

МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫЙ ПРОЕКТ

КОРРОЗИЯ

Коррозия оборудования в нефтепромысловых системах является электрохимической и обусловлена присутствием в добываемой продукции минерализованной водной фазы и растворенных в ней коррозионных газов: кислорода, сероводорода и CO_2 . Теория и практика коррозионных исследований более полувека назад установила, что роль кислорода в коррозионных процессах несоизмеримо выше, чем H_2S и CO_2 , вследствие различий их окислительных способностей и парциальных давлений. Развитие нефтедобычи в первой половине XX века выявило технические системы с попутным газом, содержащим до 10 % H_2S и CO_2 .

Наличие в продукции скважин H_2S и поступление кислорода воздуха в открытые системы сбора нефти вызывало серьезные проблемы.

Растворенный кислород инициирует коррозию при очень низких концентрациях (менее 1,0 мг/л). Кислород не содержится в продуктивных пластах, и его присутствие в *коррозивной среде* (КС) всегда имеет техногенное происхождение.

Проникновение кислорода в КС происходит в результате нарушения герметичности насосов, запорной и регулирующей арматуры и др. Другой источник кислорода — вода из природных источников, используемая для заводнения пластов и содержащая до 7 мг/л растворенного кислорода.

Кислород участвует в коррозионном процессе двумя способами. Во-первых, он является сильным деполяризатором (окислителем). Во-вторых, кислород удаляет ионы железа с анодных зон металла, окисляя их и переводя в объем электролита. Окисление двухвалентного железа в трехвалентное в присутствии кислорода может происходить достаточно быстро, в результате чего на металле образуется слой гидроокиси железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$, способный замедлять коррозию. Однако *присутствие хлоридов препятствует формированию такого слоя.* При углекислотной коррозии стали, особенно в присутствии водорастворимых и вододиспергируемых ингибиторов коррозии, кислород даже при низких (менее 0,05 мг/л) концентрациях вызывает питтинговую и язвенную коррозии.

Сероводород содержится в продукции скважин многих нефтяных месторождений. H_2S , обладая высокой, до 3000 мг/л при 30 °С, растворимостью в воде, ведет себя в растворе электролита как сильная кислота. При росте в КС концентрации сероводорода в 20 раз скорость коррозии увеличивается в 2–3 раза.

Продуктом сероводородной коррозии являются сульфиды железа с общей формулой Fe_xS_y . Установлено, что при низких, до 2 мг/л, концентрациях сероводорода сульфидная пленка состоит преимущественно из троилита FeS и пирита FeS_2 с размерами кристаллов до 20 нм. При концентрациях сероводорода до 20 мг/л появляется некоторое количество кансита Fe_9S_8 , а при концентрациях сероводорода выше 20 мг/л кансит преобладает (размеры кристаллов до 75 нм). *Кансит обладает несовершенной кристаллической решеткой, поэтому не препятствует диффузии ионов железа и не обладает защитным действием.* Откладываясь на поверхности металла в виде осадка черного цвета с выраженным характерным запахом, сульфиды железа образуют с металлом гальваническую пару, в которой играют роль катода. Разность потенциалов в этой гальванической паре достигает 0,2–0,4 В.

Это способствует образованию глубоких язвенных повреждений. По имеющимся данным, *скорость коррозии углеродистой стали интенсивно возрастает с ростом концентрации сероводорода от 0 до 150 мг/л*, после чего снижается. Совместное действие сероводорода и углекислоты приводит к более интенсивным коррозионным разрушениям, чем раздельное действие этих веществ. В КС, содержащей сероводород, даже следовые концентрации кислорода (менее 0,1 мг/л) инициируют катодную деполяризацию, в результате чего интенсивность коррозионных процессов возрастает.

По некоторым данным, при наличии в среде только сероводорода глубина проникновения коррозии достигает 1,0–1,5 мм/год, а в присутствии одновременно сероводорода и кислорода – 6,0–8,0 мм/г. Основная опасность КС, обогащенных сероводородом, не возрастание скорости коррозии, а усиление наводороживания стали, приводящее к охрупчиванию и растрескиванию металла. Водородное охрупчивание в условиях статического нагружения стали приводит к снижению ее длительной прочности (т.е. к статической водородной усталости, или в случае сероводородсодержащих КС – к сульфидному растрескиванию).

Сероводород продуцируется также и микроорганизмами. Присутствие микроорганизмов *Desulfovibrio desulfuricans*, более известных как сульфатвосстанавливающие бактерии (СВБ), характерно для нефтяных месторождений в средней и поздней стадиях разработки. Наличие СВБ при определенных условиях способствует интенсификации коррозионных процессов. Попадая с пластовой водой или водой поверхностных водоемов в продуктивные пласты и далее в ССН, бактерии восстанавливают свою активность, так как в трубопроводах и технологических емкостях существуют застойные зоны и участки с благоприятной для их развития постоянной температурой 25–40 °С. Бактерии существуют как в планктонных (свободно плавающих), так и в адгезированных (прикрепленных к стенкам оборудования и образующих колонии) формах.

Под слоем СВБ протекает реакция продуцирования сероводорода (биогенный сероводород) из сульфатов и сульфитов. Сероводород затем взаимодействует с металлом оборудования с образованием сульфида железа, в результате развивается *локальная коррозия*. Поэтому адгезированные формы СВБ являются более опасными в коррозионном отношении. Наиболее подвержены бактериальному заражению обсадные колонны скважин, концевые участки трубопроводов ССН, донная часть резервуаров, трубопроводы систем ППД. Коррозионные разрушения, вызванные СВБ, носят характер больших по площади неглубоких язв, зачастую почти правильной концентрической формы.

В 1965 г. Брэгман разделяет скважины, поврежденные коррозией, на две группы: «кислые», содержащие в продукции сероводород, и «нейтральные», где коррозия обусловлена преимущественно кислородом воздуха. Углекислому газу, как коррозионному компоненту среды, он отводит не слишком значительную роль по сравнению с O_2 и H_2S . Сходное мнение высказывали и другие авторы: при равных концентрациях CO_2 и H_2S в продукции скважин влияние CO_2 на коррозию менее существенно, чем H_2S .

Ситуация резко изменилась с началом разработки глубоко залегающих газоконденсатных месторождений с пластовой температурой 80–140 °С, давлением до 35 МПа и содержанием CO_2 в газе до 5 % при незначительных концентрациях H_2S . В России эксплуатация таких залежей была начата в 1965–1970 гг. в Краснодарском и Ставропольском краях. При обустройстве месторождений были применены напорные герметизированные системы сбора нефти и газа, исключавшие попадание в них значительных количеств кислорода воздуха.

Углекислый газ таким образом стал главным коррозивным компонентом продукции скважин. Из-за высоких парциальных давлений CO_2 добываемый из скважин водный конденсат представлял собой концентрированный раствор угольной кислоты с рН 4,0–5,5. Накопление водного конденсата в муфтовых зазорах НКТ приводило к катастрофически быстрому их разрушению. Глубина проникновения локальной коррозии достигала 8 мм/год. Впервые углекислотная коррозия вылилась в проблему, без решения которой было невозможно обеспечить нормальную эксплуатацию скважин и трубопроводов.

