

ЕҢБЕК ҚЫЗЫЛ ТУ ОРДЕНДІ
«Ә. Б. БЕКТҰРОВ АТЫНДАҒЫ
ХИМИЯ ҒЫЛЫМДАРЫ ИНСТИТУТЫ»
АКЦИОНЕРЛІК ҚОҒАМЫ

ҚАЗАҚСТАННЫҢ ХИМИЯ ЖУРНАЛЫ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА

CHEMICAL JOURNAL of KAZAKHSTAN

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
«ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
им. А. Б. БЕКТУРОВА»

3 (71)

ИЮЛЬ – СЕНТЯБРЬ 2020 г.
ИЗДАЕТСЯ С ОКТЯБРЯ 2003 ГОДА
ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ
2020

УДК 546.185+620.193.15

*Р. А. КАЙЫНБАЕВА, Г. Ш. СУЛТАНБАЕВА,
А. А. АГАТАЕВА, Р. М. ЧЕРНЯКОВА,
У. Ж. ДЖУСИПБЕКОВ, А. К. ШАКИРОВА*

АО «Институт химических наук имени А.Б. Бектурова», Алматы, Республика Казахстан

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОЙ АКТИВНОСТИ ЖИДКОСТЕЙ ГЛУШЕНИЯ

Аннотация. Исследована коррозионная активность жидкостей глушения, приготовленных на водопроводной воде и технической соли месторождения Оймаша, по отношению к стали марки Ст3 гравиметрическим методом. Представлены результаты исследований по созданию ингибирующих композиций на базе доступных неорганических реагентов, способных существенно снизить скорость коррозии металла в водных средах с содержанием 9 % соли месторождения Оймаша. Показано влияние концентрации фосфат натрия, борной кислоты, ингибирующих композиций на его основе на коррозионных процессах. Выявлено, что увеличение концентрации добавляемых солей повышает плотность растворов и незначительно снижает коррозию стали. Установлено, что введение добавок борной кислоты в ингибирующую композицию повышает антикоррозионные свойства жидкостей глушения.

Ключевые слова: техническая соль месторождения Оймаша, жидкость глушения, коррозия, фосфат натрия, борная кислота, ингибирующая композиция

Введение. В нефтепромысловых регионах Казахстана каждая эксплуатационная скважина, как известно, не реже одного раза в год подвергается глушению, направленному на прекращение притока поступления пластового флюида к устью скважины. Глушение является наиболее массовым видом воздействия на скважины, который представляет собой комплекс мероприятий по выбору, приготовлению и закачке в скважину специальных жидкостей глушения (ЖГ), обеспечивающих безопасное и безаварийное проведение профилактических работ. При этом основное негативное влияние на призабойную зону продуктивного пласта оказывают применяемые технологические операции, проводимые в скважинах.

В процессах добычи нефти применяются различные реагенты – полимеры, ПАВ, бактерициды, деэмульгаторы, ингибиторы коррозии, парафино- и солеотложения [1-3]. Причём, однажды, попав в эту систему, химический реагент вступает в различные химические реакции, подвергается адсорбции и десорбции на нефтепромысловом оборудовании и горных породах, взаимодействует с пластовыми и закачиваемыми жидкостями, повышая риск возникновения осложнений, тесно связанных с отложением солей и коррозией оборудования.

В настоящее время наиболее широкое применение нашли жидкости для глушения на водной основе, представляющие собой растворы минеральных солей (NaCl, CaCl₂, MgCl₂, CaBr₂ и др.) в смеси с техническими и пластовыми

водами. Жидкости глушения на основе хлористого натрия являются одними из широко производимых промышленностью растворов и готовятся на основе наиболее дешевого, доступного, хорошо растворяющегося в воде хлористого натрия (NaCl). Среди них наибольшее распространение получил доступный и недорогой реагент из раствора солей хлористого натрия, так называемый «Галит».

Очень часто основой задавочной жидкости служит раствор хлористого кальция (CaCl₂). В работе [4] авторами разработана жидкость глушения скважин месторождений Западной Сибири на основе водного раствора смеси хлорида и нитрата кальция Ca(NO₃)₂. Жидкость с плотностью 1600 кг/м³ кристаллизуется при (-8) – (-16) °С, а с плотностью 1450 кг/м₃ – ниже минус 50 °С.

Известна [5] технология глушения скважин, включающая последовательную закачку в скважину гелеобразного вязкоупругого состава на основе сшитого водного раствора полимера акрилового ряда и продавочной жидкости.

