Перейма, Ю. И. Петраков. – № 4608575. Заявл. 25.11.1988. Зарег. 22.05.1990. – 10 с.
24. А. с. 1809640 С 23 F 11/00 Комплексный ингибитор коррозии / В. Ф. Волошин, Л. А. Мазалевская, В. С. Скопенко. – № 4912209. Заявл. 19.02.1991. Зарег. 10.10.1992. – 6 с.
25. А.с.1839433 С07С211/02, С07В43/04, С23G11/14, В01J21/06 Способ получения ингибитора коррозии стали в сероводородсодержащих средах / В. Ф. Волошин, Л.А.Мазалевская, В.Ф.Кривошеева.–№ 4251159.Заявл. 19.03. 1987. Зарег. 30.12.1993 – 8 с.
26. А.с.1773027С02F5/10, С23F 11/00 Состав для предотвращения солеотложений в системах водоснабжения «ДНСКНОВ-45-Д-45»/В.Ф.Волошин, Л. А. Мазалевская, В.С.Бакуменко.– №4843592.Заявл.28.06.1990.Зарег. 01.07.1992.
27. Волошин В. Ф., Бакуменко В. С., Дибров Г. Д. Ингибированный тампонажный раствор «ДИСТА» / Информационный листок о научно-техническом достижении № 85-080. Запорожский НИИЧ. 1985. – 4 с.