В 1978–1980 гг. отмечены первые факты интенсивной коррозии трубопроводов ССН Самотлорского и других нефтяных месторождений Западной Сибири. Длительное время считалось, что здесь коррозивные разрушения оборудования скважин и трубопроводов напорных герметизированных систем сбора нефти обусловлены присутствием в водной фазе продукции скважин небольших (0,1–4,0 мг/л) количеств сероводорода. Однако проведенные исследования показали, что сера, как правило, содержится в водной фазе в виде сульфатов и других восстановленных форм, обычные при сероводородной коррозии осадки сульфидов железа незначительны. Анализ продуктов коррозии, обнаруженных в местах разгерметизации трубопроводов, показал наличие сульфидов в количествах 0,02–2,00 % масс., а карбонатных соединений – 14–97 % масс.

Таблица 3.1. Классификация нефтепромысловых сред по РД 39–0147103–362–86 (фрагменты)

| Агрессивность среды | pH | СВБ, кл./мл | H ₂ S, мг/л | CO ₂ , мг/л | O ₂ , мг/л | Взвешенные частицы, мг/л |
|---|-----|-------------|-------------------------------|--------------------------|-----------------------|--------------------------|
| Неаэрированные воды подземных горизонтов | | | | | | |
| Среднеагрессивные | 6–8 | Отсутствует | Отсутствует | Отсутствует | < 0,1 | 100 |
| Сильноагрессивные сероводородные | < 7 | Допустимо | > 1,0 | Отсутствует | < 0,1 | 100 |
| Сильноагрессивные углекислотные | < 7 | Отсутствует | Отсутствует | > 20,0 | < 0,1 | 100 |
| Аэрированные промысловые сточные воды | | | | | | |
| Слабоагрессивные | 7 | Отсутствует | < 1,0 | Отсутствует | > 1,0 | Отсутствует |
| Сильноагрессивные сероводородные | < 7 | Допустимо | > 1,0 | Отсутствует | > 1,0 | Отсутствует |
| Сильноагрессивные углекислотные | < 7 | Отсутствует | Отсутствует | > 20,0 | > 1,0 | Отсутствует |
| Неустойчивые водонефтяные эмульсии (для водной фазы) | | | | | | |
| Слабоагрессивные | 7 | Отсутствует | Отсутствует | Отсутствует | 0,1 | 0,05 % |
| Сильноагрессивные | 7 | Допустимо | > 1,0 | 5,0 | > 0,1 | > 0,05 % |
| Газоводонефтяные смеси (для водной фазы) | | | | | | |
| Слабоагрессивные | 7 | Отсутствует | Отсутствует | Отсутствует | – | < 0,05 % |
| Сильноагрессивные | > 7 | Допустимо | Следы | – | – | > 0,05 % |
| Сильноагрессивные | < 7 | – | 0,003–0,010 МПа ²⁵ | – | > 0,1 | – |
| Сильноагрессивные | < 7 | – | > 0,01 МПа ²⁵ | – | – | – |
| Сильноагрессивные | < 7 | – | – | > 0,05 МПа ²⁵ | – | – |

РД 39–132–94 устанавливает, что мероприятия по защите от коррозии должны планироваться и осуществляться при перекачке по трубопроводам: водонефтяных эмульсий ... в случае разделения эмульсии в трубопроводе на нефть и воду; ... пластовых и сточных вод, содержащих сероводород, двуокись углерода... (пункт 7.7.2.). Нефтепроводы, «в которых происходит расслоение транспортируемой жидкости на фазы (нефть, воду, газ)...», подлежат ингибиторной защите от внутренней коррозии (пункт 7.7.13.), при этом коррозионная активность транспортируемой среды определяется в соответствии с РД 39–0147103–362–86.

Углекислотная коррозия характерна для большинства месторождений России. К ним относятся, прежде всего, нефтяные и газовые месторождения ЗападноСибирского нефтегазоносного мегабассейна, являющегося одним из крупнейших в мире. Здесь H_2S в продукции скважин практически отсутствует, а концентрация CO_2 в нефти и попутном газе составляет в среднем 0,7–1,6 % (в отдельных случаях – 4–6 %). Подземные воды месторождений относятся к хлоридно-кальциевому, реже к гидрокарбонатно-натриевому типу (по классификации В.А. Сулина) и характеризуются низким содержанием сульфатов. Общая минерализация 15–30 г/л.

Таблица 1. Химический состав водной фазы из трубопроводов ССН Самотлорского месторождения за 1993 г. (усреднено по 24 пробам – по две пробы ежемесячно)

| Трубо- про- вод | М, мг/л | Взвешен- ные части- цы, мг/л | рН | Содержание химических веществ, мг/л | | | | | |
|-----------------------|--------------|------------------------------------|-----------|-------------------------------------|------------------|-------------------------------|------------------------------|-----------------|--------------------------------|
| | | | | Cl ⁻ | Ca ²⁺ | HCO ₃ ⁻ | SO ₄ ⁻ | CO ₂ | Сульфиды и H ₂ S |
| А | 21004 ± 3891 | 54 ± 17 | 6,6 ± 0,4 | 12070 ± 2928 | 905 ± 113 | 184 ± 18 | 0,35 ± 0,12 | 80 ± 19 | Н.у.о. |
| В | 16029 ± 3166 | 49 ± 8 | 7,2 ± 0,2 | 9230 ± 2008 | 608 ± 90 | 192 ± 14 | 0,20 ± 0,20 | 37 ± 12 | Н.у.о. |
| С | 18966 ± 6527 | 53 ± 9 | 7,1 ± 0,3 | 10887 ± 4115 | 814 ± 180 | 189 ± 16 | Н.у.о. | 61 ± 13 | Н.у.о. |
| Д | 14995 ± 3149 | 289 ± 133 | 7,2 ± 0,5 | 8581 ± 1922 | 624 ± 143 | 213 ± 66 | Н.у.о. | 24 ± 6 | Н.у.о. |

Н.у.о. – ниже уровня определения.

Сероводород отсутствует в продукции добывающих скважин шельфовых месторождений о. Сахалин; химический состав подземных вод месторождений Лено-Виллюйского бассейна дает основание предполагать, что коррозия здесь также будет углекислотной: тип вод хлоридно-кальциевый и гидрокарбонатно-натриевый с фоновым содержанием сульфатов, концентрация CO_2 в газе 0,3–0,8 %; углекислотная коррозия отмечена на газоконденсатных месторождениях Краснодарского и Ставропольского краев и др.

В нефтегазодобывающей промышленности можно выделить два типа систем, где коррозия обусловлена присутствием углекислоты:

- с высокими парциальными давлениями CO_2 ;
- с низкими парциальными давлениями CO_2 .

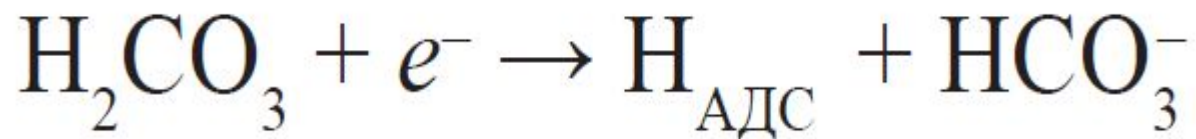
В обоих случаях коррозия обусловлена наличием минерализованной водной фазы и растворенной в ней углекислоты.