Описанный в патенте [6] способ глушения скважин включает блокировку интервала перфорации путем замены скважинной жидкости блокирующей и расположенной над ней продавочной плотностью, меньшей плотности блокирующей жидкости.

Предложен способ глушения [7] скважины водным раствором неорганических солей с предварительной закачкой блокирующей жидкости – мицеллярного раствора.

Наряду с растворами NaCl и CaCl₂ жидкостями глушения для закачивания и ремонта скважин служат растворы KCl, Na₂SO₄, Na₂CO₃, K₃PO₄, NaHCO₃, CaBr₂, K₂CO₃ и их смеси [8-11].

Одним из важных требований к свойствам жидкости глушения является низкое коррозионное воздействие на скважинное оборудование растворов. Согласно [12,13] скорость коррозии стали марки Ст3 не должна превышать 0,1-0,12 мм в год. Для увеличения продолжительности работы скважин применяют ингибиторы коррозии, которые обеспечивают эффективную защиту нефтегазопромыслового оборудования.

Из приведенного литературного обзора следует, что потребность в технологических жидкостях, способствующих сохранению и восстановлению коллекторских свойств пласта и обладающих защитными свойствами для оборудования остается всегда. В настоящее время ведутся работы по поиску эффективных технологий для получения жидкости глушения, обладающих высокой плотностью и низким коррозионным действием.

В связи с необходимостью прогнозирования поведения ингибиторов при их взаимодействии с жидкостью глушения и для обеспечения эффективной защиты внутрискважинного оборудования химическими реагентами различного назначения, необходимы лабораторные исследования по подбору ингибиторов [14].

В настоящей работе представлены результаты исследований влияния на коррозию стали доступных неорганических реагентов, добавляемых в жидкости глушения, приготовленных на основе технического хлоридной соли (NaCl) месторождения Оймаша.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

О коррозионной стойкости стали в исследуемых растворах судили по изменению массы образцов во времени, по которой рассчитывали скорость коррозии согласно методике [13]. В качестве образцов использовали стальные пластинки марки Ст3 размерами 28x48x1 мм. Поверхность образца обезжиривали водной суспензией натронной извести и промывали в проточной воде. После высушивания образцы взвешивали с точностью $\pm 0,1$ мг. Продолжительность испытания составляло 5-7 сут. Все исследования проводили при комнатной температуре. После коррозионных испытаний поверхность образцов очищали от продуктов коррозии моющим раствором, промывали проточной водой, высушивали и взвешивали.

Известно, что добавка соли хлорида натрия (NaCl) в пределах 5-10 % к воде для приготовления различных жидкостей глушения приводит к ингибированию глини, поэтому жидкость глушения была приготовлена растворением от 1 до 9 г технической соли месторождения Оймаша при естественной влажности в 100 см³ водопроводной воды.

Для выбора рабочих концентраций добавляемой технической соли при приготовлении жидкостей глушения, исследована зависимость скорости коррозии стали от концентрации технической соли месторождения Оймаша. Полученные данные представлены в таблице.

Результаты лабораторных гравиметрических испытаний по определению коррозионной агрессивности технической соли ТОО «Оймаша» в водопроводной воде.
Продолжительность испытания 6 сут.

№ опыта	С, NaCl, %	Масса образцов, г			потеря массы $\Delta m_{кор}$, г	Р, г/см ³	V коррозии, г/см ² -сут	V коррозии, мм/год	Z, %
		m ₀ , до опыта	m _{отл} , после опыта	m ₁ , после снятия отложений					
1	1%	6,3119	6,3401	6,2599	0,052	1,006	0,305	0,338	–
2	3%	6,4155	6,4452	6,3718	0,0437	1,018	0,256	0,284	15,89
3	5%	6,6035	6,6402	6,5441	0,059	1,031	0,346	0,384	–
4	7%	6,6071	6,6472	6,5687	0,0384	1,042	0,225	0,249	26,01
5	9%	7,1468	7,1807	7,1126	0,0342	1,055	0,201	0,223	34,10
6	Контроль, водопроводная вода	6,9063	6,9203	6,9582	0,0519	1,00	0,305	0,338	–

Из анализа полученных результатов следует, что в водопроводной воде с увеличением концентрации хлорида натрия от 1 до 9 % наблюдается снижение скорости коррозии стали марки Ст3, при этом повышается плотность раствора жидкостей глушения. Исходя из полученных результатов, в качестве рабочей концентрации NaCl, при которой проводили дальнейшие испытания, выбрана концентрация 9 % с наибольшей плотностью раствора $\rho = 1,055 \text{ г/см}^3$ и скоростью коррозии $V_{\text{корр}} = 0,223 \text{ мм/год}$.

