

А. Немах¹, Д.Ф. Донський¹, С.В. Нестеренко²

¹ Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Україна

² Харківський національний університет міського господарства імені О.М. Бекетова, Україна

ВИВЧЕННЯ ВПЛИВУ CO₂ І H₂S І ТЕМПЕРАТУРИ ПЛАСТОВОЇ ВОДИ НАФТОВОГО РОДОВИЩА НА РОЗВИТОК ПІТІНГОВОЇ КОРОЗІЇ

Розглядаються умови функціонування обладнання родовища на пізній стадії вилучення нафти. Факторами корозійного руйнування в цей період є температура, агресивні іони пластової води та супутні кислоти газу CO₂ і H₂S. Показана можливість використання потенціостатичного методу для дослідження стійкості сталей в умовах розвинення локальної корозії. Показано, що в цих умовах експлуатації аустенітно-феритні сталі проявляють високу корозійну стійкість в порівнянні з традиційними матеріалами. Проведені випробування показують, що вміст в високо мінералізованій пластовій воді сірководню, вуглекислого газу при підвищеній температурі надають односпрямований вплив на посилення процесів корозії, а саме її локальних видів, що скоріш за все, пов'язано з конкурентним утворенням спільних несучільних захисних плівок FeS і FeCO₃.

Ключові слова: корозія, пластова вода, нафта, мінералізація, активність, аустенітно-феритні сталі, вольтамперограма, пітінг, репасивація.

Постановка проблеми

Практика експлуатації нафтових родовищ із застосуванням заводнення пов'язана з відбором значних обсягів попутної пластової води, особливо на пізній стадії розробки. Витяг величезних обсягів води вимагає відповідних експлуатаційних витрат, внаслідок чого експлуатація багатьох видобувних свердловин і цілих ділянок родовищ стає економічно малоефективною або збитковою.

Використання агресивних реагентів (кислот) і постійно зростаюча мінералізація пластових вод призводять до катастрофічного корозійного зносу промислового обладнання і, в свою чергу, сприяють солевідкладенню в промислових трубопроводах, знижуючи їх міжремонтний період (МРП).

Природні нафтові гази - суміш окремих газів (компонентів) хімічно діючих один на одного, складаються переважно з органічних вуглеводнів. При цьому до складу природних газів нерідко входять (в % за об'ємом): сірководень до 18-25, двоокис вуглецю до 25 і в невеликих кількостях азот і водень. Джерело вуглекислого газу в водах - органічні речовини, обов'язковим продуктом абіогенного та біогенного перетворення якого є вуглекислота. Однак більша частина органічного вуглекислоти вступає в реакції з утворенням карбонатів і бікарбонатів.

Вуглекислі води досить широко поширені. Так, в районі Кавказьких Мінеральних Вод розчинені гази вод мезозойських відкладень майже на 100% складаються з двоокису вуглецю при газонасиченості 1600-2300 см³/дм³. Високогазонасичені вуглекислі води (до

18 800 см³/дм³) розкриті в підшві осадового чохла Шаїмської площі в Західному Сибіру. Так, вміст CO₂ на родовищах становить (в %): Утабулак -4.8, Оренбурзьке -3, Тенгіз (сірчиста нафта) і Дезінкул -3-25, Астраханське-14, Ішимбайського -1.5-3. Крім того, часто пластові води містять до 200-500 мг/л сірководню, що викликає корозію трубопроводів, по яких вони транспортуються [1].

Сірководень переважно вулканічного походження широко поширений в природі, зокрема в багатьох районах розвитку мінеральних вод, в яких він поряд з вуглекислою є основним компонентом. У нафтогазоносних басейнах в зоні гіпергенезу сірководень утворюється при взаємодії сульфатів з органічними речовинами та участі сульфат відновлюючих бактерій. У занурених частинах басейнів, де температура піднімається вище 70 °С, генерація сірководню відбувається шляхом хімічного відновлення сульфатів. Цей високотемпературний сірководень має підвищені концентрації, особливо під регіонально витриманими соленосними покришками. Дослідження показали [2], що максимальний вміст сірководню в підземних водах Середнього Поволжя становить для пермських відкладень 900- 1300 см³ / дм³, для кам'яновугільних 2000-3000 см³ / дм³ [3]. У водах девонських і додевонських порід сірководень не розпізнаний. У водах підсолевих відкладень Прикаспійської западини, за даними, вміст сірководню досягає 17 500 см³/дм³ [4,5].