Механизмы углекислотной коррозии стали
Процесс коррозии стали в безкислородной водной среде, содержащей растворенную углекислоту, является электрохимическим. Большинство исследователей считают, что механизм углекислотной коррозии стали существенно отличается от процессов коррозии в растворах сильных кислот: известно, что *при одной и той же величине рН коррозия в углекислотной среде протекает более интенсивно*, чем в растворах сильных кислот.

Существуют два различных объяснения этого явления. Первое: в растворах угольной кислоты, наряду с ионами H^+ и HCO_3^- , присутствуют недиссоциированные молекулы H_2CO_3 , играющие роль буфера, обеспечивающего пополнение ионов H^+ , расходуемых на деполяризацию.

В то время как в растворах сильных кислот ионы водорода доставляются к корродирующей поверхности за счет диффузии, в углекислотной среде деполяризация осуществляется ионами H^+ , образующимися в приэлектродном слое при диссоциации H_2CO_3 . Полагая, что скорость диссоциации H_2CO_3 намного превышает скорость диффузии H^+ из объема раствора, делают вывод, что катодный процесс углекислотной коррозии не лимитируется диффузионными ограничениями. Второе объяснение состоит в том, что H_2CO_3 непосредственно участвует в катодном процессе.

Согласно первой точке зрения, углекислота *не обладает каким-либо специфическим коррозивным действием*, а стимулирует коррозию только через снижение рН (при увеличении P_{CO_2}) и компенсацию ионов H^+ , расходуемых на деполяризацию. Это не позволяет объяснить экспериментально наблюдаемые факты возрастания скорости углекислотной коррозии с ростом P_{CO_2} . Наибольшее распространение получила та точка зрения, согласно которой *прямое восстановление H_2CO_3 вносит основной вклад в деполяризацию (катодную стадию) коррозионного процесса при углекислотной коррозии*. Классическим считается подход, развитый в работах Де-Варда и Миллиамса. Они предложили следующее уравнение деполяризации катодного процесса при углекислотной коррозии стали (замедленная стадия):



с дальнейшим удалением водорода путем рекомбинации или электрохимической десорбции (быстрые стадии).

Предполагая, что реакция не осложняется транспортными ограничениями и протекает в кинетической области, Де-Вард и Миллиамс предложили следующую формулу для расчета скорости углекислотной коррозии, известную как уравнение Де-Варда–Миллиамса:

$$\lg V_K = 6,467 - \frac{1710}{273 + t} + 0,67 \lg P_{\text{CO}_2},$$

где V_K – среднеповерхностная скорость потери массы металла в г/(м₂·ч) в условном пересчете на глубину коррозии, мм/год, а P_{CO_2} должно быть выражено в МПа.

Вышеизложенное справедливо, если *углекислотная среда не выделяет осадков минеральных солей*. Однако во многих реальных нефтепромысловых системах с углекислотой процесс коррозии осложнен отложением солей на корродирующую поверхность. Водная фаза продукции скважин выделяет соли вследствие действия следующих факторов или их комбинации:

- уменьшение общего давления в системе;
- изменение температуры (например, вероятность осаждения карбонатов кальция и железа возрастает с повышением температуры);
- изменение химического состава воды, что может наблюдаться как при смешивании вод различного состава, так и в результате коррозии, когда вода обогащается ионами железа.

Прогнозирование углекислотной коррозии

В России одними из первых работ по проблеме углекислотной коррозии были публикации ВНИИГ АЗ и его филиалов (1970-е гг.) по газоконденсатным скважинам и трубопроводам, транспортирующим газовый конденсат. Была предложена классификация газоконденсатных систем по их коррозивности в зависимости от температуры и P_{CO_2} . К малокоррозивным отнесены среды с $P_{CO_2} < 0,02$ МПа, к высококоррозивным – с $P_{CO_2} > 0,2$ МПа. Аналогичные работы были выполнены и в других странах. Так, по рекомендациям Американского института нефти, системы с $P_{CO_2} < \sim 0,05$ МПа считаются коррозивно неопасными, при P_{CO_2} от $\sim 0,05$ до $\sim 0,2$ МПа возможны средние, а при $P_{CO_2} > \sim 0,2$ МПа высокие скорости коррозии.

В последующем для прогнозирования скорости углекислотной коррозии было предложено уравнение Де-Варда–Миллиамса, первоначально также выведенное для систем с влажным газом.

Таблица **Скорости коррозии трубопроводов Самотлорского
нефтяного месторождения, мм/год**

| Трубопровод | Прогноз | Измеренная | |
|---------------|------------------------|------------------------------|---|
| | По Де-Варду–Миллиамсу* | По усредненной потере массы* | Локальная, по времени появления первой язвы |
| 1989–1990 гг. | | | |
| A | 0,14 | 0,2–0,3 | 0,93 |
| B | 0,28 | 0,1–0,4 | – |
| C | 0,18 | 0,2–0,4 | 1,42 |
| D | 0,22 | 0,1–0,4 | 0,58 |
| 1992 г. | | | |
| E | 0,26 | 1,80–3,12 | – |
| F | 0,32 | 1,35 | 3,17 |
| G | 0,29 | 2,81 | – |
| H | 0,31 | 2,96 | 2,81–4,35 |
| 1993 г. | | | |
| E | 0,27 | 0,66 | – |
| F | 0,34 | 1,10–2,72 | 5,12–6,63 |
| G | 0,28 | 2,97 | – |
| H | 0,33 | 2,09–2,16 | – |

* Среднеповерхностная скорость потери массы металла в условном пересчете на глубину коррозии.

Влияние гидродинамики газожидкостного потока на коррозию

Приведенная методика прогнозирования углекислотной коррозии так же как и оценка скорости локальной коррозии, не учитывают влияния гидродинамики газожидкостного потока на коррозионный процесс. Получаемые с их помощью прогнозные скорости коррозии отвечают действительности только в том случае, если металл находится в постоянном контакте с водной фазой, а скорость движения воды мала. Очевидно, что это условие не всегда выполняется для скважин и трубопроводов. Режим течения газожидкостной смеси существенно влияет на скорость углекислотной коррозии.