Фосфаты находят широкое применение в качестве замедлителей коррозии стали в воде и рассолах. При добавке в природную воду гексаметафосфата натрия происходит реагирование с ионами кальция и магния с образованием малорастворимых соединений типа $\text{Me}[\text{Me}(\text{PO}_4)_6]$. Соединения гексаметафосфата сорбируются коррозионными отложениями, уплотняются и становятся менее проницаемы для раствора, что приводит к постепенному замедлению процесса коррозии. В связи с этим проведена работа по изучению влияния добавки фосфата натрия (Na_3PO_4) в раствор жидкости глушения на снижение коррозионных процессов.

Из полученных результатов следует, что добавка фосфата натрия к жидкости глушения, приготовленной на основе технической соли Оймаша, приводит к снижению коррозии стали с 0,266 до 0,224 мм/год (рисунок 1, кривая 1), по сравнению со скоростью коррозии стали без добавок ингибитора (рисунок 1, кривая 2). Однако скорость образования коррозионных отложений на поверхности металла повышается с увеличением концентрации фосфата натрия от 20 до 100 мг/л в жидкости глушения (рисунок 1, кривая 3). Степень защитного эффекта металла очень низкая и при концентрации 80 мг/л Na_3PO_4 составляет всего 11,87 %, плотность растворов повышается также незначительно (до $1,031 \text{ г/см}^3$).

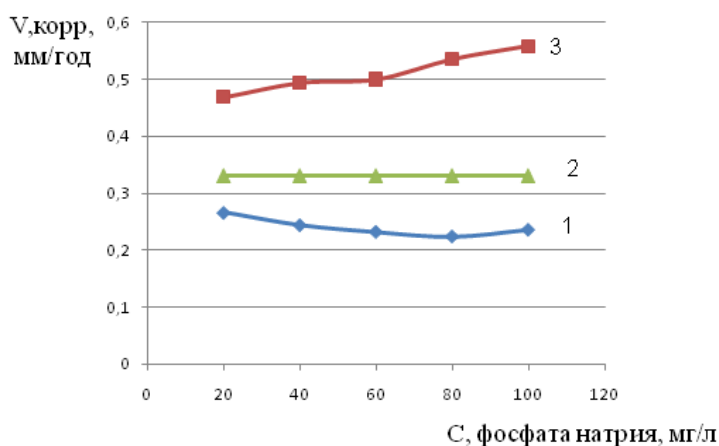


Рисунок 1 – Зависимость скорости коррозии стали (1) с добавкой, скорости коррозии стали без добавок (2) и скорости образования коррозионных отложений (3) от концентрации фосфата натрия в водной среде с содержанием 9 % NaCl

Соединения бора, такие как бораты, бороглюконаты и др., также являются ингибиторами коррозии металлов в водных средах, и проявляют бактерицидные свойства, защитное действие которых обусловлено адсорбцией и образованием плохо растворимых комплексов на поверхности металла, зависящих от концентрации ингибиторов, pH среды и присутствия в растворе других ионов. Поэтому изучено влияние концентрации добавок борной кислоты H_3BO_3 на раствор жидкости глушения. Из результатов следует (рисунок 2), что добавка борной кислоты к раствору жидкости глушения отрицательно влияет на скорость коррозии стали.

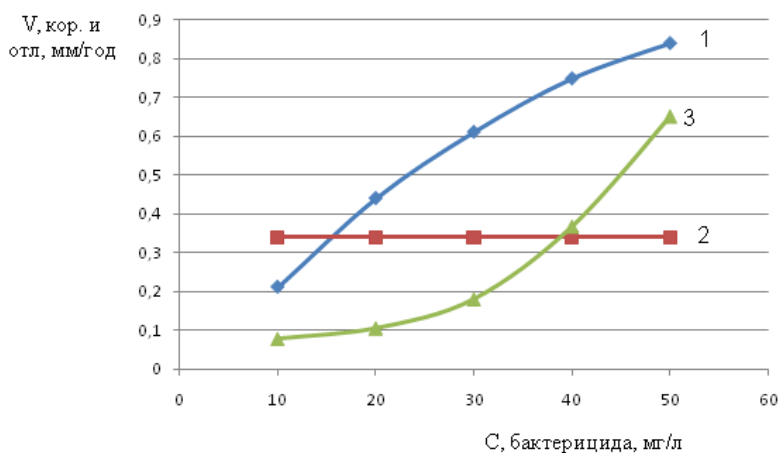


Рисунок 2 – Зависимость скорости коррозии стали (1) и скорости образования коррозионных отложений (2) от концентрации борной кислоты в водной среде