В даний час відкриті нафтогазові родовища в прибортових зонах Прикаспійської западини з вмістом сірководню до 6%. Так, наприклад, на родовищі

Уртабулак Узбекистан вміст сірководню у воді ($\text{pH} = 6$) становить 5,5% при температурі на гирлі 45 °С, загальна мінералізація 216,5 мг/л на окремих родовищах вміст сірководню в природному газі досягає (в % за об'ємом): Саратовське-6.3, Ісімовское 6.4, Оренбурзьке-4.7-5.5, Астраханське-18-26, Ішимбайського-5-10. Поклади високосірчаного газу поширені в різних структурно-тектонічних умовах: на Чарджоуському ступені північно-східного борту Амудар'їнської сінеклізи (Уртабулак, Денгізкуль-Хаузак, Північний Денгізкуль, Самантепе, Метеджан, Бухара, Кандим, Аккум, Учкыр), на Андхойському піднятті Північного Афганістану (Ходжа -Гугердаг, Етимтаг), в Предкопетдагському прогині (Хангірен, Серахс), на Бахардоській монокліналі (Караджаулак) і епіплатформенному гірничо-кладчастому спорудженні Південно-Західного Гиссара (Аккумулям)[1].

Цікаво, що у всіх випадках площі поширення високо сірчаного газу або безпосередньо присвячені зонам найбільш глибокого залягання верхньоюрських сульфатно-карбонатних відкладень і (або) зонам підвищеної тектонічної активності на новітньому етапі, або структурно з ними пов'язані. На Туранській плиті і в суміжних районах основні перспективи приросту запасів сірчанних газів пов'язані з Південно-Туркменської Крайової системою новітнього прогинання, що включає Предкопетдагський передгірний прогин на Заході і Сандікачінську зону прогинів на сході. До теперішнього часу тут виявлено 22 родовище сірководневих газу: 12 на території Туркменістану, три - Ірану і сім - Афганістану, 5- на території Іраку[6].

Ірак - одна з найбагатших нафтою країн світу. Сьогодні він займає друге місце в світі за запасами вуглеводневої сировини, поступаючись лише Саудівській Аравії. Доведені запаси нафти в Іраку перевищують 113 млрд. барелів (10% світових ресурсів нафти), а запаси газу 4,5 трлн. м³. Ірак знаходиться на північно-східній околиці Аравійської плити, яка особливо піддавалася тектонічним рухам в минулі геологічні періоди, в зв'язку з цим заснувався басейн Месопотамії в центрі і на півдні Іраку. На півдні Іраку знаходиться кілька гігантських родовищ, які містять велику частину запасів нафти Іраку, зокрема Мішріф і Зубейр. Структури родовищ півдня Іраку є антиклінальними в напрямку з півночі на південь, характеризуються близьким розташуванням один до одного, в результаті впливу Альбанського орогенезу і впливу потужної соляної товщі Ормуз.

Таким чином, в світі в цілому і зокрема, в Республіці Ірак при нафтовидобутку в більшості випадків спостерігається спільний вплив агресивних корозійних реагентів CO_2 і H_2S , які підсилюють дію один одного, особливо, в жорстких температурних умовах та при наявності високої мінералізації супутніх пластових вод. Тому дослідження факторів впливу на

процеси корозії, зокрема її локальних видів та пошук нових корозійностійких матеріалів є достатньо актуальною проблемою.

Аналіз останніх досліджень і публікацій

Родовища півдня Іраку характеризуються багатопластовістю і розчленованістю. Світа Мішріф, що складається з карбонатних та рифових порід, поширюється регіонально і простежується на всіх родовищах півдня Іраку. Вторинним методом видобутку на нафтових родовищах півдня Іраку є заводнення. В останні роки виникли проблеми обводнення при видобутку нафти з родовища Мішріф, а також на родовищах, де використовують закачування води. Схожі проблеми спостерігаються при освоєнні родовища Зубейр. Практично, кожне родовище характеризується присутністю як сірководневих, так і вуглекислотних компонентів у широких інтервалах, на фоні присутності соляних штоків, що створює найбільш небезпечне середовище для труб, гирлового і наземного устаткування [7-12].