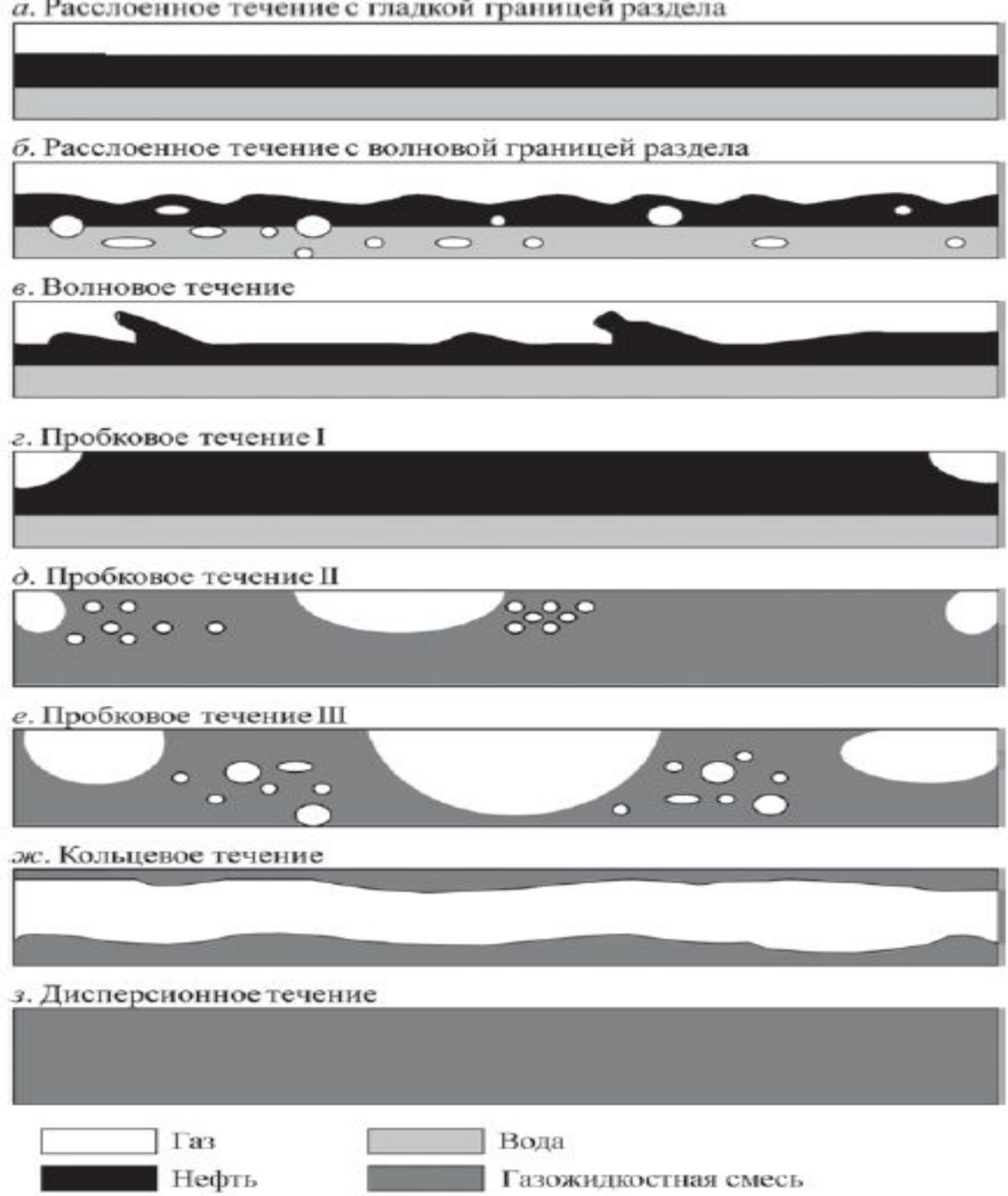


Рис. 3.2. Структуры газожидкостных потоков в горизонтальных трубопроводах

Расслоенное (с гладкой и волновой границами раздела) и *волновое* течения: газ движется над жидкостью с четко выраженной границей раздела, что при малых скоростях движения потока приводит к разделению жидкой фазы на водную и углеводородную. Вода, обладающая большей плотностью, движется в нижней части трубопровода, инициируя коррозию. Расслоенное течение приводит к образованию подвижных и неподвижных водных скоплений (так называемых застойных зон) на пониженных участках трассы трубопровода, на участках, предшествующих восходящим, перед устройствами типа компенсаторов, при переходах через водные преграды, в местах установки запорной арматуры, при изменении диаметра трубы и даже на сварных стыках. При расслоенном течении с отделением воды в отдельную фазу *прогноз по формуле наиболее точен* и возможна как общая, так и локальная коррозии. Если отделения воды в отдельную фазу не происходит, этими формулами пользоваться нельзя: коррозия в этом случае незначительна и не превышает $0,1 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$].

Пробковое течение возникает тогда, когда волны жидкости увлекаются более быстро движущимся газом и формируются пробки газа в жидкости. Газовые пробки движутся по трубопроводам со скоростями, намного превышающими средние скорости течения жидкости. При прохождении газовой пробки стенки трубопровода контактируют с жидкой фазой, так как ядро пробки содержит капли жидкости. Периодичность прохождения газовых пробок в горизонтальных трубопроводах от 1–2 в час до 10–20 в минуту, однако при наличии уклона даже $0,5^\circ$ частота пробок может превышать 60 в минуту. При обводненности перекачиваемой смеси свыше 60 % объемн. металл трубы контактирует преимущественно с водной фазой. При пробковом течении *невозможен прогноз по формулам*, скорость коррозии возрастает с увеличением парциального давления CO_2 и температуры (если не образуются защитные карбонатные осадки) и при прочих равных условиях растет, в определенных условиях линейно, с увеличением числа прохождения пробок. Отметим, что пробковое течение является доминантным для многих трубопроводов ССН и влиянию его на скорость углекислотной коррозии уделяется пристальное внимание.

Кольцевое течение: жидкость образует пленку вблизи стенки трубы, а газ с большей скоростью движется в центре трубы. Если объемное содержание воды в жидкости меньше 40–50 %, режим кольцевого течения, как правило, является благоприятными с точки зрения коррозии: стенки трубопровода контактируют с эмульсией типа «вода в нефти», что существенно замедляет коррозию. При большем содержании воды возможна относительно равномерная коррозия по всему сечению трубопровода, причем скорость ее можно прогнозировать по формуле.

Дисперсионное течение: вся или почти вся жидкость диспергирована в газе, и газожидкостная смесь движется в форме гомогенного потока по всему сечению трубопровода, приводит к ударам капель жидкости о поверхность металла трубы и возникновению эрозии. Если этого не происходит, то дисперсионное течение по своему влиянию на коррозию близко к кольцевому.

Углекислотная коррозия подземного оборудования добывающих скважин

Для скважин характерны более высокие, чем для трубопроводов ССН, парциальные давления CO_2 и градиент P_{CO_2} от забоя к устью скважины. Основной вид коррозивных повреждений скважинного оборудования – *локальная коррозия внутренней поверхности НКТ и коррозия внешней поверхности корпусов УЭЦН.*

Результатом в обоих случаях являются дорогостоящие преждевременные подземные ремонты скважин и необходимость замены оборудования, вышедшего из строя в результате коррозии.

Коррозия НКТ и УЭЦН в 90 % случаев наблюдается там, где обводненность продукции скважин превышает 40 % объемн., а добыча жидкости – 40 м³/сут. Тем не менее углекислотная коррозия со значительными скоростями может наблюдаться даже в тех скважинах, где содержание воды в продукции составляет около 1 % объемн. В общем случае коррозию НКТ обнаруживают на любой глубине, однако на многих месторождениях, в том числе на нефтяных месторождениях Западной Сибири, основные проблемы, как правило, возникают на глубине более 400–600 м.

Все многообразие локальных коррозивных повреждений НКТ и УЭЦН систематизируем на два крайних типа. Первый тип – язвенная коррозия с хорошо выраженными склонами язв и свищей. Глубина проникновения 1–5 мм/год.



Рис. Язвенная коррозия НКТ. Глубина проникновения ~2,4 мм/год (г. Нижневартовск, 2000 г.)

Мейза-коррозия (от английского mesa – «плато, плоскогорье») – характеризуется значительными по площади областями локальных коррозивных повреждений, которые перемежаются площадями металла, не затронутыми коррозией.