Увеличение концентрации борной кислоты от 10 до 50 мг/л приводит к повышению коррозии с 0,211 до 0,840 мм/год. Наибольшее снижение скорости коррозии (0,211-0,440 мм/год) наблюдается в интервале низких концентраций (10-30 мг/л) борной кислоты. При этом в интервале концентрации борной кислоты от 0,079 до 0,650 мм/год также повышается скорость коррозионных отложений сформировавшихся на поверхности стали.

При добавке к жидкости глушения на основе технической соли Оймаша смеси фосфата натрия и борной кислоты, взятых при соотношении реагентов 1:1, происходит повышение защитного действие фосфата натрия во всем исследованном диапазоне концентраций (рисунок 3). При добавке к жидкости глушения водных растворов указанной смеси происходит незначительное повышение плотности полученных растворов с 1,054 до 1,065 г/см³. Но по сравнению с контрольным опытом (рисунок 3, кривая 1) в интервале концентрации композиции 20-100 мг/л скорость коррозии стали снижается (рисунок 3, кривая 2) и наибольшее её снижение наблюдается в ингибирующий композиции при концентрации 100 мг/л ($V_{кор} = 0,117$ мм/год). При этом степень защитного действия составляет всего 32,4 %. Скорость образования

коррозионных отложений (рисунок 3, кривая 3) по сравнению с контрольным опытом (рисунок 3, кривая 4) понижается и наибольшее снижение образовавшихся отложений отмечено при C равной 40 мг/л и среда характеризуется как средне агрессивная.

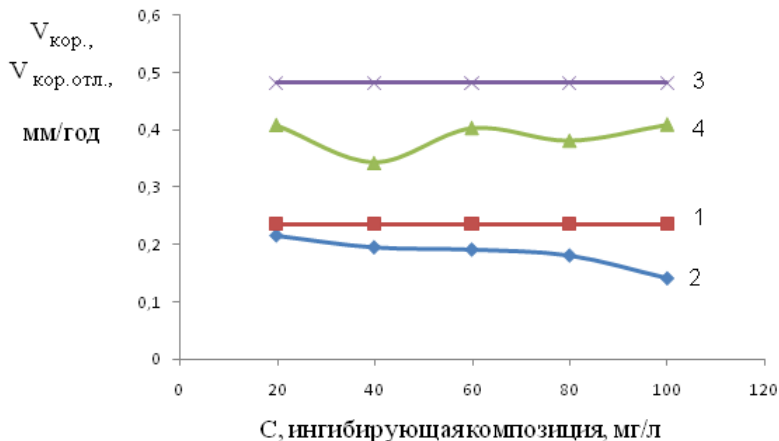


Рисунок 3 – Зависимость скорости коррозии стали (1) и скорости образования коррозионных отложений (2) от концентрации смесей фосфата натрия и борной кислоты:

- 1 – контроль без добавок, 2 – при добавке смесей фосфата и борной кислоты,
3 – скорость коррозионных отложений без добавок смесей,
4 – скорость коррозионных отложений с добавками смесей

Таким образом, опыты показали, что применение реагентов недостаточно защищает сталь (Ст3) от коррозии и приводит к незначительному повышению плотности растворов жидкости глушения.

Поэтому дальнейшие исследования будут направлены на подбор других реагентов в качестве комплексных ингибиторов коррозии со свойствами снижения коррозионных процессов и обладающими бактерицидными действиями.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Глушенко В.Н. Нефтепромысловая химия: Осложнения в системе пласт – скважина – УППН / В.Н. Глушенко, М.А. Силин, О.А. Пташко, А.В. Денисова. – М.: МАКС Пресс, 2008. – 328 с.
- [2] Желонин П.В. Применение ингибитора комплексного действия – первый опыт ТНК-ВР/ П.В. Желонин, А.В. Арчиков, С.Б. Якимов, И.Г. Ключин // Оборудование и технологии для нефтегазового комплекса. – 2012. – № 3. – С. 82-85.
- [3] Ибрагимов Г.З. Справочное пособие по применению химических реагентов в добыче нефти / Г.З. Ибрагимов, Н.И. Хисамутдинов. – М.: Недра, 1983. – 312 с.
- [4] Шадымухамедов С.А., Смыков Ю.В., Вахитов Т.В., Сафуанова Р.М. Анализ современных технико-технологических решений при глушении и промывке скважин // Электронный журнал "Исследовано в России". – 2008. – С. 724-736. – URL: <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2008/068.pdf> (дата обращения 20.09.2011)
- [5] Солдатов А.М. Расчет высоконапорного жидкостно-газового эжектора для приготовления двухфазных смесей / А.М. Солдатов, А.И. Тимофеев, Н.В. Соколов // Нефтепро-