Основні фактори, що впливають на вуглекислотну корозію обладнання, концентрація CO_2 в природному газі (K_{CO_2}), парціальний тиск вуглекислого газу (P_{CO_2}), загальний (пластовий) тиск природного газу (P), температура середовища, швидкість руху газорідного потоку, напружений стан металу, об'ємне співвідношення водного і вуглеводневого конденсатів в рідкій фазі потоку. У газоконденсатних родовищах з рівним вмістом сірководню і вуглекислоти, але з різним гідростатичним тиском парціальний тиск сірководню і вуглекислоти різняться. За величиною парціального тиску CO_2 можна говорити про ймовірність виникнення вуглекислотної корозії і її інтенсивності. Умови: при $P_{\text{CO}_2} > 0.21$ МПа - корозія завжди неминуча, при $P_{\text{CO}_2} = 0.021-0.21$ МПа - корозія можлива, при $P_{\text{CO}_2} < 0.021$ МПа - корозія зазвичай мало ймовірна [1].

При наявності CO_2 і H_2S корозія може проявитися при низьких концентраціях сірководню (0.1 мг/л) в газі, воді і низькому парціальному його тиску (10^{-4} МПа), яке визначають за формулою $P_{\text{H}_2\text{S}} = P_{\text{CO}_2} / 100$, де C -об'ємна частка H_2S в газі, %.

Особливістю сірководню є залежність його розчинення у воді від її pH . Сірководень інтенсивно розчиняється в воді при $\text{pH} < 7$, утворюючи сірководневу кислоту H_2S , при $\text{pH} > 7$ -гідросульфід-іони HS^- і деяку кількість S^{2-} , при $\text{pH} > 11$ -сульфід-іони [13,14]. Слід також зауважити, що розчинність обох газів у пластовій воді має досить складну залежність від її солевмісту і температури.

Загалом стійкість вуглецевих і низьколегованих сталей в середовищах, що містять сірководень та оксид вуглецю, визначається комплексною взаємодією різних параметрів, що включають:

а) хімічний склад, технологію виробництва, форму виробу, міцність, твердість матеріалу і її локальні відхилення, холодну обробку, термічну обробку, мікроструктурну неоднорідність, розмір зерна, чистоту меж кристалітів;

б) парціальний тиск або еквівалентну концентрацію у водній фазі кислих газів;

с) концентрацію хлорид-іонів у водній фазі;

д) рН (кислотність) водної фази;

е) присутність кисню або інших окислювачів;

г) температуру водної фази;

h) сумарний вплив напруг (прикладених і залишкових).

Перераховані вище фактори необхідно враховувати при виборі матеріалів для обладнання що використовується при видобутку нафти і газу в середовищах, що містять сірководень та вуглекислий газ.

До факторів, що збільшують швидкість корозії обладнання можна віднести: 1) значну мінералізацію

пластової води, що добувається попутно з нафтою (від 140 до 230 г / л і вище); 2) механічні домішки (переважно у вигляді піщинок, переважно, SiO₂); 3) високу температуру видобутої суміші флюїдів (близько 105 ° C).

До негативних наслідків процесів корозії можна віднести: 1) втрата герметичності колони насосно - компресорних труб (НКТ), що, в свою чергу, призводить до марної енерго-затратної внутрішньо-свердловинної циркуляції видобутої суміші флюїдів і, в особливо тяжких випадках, до обриву колони НКТ та зупинки нафтовидобутку з послідуочим доволі витратним ремонтним періодом; 2) втрата герметичності обсадних колон, що сприяє вкрай небажаним перетоками між спочатку роз'єднаними пластами, що несе екологічну небезпеку; 3) пориви промислових нафтопроводів, що призводять до утворення витоків рідких вуглеводнів і забруднення навколишнього середовища (рис.1).



Рис.1. Загальний вигляд корозійного руйнування обсадної труби із сталі K55 на одному з родовищ Іраку. Термін експлуатації 1-2 роки.

Найбільш схильні до ускладнень наступні технологічні ділянки трьох основних систем: в системі видобутку нафти - при забійна зона пласта, НКТ, глибинні насоси, гирлова арматура; в системі внутрішньопромислового збору і передачі нафти - вимірювальні пристрої, запірні арматура, викидні лінії; в системі підготовки нафти і утилізації стічних вод - печі підігріву водо нафтових емульсій, вимірювальні пристрої, перекачуючі насоси, водоводи.

Відкладення неорганічних солей в нафтопромислому обладнанні обумовлені розсолами, тобто виникаючими в пластових умовах перенасиченим розчинами важкорозчинних солей, що випадають в осад при відповідній зміні термобаричних і гідрохімічних умов.