Рис. Мейза-коррозия НКТ. Глубина проникновения ~11 мм/год (Нижневартовский район, 1998 г.)



Рис. Язвенная коррозия (в различной стадии развития) и мейза-коррозия НКТ. Глубина проникновения 5–9 мм/год. Нижневартовский район, 1994 г.

Развитие мейза-коррозии, неизменно́м усло-
вием которой является наличие в системе
углекислоты, зависит от следующих факторов
(по степени важности):

- химический состав и морфология минеральных осадков, образующихся на поверхности металла в результате коррозии;
- скорость газожидкостного потока;
- химический состав водной фазы;
- химический состав металла и его термообработка.

Механизм возникновения мейза-коррозии: благодаря наличию углекислоты на поверхности корродирующего металла образуются карбонатные минеральные отложения, которые частично удаляются потоком. Участки металла с отслоившимся осадком становятся анодами, а катодная стадия протекает в основном на сохранившихся отложениях. Осадки, естественно, должны быть проводящими, что обеспечивается благодаря наличию в них пор, трещин и других неоднородностей, заполненных минерализованной водой. Таким образом, на поверхности металла образуются активные коррозионные макропары, приводящие к растворению анодов с экстремально высокими скоростями. Следовательно, обязательными условиями мейза-коррозии являются:

- *образование отложений на корродирующей поверхности;*
- *локальное удаление отложений.*

Локальное удаление отложений может быть связано с различными факторами – вибрации, напряженное состояние, ускоренное механохимическое растворение и др., но первое (и наиболее важное!), о чем может идти речь в газо- и нефтепромысловых системах – высокие скорости движения газожидкостных потоков. Поэтому мейза-коррозию обнаруживают чаще всего в скважинах (НКТ, корпусы УЭЦН) и довольно редко в трубопроводах ССН.

В каждом конкретном случае скорость потока, приводящая к возникновению мейза-коррозии, будет различной, и поэтому в работах по мейза-коррозии не приводят корреляций скорость потока – скорость коррозии. Можно лишь констатировать, что в большинстве описанных в литературе случаев мейза-коррозию наблюдали в скважинах со скоростями движения газожидкостного потока от 2–3 до 5–8 м/с в НКТ внутренним диаметром 6–10 см.

Углекислотная коррозия трубопроводов систем сбора нефти

Коррозивные условия в трубопроводах ССН по сравнению со скважинами характеризуются более низкими скоростями движения газожидкостной смеси (обычно не более 1–2 м/с) и парциальными давлениями углекислоты. Основным видом коррозивных повреждений трубопроводов ССН при углекислотной коррозии является локальная коррозия в виде язв и свищей. Наряду с этим, особенно в трубопроводах больших диаметров (426 мм и более), возможна так называемая канавочная коррозия – коррозивное повреждение напоминает канавку переменной глубины, «проточенную» по нижней образующей трубопровода



Рис. Язвенная коррозия нижней образующей трубопровода ($\varnothing 426 \times 8$ мм) ССН. Язвы вытянуты по направлению потока жидкости. Канавка не успела образоваться, так как развитие язв вглубь металла происходило быстрее, чем по поверхности трубопровода (г. Радужный, Нижневартовский район, 1995 г.)

При транспорте газожидкостных смесей в трубопроводах ССН наиболее распространенными являются две структуры потока – расслоенная и пробковая. Расслоенный режим, как правило, влечет за собой развитие локальной коррозии в подвижных и неподвижных водных скоплениях. При пробковом режиме течения из-за неравномерного смачивания поверхности металла коррозия носит локальный характер по всей длине трубопровода и проявляется в виде отдельных канавок, «ручейков», язв и ПИТТИНГОВ.



Рис. Мейза-коррозия образцов контроля коррозии весовым методом. Образцы экспонировали в трубопроводе $\varnothing 89 \times 7$ мм от скважины до ГЗУ 86 сут. Расход жидкости в трубопроводе $480 \text{ м}^3/\text{сут}$, обводненность 70 % объемн. Глубина проникновения коррозии более 12 мм/год

Ингибиторы коррозии

Для борьбы с коррозией в нефтедобывающей промышленности используют следующие методы защиты: *технологические*, основанные на создании и поддержании коррозионнобезопасных условий эксплуатации конкретного вида оборудования (например, создание эмульсионных режимов течения, исключающих выделение воды в отдельную фазу, в трубопроводах ССН при обводненности транспортируемой продукции менее 40 % объемн., предварительный сброс воды и отдельный транспорт водной и углеводородной фаз от скважин до пунктов сбора и др.); *применение ингибиторов коррозии; использование коррозионностойких сталей и сплавов; использование неметаллических материалов; применение защитных покрытий.*

Современные ингибиторы коррозии для нефтегазодобывающей промышленности представляют собой раствор одного или нескольких органических соединений, обладающих высокими ингибирующими свойствами (так называемые *активные основы*), в углеводородном или водно-спиртовом растворителе. Кроме активной основы и растворителя, ингибиторы могут содержать различные *добавки*, обеспечивающие доведение физико-химических свойств продукта до заданных значений. Добавками регулируют рН, плотность, вязкость, диспергируемость в воду и др.

Способность ингибиторов замедлять коррозию связана в основном с их воздействием на:

- кинетику электрохимических реакций, лежащих в основе коррозионных процессов;
- строение двойного электрического слоя;
- величину электродного потенциала и долю поверхности металла (в сторону ее уменьшения), на которой протекает коррозионный процесс.

Несмотря на то, что количественная взаимосвязь между адсорбцией органических соединений на поверхности металла и их ингибирующим эффектом установлена лишь в отдельных случаях, не вызывает сомнений то, что проявление ингибирующего эффекта связано именно с адсорбцией.

В нефтегазодобывающей промышленности общепринято деление ингибиторов коррозии на нефтерастворимые, водорастворимые и вододиспергируемые, т.е. коллоидно-растворимые в воде. Такое деление, вообще говоря, условно. Органические ингибиторы коррозии, представляющие собой смесь высокомолекулярных веществ, как правило, частично растворимы в нефти, в то время как даже ингибиторы, называемые водорастворимыми, чаще всего образуют с водой не истинные, а коллоидные растворы. Различие между водорастворимыми и вододиспергируемыми ингибиторами заключается главным образом в размере коллоидных частиц и в величине коэффициента распределения ингибитора между нефтью и водой (нефтерастворимые ингибиторы коррозии практически не растворимы в воде, даже коллоидно). Так как в нефтепромысловых системах присутствуют две несмешивающиеся между собой жидкие фазы – водная и углеводородная, то коллоидно-растворимые в воде ингибиторы коррозии распределяются между ними в определенном соотношении, зависящем от физико-химических свойств ингибитора, нефти и воды.

Назначение ингибиторов коррозии – предотвращать или значительно снижать коррозию металлов. Однако в литературе, посвященной ингибиторам коррозии, всегда отмечают, что в определенных условиях ингибиторы коррозии могут стимулировать коррозионный процесс. Ускорение коррозии в присутствии ингибиторов может быть связано с каталитическим действием ингибитора на катодный процесс выделения водорода, с изменением механизма катодного процесса и участия в нем частиц ингибитора, с ускорением анодного процесса за счет комплексообразования, с влиянием ингибитора на свойства осадков и продуктов коррозии, с различной адсорбцией ингибитора на «чистой» поверхности металла и на осадках или продуктах коррозии.