мысловое дело. Бурение нефтяных и газовых скважин, добыча нефти: межвуз. сб. научн. тр. – Куйбышев, 1975. – Вып. 2. – С. 143-149.

[6] Амиян В.А. Вскрытие и освоение нефтегазовых пластов / В.А. Амиян, Н.П. Васильева. – М.: Недра, 2002. – 333 с.

[7] Патент 2480577 C1 RU Способ глушения газовой скважины. Дата подачи заявки: 08.11.2011. Опубликовано: 27.04.2013. Бюл. № 12.

[8] Булатов А. И., Макаренко П. П., Будников В. Ф., Басарыгин Ю. М. Теория и практика заканчивания скважин: в 5 т. – М.: ОАО «Издательство «Недра», 1998. – Т. 5.

[9] Горбунов А. Т., Тропин Э. Ю., Бочкарев В. К. Некоторые важные аспекты применения растворов для глушения скважин // Интервал. – 2002. – № 10. – С. 70-76.

[10] Зейгман Ю. В., Тасмуханова Г. Е. Особенности проведения операций глушения скважин с применением минерализованных вод // Интервал. – 2001. – № 4(27).

[11] Малютин С.А., Глущенко В.Н., Ибатуллина И.В., Черыгова М.А., Дингес В.Ю. Исследование характеристик водно-солевых жидкостей глушения на основе натриевых, кальциевых и магниевых солей // Материалы I Международной научно-практической конференции «Нефтепромысловая химия». – Москва, 2014. – С. 14.

[12] Овчинников В.П. Жидкости и технологии глушения скважин: Учебное пособие. – Тюмень: ТюмГНГУ, 2013. – 96 с.

[13] ОСТ 39-099-79. Ингибиторы коррозии. Метод оценки эффективности защитного действия ингибиторов коррозии в нефтепромысловых сточных водах. – М., 1980. – 19 с.

[14] Султанова (Хусаинова), Д.А. Исследование влияния ингибиторов солеотложений на эффективность применения ингибиторов коррозии в нефтяных скважинах / Д.А. Султанова (Хусаинова), Д.В. Мардашов, Р.Р. Хусаинов // Научно-технический журнал «Инженер-нефтяник». – 2016. – № 2. – С. 53-56.

REFERENCES

[1] Glushchenko, V.N. Oilfield chemistry: Complications in the reservoir - well system - UPPN / V.N. Glushchenko, M.A. Silin, O.A. Ptashko A.V. Denisova. M.: MAX Press, 2008. 328 p.

[2] Zhelonin, P.V. The use of an inhibitor of complex action - the first experience of TNK-BP / P.V. Zhelonin, A.V. Archikov, S.B. Yakimov, I.G. Klyushin // Equipment and technologies for the oil and gas complex. 2012. No. 3. P. 82-85.

[3] Ibragimov, G.Z. Reference manual on the use of chemical reagents in oil production / G.Z. Ibragimov, N.I. Khisamutdinov. M.: Nedra, 1983. 312 p.

[4] Shadyumamedov S.A. Smykov Yu.V., Vakhitov T.V., Safuanova R.M. Analysis of modern technical and technological solutions for killing and flushing wells // Electronic Journal "Investigated in Russia". 2008.S. 724-736. URL: <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2008/068.pdf> (accessed September 20, 2011)

[5] Soldatov A.M. Calculation of a high-pressure liquid-gas ejector for the preparation of two-phase mixtures / A.M. Soldatov A.I. Timofeev, N.V. Sokorev // Oilfield business. Oil and gas well drilling, oil production: interuniversity. Sat scientific tr. Kuibyshev, 1975. Vol. 2. P. 143-149.

[6] Amiyan V.A. Opening and development of oil and gas reservoirs / V.A. Amiyan, N.P. Vasilieva. M.: Nedra, 2002. 333 p.