Таким чином, підбір матеріалу сталі є актуальною проблемою в нафтовидобувній галузі, особливо для родовищ, де до складу флюїдів входить сірководень і вуглекислий газ.

З іншого боку, актуальною проблемою є розробка лабораторного експрес-методу оцінки результату впливу різних чинників негативного (стресового) впливу на конструкційний матеріал в процесах нафтовидобутку. При спільному накладення механічного

та хімічного впливу фактор корозії може бути визначальним для проектування конструкції похилих глибоких нафтових і газових свердловин, що працюють в складних геологічних умовах.

Для умов родовищ Іраку агресивними хімічними факторами можуть бути:

1.Аніони пластової води (H⁺, Cl⁻, I⁻, Br⁻, SO₄²⁻, S²⁻, HS⁻);

2.Агресивні гази, розчинені в пластовій воді (CO₂, H₂S);

3.Температура агресивного середовища ,яка є функцією глибини свердловини, може коливатися від 30 до 80° C.

Завданням цієї роботи було розробка лабораторної експрес-методики оцінки ризиків корозійного руйнування матеріалу обсадної колони, колони НКТ і шлейфів в лабораторних умовах і проведення попередньої оцінки впливу різних чинників корозії на конструкційні матеріали, що застосовуються для будівництва і облаштування нафтових і газових свердловин.

Корозійну активність пластової води пропонується визначати потенціометричним методом, на базі

потенціостата EP-20 A, автоматично керованого програмою за допомогою комп'ютера,

Метою цих досліджень є вивчення корозійної стійкості сучасних аустенітно-феритних сталей (АКС AISI 304, AISI 316Ti, AISI 316L, Супер ДКС-SAF 2507, АКС 254 SMO фірми Sandvik) в пластових водах нафтопромислах Іраку в порівнянні з використанням сталі К-55 (найближчий аналог в Україні – сталь 45) шляхом вимірювання показника швидкості, а також вивчення механізму локальної корозії цих сталей в пластовій воді нафтопромислів в присутності сірководню і вуглецевого газу шляхом вивчення динаміки процесу при металографічних дослідженнях.

Сучасні аустенітно-ферритні сталі завдяки особливих корозійних і механічних властивостей перспективні для використання в багатьох областях хімічної, нафтохімічної та нафтогазовидобувної промисловості, в морському будівництві та при опрісненні морської води. Збільшення виробництва аустенітно-ферритних сталей третього покоління відноситься до 70-80 років ХХ століття. В даний час провідні металургійні фірми різних країн (Німеччини, Франції, Великобританії, США, Швеції та ін.) пропонують низьковуглецеві азотовмісні сталі [15].

Корозійно-стійкі аустенітно-ферритні дуплексні корозійно-стійкі сталі (ДКС), складаються з двох основних фаз – аустеніту(А) і фериту(Ф) приблизно в рівних кількостях (по не менше 30% кожної). Обидві ці фази внаслідок високого вмісту в них хрому є корозійно-стійкими. Переваги ДКС перед аустенітними корозійностійким сталями (АКС) - вдвічі більше високу міцність в порівнянні з аустенітними, нечутливість до корозійного розтріскування (КР) і міжкристалітної корозії (МКК).

ДКС фірми Sandvik застосовуються в середовищах, де стандартні АКС (AISI 316, AISI 316Ti) мають недостатню стійкість, наприклад, в хлорид вмістних розчинах. Внаслідок низького вмісту вуглецю і наявності нікелю ДКС мають гарну зварюваність. Однак через можливість виділення при нагріванні небажа-

них надлишкових фаз і зниження порогу холодостійкості в зоні термічного впливу зварних з'єднань вони мають обмежений температурний інтервал експлуатації від-40°C до 300°C. Легування сучасних ДКС азотом стабілізує аустеніт, і в цьому відношенні азот замінює нікель. Крім того, азот підвищує міцність і опір виразкової корозії. Супер ДКС добре протистоять ерозійної корозії, в тому числі під впливом високошвидкісних потоків рідин (стирається вплив солей).

Двофазна структура краще протистоїть корозійному впливу, так як аустеніт і ферит протекторно захищають один одного.