Другой характерный случай усиления коррозии в присутствии ингибиторов связан почти исключительно с применением водорастворимых ингибиторов коррозии. Их использование в ряде случаев может приводить к возникновению локальной и питтинговой коррозий, что обусловлено двумя факторами – *высокой скоростью движения газожидкостного потока и наличием механических примесей* в транспортируемой продукции. Экспериментально установлено, что при концентрации механических примесей 0,6–3,0 % масс. и скорости движения потока 0,6–4,5 м/с в присутствии ингибиторов коррозии скорость локальной коррозии в 4–52 раза выше, чем в отсутствие ингибиторов. Объясняется этот факт тем, что при указанных условиях скорость эрозионного удаления пленки ингибитора коррозии с поверхности металла выше, чем скорость образования пленки, а также тем, что ингибитор коррозии модифицирует слой продуктов коррозии, и он удаляется при эрозионном воздействии.

Таблица Скорости коррозии стали 40 в синтетической пластовой воде Самотлорского нефтяного месторождения и защитные эффекты ингибиторов коррозии [68]

| Ингибитор | Концентрация ингибитора, мг/л | Скорость коррозии, г/(м ² ·ч) | | Защитный эффект $z_{\text{ИК}}$, % |
|-----------|-------------------------------|--|-----------------------------------|-------------------------------------|
| | | В среде без ингибитора | После введения ингибитора в среду | |
| А | 50 | 0,875 | 0,223 | 74,5 |
| | | 0,158 | 0,164 | Отсутствует |
| | | 0,126 | 0,205 | Отсутствует |
| В | 50 | 1,025 | 0,276 | 73,1 |
| | | 0,704 | 0,294 | 58,3 |
| | | 0,260 | 0,312 | Отсутствует |
| С | 50 | 0,964 | 0,077 | 92,1 |
| | | 0,367 | 0,077 | 79,4 |
| | | 0,285 | 0,107 | 62,5 |

Для трубопроводов ССН месторождений, транспортирующих обводненную нефть, можно дать следующие общие рекомендации. Нефтерастворимые ингибиторы коррозии практически нерастворимы в воде и, следовательно, в условиях расслоения газожидкостной смеси с выделением воды в отдельную фазу работать не будут из-за того, что их просто не будет в водной фазе. Нефтерастворимые ингибиторы коррозии наиболее эффективны там, где не происходит отделения воды в отдельную фазу, – при пробковом течении II и III, при кольцевом и дисперсионном течении

Если речь идет об ингибиторах коррозии для защиты подземного оборудования добывающих скважин, то общей рекомендацией является применение нефтерастворимых или вододиспергируемых, но не водорастворимых реагентов. Это связано с тем, что в добывающих скважинах чаще всего необходимо защитить внутреннюю поверхность НКТ. Скорости движения газожидкостной смеси в НКТ добывающих скважин, как правило, превышают 2 м/с, а в продукции содержится значительное количество механических примесей. Следовательно, использование здесь водорастворимых ингибиторов коррозии может приводить к возникновению локальной и питтинговой коррозий.

За щита подземного оборудования добывающих скважин гибиторами коррозии

Основным видом коррозивных повреждений подземного оборудования добывающих скважин при углекислотной коррозии является локальная коррозия внутренней поверхности НКТ. Сквозные коррозивные язвы нарушают герметичность лифта, что при механизированном способе добычи приводит к дорогостоящим преждевременным ремонтам скважин, а также к выходу из строя УЭЦН. Интенсивная мейза-коррозия может приводить к обрывам НКТ и падению части НКТ с УЭЦН в скважину.

Ингибиторы коррозии являются действенным средством для снижения скорости коррозии подземного оборудования добывающих скважин.

Подачу ингибиторов коррозии в добывающие скважины осуществляют теми же основными способами, что подачу ИПО и ингибиторов солеотложений:

- 1) периодическое нагнетание раствора ингибитора в ПЗП;
- 2) периодическая подача раствора ингибитора в затрубное пространство скважины (кольцевое пространство между обсадной колонной и НКТ);
- 3) постоянная подача ингибитора на прием насоса с помощью ДУ и специальных трубок, которые при подземном ремонте устанавливают с внешней стороны НКТ от устья скважины до приема насоса, выводят из скважины через фонтанную арматуру и подключают к насосу ДУ. Предпочтительным является последний способ.

Периодическое нагнетание раствора ингибитора в ПЗП обычно проводят во время подземных ремонтов скважин, непосредственно перед спуском подземного оборудования и после промывки скважины до искусственного забоя. Ингибитор нагнетают (закачивают) в пласт в виде 10–15 %-ного раствора. Так как для защиты подземного оборудования скважин в основном применяют нефтерастворимые или вододиспергируемые реагенты, то в качестве растворителя используют нефть.

Если по тем или иным причинам для нагнетания в ПЗП выбран водорастворимый ингибитор коррозии, то раствор готовят на воде.

Чтобы продуктивный пласт работал как естественный дозатор, т.е. ингибитор вымывался бы из ПЗП длительное (30–90 сут) время, а не 2–4 дня, раствор ингибитора необходимо не только закачать в ПЗП, но и прокачать («продавить») вглубь пласта. Для этого после нагнетания раствора ингибитора в ПЗП дополнительно нагнетают определенный объем воды. Для достижения хороших результатов раствор ингибитора нужно продавить вглубь пласта на ~2 м: объем воды, который необходимо нагнетать в пласт после раствора ингибитора, рассчитывают как объем прямого цилиндра радиусом 2 м и высотой, равной высоте интервала перфорации.

Технология обработки скважины методом нагнетания раствора ингибитора коррозии в ПЗП включает следующие основные операции:

- выбор ингибитора и определение его концентрации, обеспечивающей в данной системе необходимый защитный эффект или ОС К;
- расчет массы ингибитора для нагнетания в ПЗП, расчет объема нефти (воды) для приготовления 10–15 %-ного раствора ингибитора и расчет объема воды, нагнетаемой в ПЗП после раствора ингибитора;
- спуск технологических НКТ ниже интервала перфорации;
- промывка скважины (при открытом затрубье) технической (сеноманской) водой с двукратным замещением жидкости в технологических НКТ;
- подъем технологических НКТ на 2–3 м выше кровли интервала перфорации;
- определение приемистости пласта: если она менее 100 м³/сут, то нагнетание раствора ингибитора в ПЗП проводить не следует;
- приготовление 10–15 %-ного раствора ингибитора в бойлере или мерной емкости агрегата ЦА-320;
- нагнетание раствора ингибитора в ПЗП (при закрытом затрубье) агрегатом ЦА-320;
- продавка раствора ингибитора в пласт водой (при закрытом затрубье) агрегатом ЦА-320;
- реагирование: скважину закрывают и на 6–12 ч для того, чтобы ингибитор адсорбировался на породе пласта;
- подъем технологических НКТ и спуск подземного оборудования;
- запуск скважины и вывод ее на рабочий режим.