[7] Patent 2480577 C1 RU Method for killing a gas well. Application submission date: 11/08/2011. Posted: 04/27/2013 Bull. Number 12.

[8] Bulatov A. I., Makarenko P. P., Budnikov V. F., Basarygin Yu. M. Theory and practice of well completion: 5 volumes. M.: Publishing House "Nedra", 1998. Vol. 5.

[9] Gorbunov A. T., Tropin E. Yu., Bochkarev V. K. Some important aspects of the use of solutions for killing wells // Interval. 2002. No. 10. P. 70-76.

[10] Зуегман Ю. В., Тасмуханова Г. Е. Особенности проведения операций глушения скважин с применением минерализованных вод // Интервал. 2001. № 4(27).

[11] Maluyutin S.A., Glushchenko V.N., Ibatullina I.V., Cherygova M.A., Dinges V.Yu. Investigation of the characteristics of water-salt kill fluids based on sodium, calcium and magnesium salts // Materials I International Scientific and Practical Conference "Oilfield Chemistry". – Moscow, 2014. P. 14.

[12] Ovchinnikov V.P. Killing fluids and technologies: a training manual. Tyumen: Tsogu, 2013. 96 p.

[13] OST 39-099-79. Corrosion inhibitors. A method for evaluating the effectiveness of the protective effect of corrosion inhibitors in oilfield wastewater. M., 1980. 19 p.

[14] Sultanova (Khusainova), D.A. Investigation of the effect of scale inhibitors on the effectiveness of the use of corrosion inhibitors in oil wells / D.A. Sultanova (Khusainova), D.V. Mardashov, R.R. Khusainov // Scientific and technical journal "Petroleum Engineer". 2016. No. 2. P. 53-56.

Резюме

*Р. Ә. Қайыңбаева, Г. Ш. Сұлтанбаева, А. А. Ағатаева,
Р. М. Чернякова, Ө. Ж. Жүсіпбеков, А. К. Шәкірова*

СӨНДІРУ СҰЙЫҚТЫҒЫНЫҢ КОРРОЗИЯЛЫҚ БЕЛСЕНДІЛІГІН ЗЕРТТЕУ

Гравиметриялық әдіспен Ст3 маркалы болатқа қатысты Оймаш кен орнының техникалық тұзымен құбыр суында дайындалған сөндіру сұйықтықтарының коррозиялық белсенділігі зерттелді. Қол жетімді бейорганикалық реагенттер негізінде ингибиторлық композициялар құру бойынша зерттеулердің нәтижелері ұсынылды, олар құрамында Оймаш кен орнының 9% тұзы бар сулы ортадағы металл коррозиясының жылдамдығын едәуір төмендетеді. Натрий фосфаты, бор қышқылы, оған негізделген ингибиторлық құрамдардың концентрациясының коррозиялық процестерге әсері көрсетілген. Қосылған тұздар концентрациясының жоғарылауы ерітінділердің тығыздығын арттырып, болаттың коррозиясын азайтатыны анықталды. Бор қышқылының қоспаларын ингибиторлық құрамға енгізу өлтіретін сұйықтықтардың антикоррозиялық қасиеттерін арттыратындығы анықталды.

Түйін сөздер: Оймаш кен орнының техникалық тұзы, сөндіру сұйықтығы, коррозия, натрий фосфаты, бор қышқылы, ингибиторлық құрам

Summary

*R. A. Kayinbayeva, G. S. Sultanbayeva, A. A. Agatayeva,
R. M. Chernyakova, U. Zh. Jussipbekov, A.K. Shakirova*

INVESTIGATION OF THE CORROSION ACTIVITY OF SILENCING FLUIDS

The corrosion activity of silencing liquids prepared on tap water and technical salt of the Oymasha Deposit in relation to steel of the St3 brand was studied by the gravimetric method. The results of research on the creation of inhibiting compositions based on available inorganic reagents that can significantly reduce the rate of metal corrosion in water environments with a 9% Oymasha deposit salt content are presented. The influence of the concentration of sodium phosphate, boric acid, and inhibiting compositions based on it on corrosion processes is shown. It was found that increasing the concentration of added salts increases the density of solutions and slightly reduces the corrosion of steel. It was found that the introduction of boric acid additives in the inhibiting composition increases the anticorrosive properties of silencing fluids.

Key words: technical salt of the Oymash Deposit, silencing liquid, corrosion, sodium phosphate, boric acid, inhibiting composition.