Англійська філія шведської фірми Sandvik розробила ефективну корозійно-стійку сталь супер ДКС SAF 2507. Дана сталь призначена для використання в сильно корозійних середовищах (H₂SO₄) при температурах 30-500°C. Дані ДКС є третім поколінням даних матеріалів. Вони містять 25% Cr, 4% Mo і до 0,3% N і мають дуже високу корозійну стійкість, виражену так званим еквівалентом опору пітінгуванню (ЕОП):

$$\text{ЕОП} = (\% \text{Cr} + 3,3\% \text{Mo} + 16\% \text{N}) / 40$$

що відповідає критичній температурі пітінгування 60°C. Дуплексні нержавіючі сталі (ДКС) містять від 19 до 24% хрому і від 3 до 5% нікелю.

Супердуплексні нержавіючі сталі містять від 24 до 27% Cr і від 6 до 8% Ni. Вони також містять підвищену кількість азоту від 0,2 до 0,3% [16]. Високі службові властивості ДКС забезпечуються їх високою стійкістю проти загальної та локальної корозії, тому в багатьох агресивних середовищах вони можуть замінити високо-нікелеві АКС. Нержавіюча аустенітна сталь Avesta 254 SMO, що містить більш ніж 6% молібдену (Mo) відноситься до супер аустенітної сталі і має дуже високий показник стійкості до точкової корозії PRE 40.

Хімічний склад досліджуваних матеріалів і пластової води наведено в табл.1 і табл.2.

Таблиця 1

Хімічний склад досліджуваних сталей

Марка сталі	C	S	P	Cr	Ni	Mo	N	ЕОП *
254 SMO	0.01	0.01	0.03	20	18	6.1	0.2	43
SAF-2507	0.02	0.01	0.03	25	7	4	0.27	43
AISI 304	0.08	0.03	0.045	19	9.3	-	-	-
AISI 316Ti	0.08	0.03	0.045	18.7	12	2.4	-	-
AISI 316L	0.03	0.015	0.02	16.5	15.3	2.7	-	-
Сталь 45	0,1	0,02	0,035	13,3	13,2	2,4	-	-
Сталь К55 * *	0.12	0.004	0.02	-	-	-	0,01	

ЕОП * - показник стійкості до пітінгування

* * Вміст марганцю 1,6%, кремнію 0,6%, ванадію 0,05%, ніобію 0,1%.

Характеристика пластової води

Густина, г/л	Показник рН, одиниці			Загальна мінералізація, мг/л		
1.1470	6.09			201708		
Катіони, мг/л	K ⁺ +Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Σ
	57796	14428	3648	134	2	76009
Аніони, мг/л	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	Γ	Br ⁻	SO ₄ ²⁻	Σ
	146	125351	23	160	19	125699

Виклад основного матеріалу

Металографічні дослідження сталі ДКС SAF 2507 проводили за загальною методикою [17]. Шліфи виготовляли за стандартною методикою, травлення проводили електролітично в розчині хромового ангідриду з сірчаною кислотою. Подальше фарбування структурних складових після травлення, з метою виявлення фериту, проводили в киплячому реактиві Мураками (червоної кров'яної солі K₃Fe(CN)₆ - 10г, гідроксиду калію KOH - 10г і води H₂O - 100г). Дослідження структури проводили за допомогою металографічного мікроскопа Leica DM ILM з цифровою відеокамерою Leica DFC 295, мікротвердість вимірювали на приладі ПМТ-3. Замірjana мікротвердість становить 270HV.

Металографічні дослідження зразка дуплексної сталі, типу 2, свідчать про рівномірний характер структури, яка являє собою дрібнозернисту аустені-

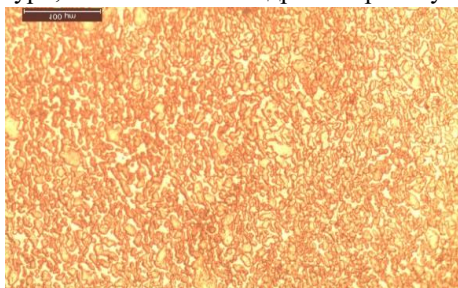


Рис.2. Мікроструктура металу зразка дуплексної сталі ДКС SAF 2507

Велике значення для властивостей даного металу мають перетворення, які відбуваються при нагріванні і відповідно, одержуваний фазовий стан після охолодження.