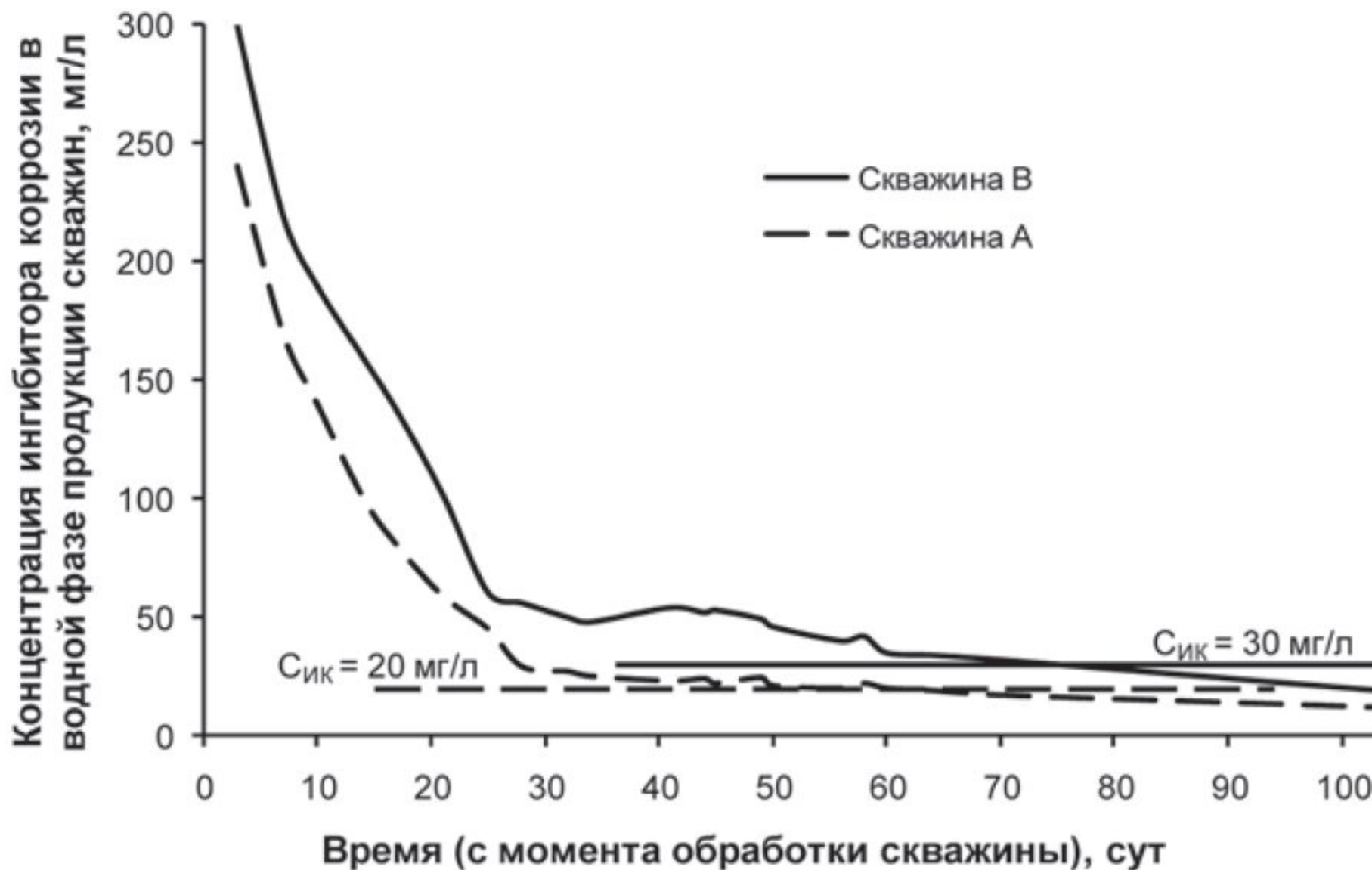


Рис. 1. Изменение концентрации ингибитора коррозии в водной фазе продукции во времени после обработок скважин методом нагнетания раствора ингибитора. Скважины запущены в работу на третьи сутки после обработок ингибитором.

Технология обработки скважин методом периодической подачи раствора ингибитора коррозии в затрубное пространство скважин является более простой по сравнению с описанной выше технологией нагнетания раствора ингибитора в ПЗП. Отчасти поэтому она и распространена более широко. Ингибитор коррозии подают в затрубное пространство скважин также в виде 10–15 %-ного раствора в нефти или воде. Преимущество данной технологии по сравнению с технологией нагнетания раствора ингибитора в ПЗП заключается в том, что обработки можно производить периодически при эксплуатации скважин, а не только во время подземных ремонтов скважин. Недостатком является необходимость более частых (в среднем один раз в 30 сут) обработок. Технологию периодической подачи раствора ингибитора коррозии в затрубное пространство скважин используют также для защиты от коррозии подземного оборудования скважин с большим межремонтным периодом.

Технология периодической подачи раствора ингибитора в затрубное пространство скважин состоит из следующих основных операций:

- выбор ингибитора и определение его концентрации, обеспечивающей в данной системе необходимый защитный эффект;
- расчет массы ингибитора для подачи в затрубное пространство скважины и расчет объема нефти (воды) для приготовления 10–15 %-ного раствора ингибитора;
- приготовление раствора ингибитора в бойлере или мерной емкости агрегата ЦА-320;
- подача раствора ингибитора в затрубное пространство скважин агрегатом ЦА-320 без остановки УЭЦН.

Методы коррозионного мониторинга

Существуют различные классификации методов коррозионного мониторинга по:

- общему характеру – лабораторные, внелабораторные (пилотные) и эксплуатационные (полевые);
- периодичности – периодические (визуальный, весовой, ультразвуковой, радиографический) и непрерывные (химический анализ КС, измерение электрического сопротивления);
- продолжительности – длительные и ускоренные;
- отношению к объекту измерения – прямые исследования (визуальный осмотр, химические методы, методы фиксации коррозионных центров, измерение линейных размеров) и косвенные (методы весовой, световых эффектов, фотостимулированной электронной эмиссии, теплового эффекта, механические, электрохимические, электрические (контактные), электромагнитные, ультразвуковые, радиоизотопные, оптические, радиографические);
- показателям состояния металла – изменение внешнего вида, потеря массы, уменьшение геометрических размеров, скорость потери массы, скорость уменьшения размеров, глубина проникновения разрушений, скорость проникновения, коэффициент неравномерности, степень повреждения поверхности, критическое статическое напряжение, время до разрушения, критическое динамическое напряжение, количество циклов до разрушения, изменение переходного сопротивления, изменение тепловых, оптических и электрических свойств.

Весовой метод

Этот метод исследования коррозии наиболее простой в реализации и достаточно представительный по получаемым результатам. При реализации этого метода предварительно взвешенный образец металла или сплава (образец контроля коррозии весовым методом) помещают в КС, по истечении заданного срока экспозиции извлекают, очищают от продуктов коррозии и взвешивают вновь. Потерю веса образца контроля коррозии весовым методом пересчитывают либо в среднеповерхностную скорость потери массы металла ($\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$), либо (условно) в глубину проникновения коррозии ($\text{мм}/\text{год}$):

$$V_{\text{КС}} = \frac{B_1 - B_2}{A \cdot D},$$

$$V_{\text{КП}} = \frac{(B_1 - B_2) \cdot 1000 \cdot 24 \cdot 365}{A \cdot D \cdot \rho_M \cdot 1000},$$

где $V_{\text{КС}}$ – среднеповерхностная скорость потери массы металла, $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$; B_1 – начальный вес образца (до экспозиции в КС), г; B_2 – вес образца после экспозиции в КС, г; A – рабочая площадь образца, м^2 ; D – время экспозиции образца в КС, ч; $V_{\text{КП}}$ – среднеповерхностная скорость потери массы металла ($\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$) в условном пересчете на глубину коррозии $\text{мм}/\text{год}$; ρ_M – плотность металла (сплава) образца, $\text{кг}/\text{м}^3$; 1000 – множитель перевода граммов в килограммы; 1000 – множитель перевода метров в миллиметры; $(24 \cdot 365)$ – множитель перевода часов в годы.

Для образцов контроля коррозии весовым методом, изготовленных из углеродистых сталей, справедливо соотношение:

$$V_{\text{КП}} \approx 1,12 V_{\text{КС}}$$

Скорости коррозии, рассчитываемые по формулам (3.13)–(3.15), не дают представления о неравномерности коррозии по поверхности образца, поэтому в рекомендуют определять так называемый питтинговый фактор (ПФ):

$$\text{ПФ} = \frac{V_{\text{ПИТ}}}{V_{\text{КП}}},$$

где $V_{\text{ПИТ}}$ – скорость питтинговой коррозии, измеренная по глубине питтинга, мм/год.

Питтингом (питтинговой или точечной коррозией) называют неравномерную коррозию металлической поверхности, имеющую форму каверн (отверстий) малого диаметра (обычно 0,1–0,3 мм или меньше), глубина которых намного превышает их диаметр. Питтингом иногда называют также отдельную каверну питтинговой коррозии. Измерить глубину питтинга можно игольчатым индикатором часового типа либо более точно микрометром.

Преимущества весового метода:

- универсальность – может быть использован в любых КС;
- высокая достоверность получаемой информации;
- простота реализации;
- нет необходимости применять специальные дорогостоящие приборы;
- возможность получения данных о неравномерной коррозии (локальной, язвенной, питтинговой, мейза-коррозии).

Ограничения:

- длительное время получения информации – от 7 сут;
- получение интегральной информации за весь период экспонирования в КС;
- невозможность получения оперативных (минуты, часы) данных об изменении коррозивности среды.

Метод электрического сопротивления

Метод основан на том, что при изменении в результате коррозии геометрических размеров металлического проводника изменяется его электрическое сопротивление, так как величина электрического сопротивления металлического проводника зависит от его геометрических размеров.

Преимущество метода электрического сопротивления:

применим как в электролитах (водная фаза продукции скважин и трубопроводов, водонефтяная эмульсия типа «нефть в воде»), так и в жидкостях с низкой электрической проводимостью (углеводороды, водонефтяная эмульсия типа «вода в нефти»).

Ограничения:

- длительный период экспонирования датчиков в КС со средней и низкой коррозивностью для получения представительных результатов;
- получение интегральной информации за период между измерениями;
- невозможность получения оперативных (минуты, часы) данных об изменении коррозивности среды;
- ограниченная возможность получения информации о неравномерной коррозии;
- необходимость использования специальных приборов и датчиков.

Метод линейной поляризации

Этот метод называют также методом поляризационного сопротивления. Измерение скорости коррозии методом линейной поляризации производят путем измерения тока при наложении на электроды, помещенные в проводящую электрический ток КС, небольшой разности потенциалов. Электроды должны быть изготовлены из того металла (или сплава), скорость коррозии которого в данной КС хотят измерить.

Преимущества метода линейной поляризации:

- быстрота получения результатов;
- возможность измерять скорость коррозии в реальном времени;
- быстрое (минуты, десятки минут) реагирование на изменение коррозивности среды;
- возможность использования съемных электродов в качестве образцов контроля коррозии весовым методом, т.е. возможность реализации двух методов контроля коррозии в одном с целью повышения достоверности получаемой информации (для этого необходима периодическая, через 0,5–1,0 ч, запись показаний);
- возможность получения данных о неравномерной коррозии по состоянию поверхности электродов.

Ограничения:

- метод применим только в КС, хорошо проводящих электрический ток (водная фаза продукции скважин и трубопроводов, водонефтяная эмульсия с содержанием воды не менее 40 % объемн.);
- для получения корректных результатов необходимо перемешивание (движение) КС;
- необходимость использования специальных приборов и датчиков.

Гальванический метод

Метод основан на известном факте: при погружении двух различных металлов в электролит между ними возникает разность потенциалов. Если эти металлы соединить проводником, возникнет электрический ток. Металл с низким потенциалом будет отдавать электроны, а металл с высоким – принимать их. Гальванический метод не позволяет измерить скорость коррозии металла в КС, его используют для определения коррозивности среды. Для этого датчик с двумя электродами, изготовленными из различных металлов или сплавов (обычно сталь и бронза), помещают в КС и микроамперметром измеряют ток, величина которого характеризует коррозивность среды.

Преимущества гальванического метода:

- быстрота получения результатов;
- быстрое (минуты, десятки минут) реагирование на изменение коррозивности среды;
- возможность изучения локальной коррозии.

Ограничения:

- метод применим в основном лишь в водных средах;
- не позволяет измерить скорость коррозии данного металла в данной КС;
- необходимость использования специальных приборов и датчиков.

Физико-химический анализ коррозивной среды

Хотя физико-химический анализ (ФХА) КС не дает напрямую значений скорости коррозии стали в исследуемой системе, именно он в подавляющем большинстве случаев является первым шагом и отправной точкой коррозионного мониторинга. Данные ФХА КС:

1) являются исходными данными для расчета прогнозных скоростей коррозии;

2) позволяют в считанные минуты ответить на вопросы:

– возможны ли в исследуемой системе коррозивные повреждения, которые за короткий, по сравнению с технологическим циклом, срок приведут к выходу оборудования из строя и существенному нарушению технологического процесса;

– следует ли в этой системе реализовывать комплекс мероприятий, позволяющих контролировать и экономически оправданно предотвращать коррозию, в частности применять ингибиторы коррозии;

3) позволяют в первом приближении оценить объем работ по коррозионному мониторингу и методы коррозионного мониторинга, которые могут быть использованы в исследуемой системе.

Таким образом, именно на основании данных ФХА принимают решение о необходимости организации коррозионного мониторинга.

Пример: в нефтепромысловой системе, по данным ФХА, обнаружены минерализованная водная фаза и углекислота, причем парциальное давление CO_2 превышает 0,002 МПа. Известно, что при таких условиях в данной системе за короткое время возможны серьезные коррозионные повреждения. Следовательно, необходимо организовывать коррозионный мониторинг, для чего следует ответить на следующие вопросы:

– где и в каком объеме? В тех скважинах и трубопроводах, в которых уже присутствует минерализованная водная фаза.

– какие методы коррозионного мониторинга могут быть использованы?

Если в трубопроводах вода выделяется в отдельную фазу, то можно использовать метод линейной поляризации и весовой, если в трубопроводах жидкость движется в виде эмульсии «вода в нефти», то предпочтительнее использовать весовой метод и метод электрического сопротивления. На скважинах, продукция которых содержит менее 0,1 % объемн. воды, проводить измерения скорости коррозии каким-либо методом пока, до обводнения продукции, не имеет смысла, и т.д.