Введення молібдену в аустенітну хромонікелеву основу (в даній сталі ~ 6% Mo) сприяє утворенню δ-фериту при підвищених температурах нагріву і деформаційних впливах з подальшим виділенням інтерметалічної σ-фази, що призводить до зниження ударної в'язкості, а також до підвищення крихкості металу. Причиною виникнення таких ліквідаційних явищ в середині листа можуть бути порушення технології виготовлення (прокатки листів), а саме: завищені те-

то-феритну суміш, яка містить ~ 60% фериту і 40% аустеніту (рис.2) [17]. Супер ДКС привертають до себе увагу не стільки високими механічними властивостями скільки корозійною стійкістю. Найбільш небезпечною є локальна (виразкова) корозія, так як при її розвитку створюються місця зародження вторинних тріщин або корозійного розтріскування під напругою (КРН). Високі службові властивості ДКС забезпечуються їх високою стійкістю проти загальної та локальної корозії, тому в багатьох агресивних середовищах вони можуть замінити високо-нікелеві АКС. Результати металографічного аналізу вихідного металу пластин товщиною 1 мм з сталі 254 SMO, а також їх зварних з'єднань приведено на рис.2-5. Структура металу аустенітна с наявними ліквідаційними полосами в середині листа, що свідчить про утворення в металі вторинних фаз (рис.3) [17].

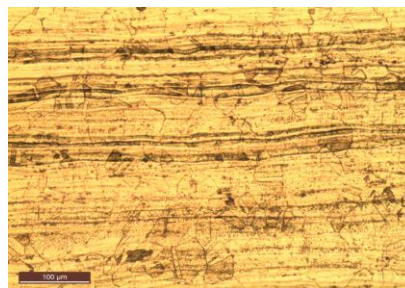


Рис.3. Мікроструктура зразка сталі 254 SMO

мператури нагріву під прокатку і деформаційні явища при цьому, а також нерівномірність охолодження.

Підтвердженням ліквідаційних явищ в даному металі є неоднорідний розподіл мікротвердості по товщині пластини (анізотропія властивостей металу) (Рис.4) [17]. Таким чином, застосування даної сталі з виявленою анизотропією властивостей, при штампуванні, зварюванні може привести до міжкристалітної корозії і, як наслідок, до розтріскування. Дослідження зварних зразків даної сталі показали, що в нахлистоє зварне з'єднання, виконане роликовою зваркою, має аустенітно-дендритну структуру зі значними ділянками α-фази (більш 10%) (Рис.5) [17].

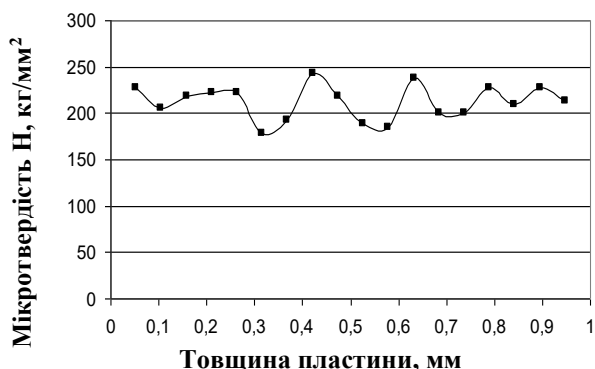


Рис.4. Розподіл мікротвердості по товщині пластини зі сталі 254 SMO

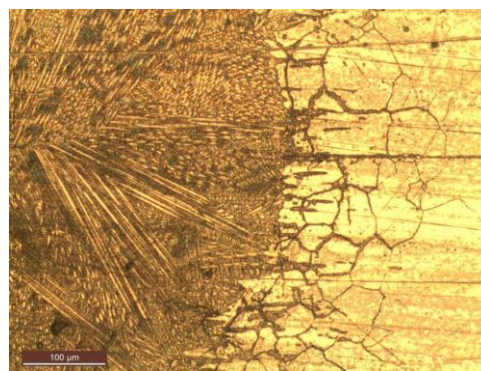


Рис.5. Мікроструктура зварного шва на сталі 254 SMO.

Аналіз циклічних вольтамперограм (рис.6,7) нових типів дуплексних сталей в пластовій воді під час продування сірководню при 60 °С показують, що зазначені сталі кородують зі швидкістю розчинення при потенціалі вільної корозії, яка становить в перерахунку від 0,02 мм / рік (20 °С) до 0,18 мм / рік (60 °С). Зазначені швидкості корозії дозволяють

зробити висновок про високу корозійну стійкість даних сталей в пластовій воді нафтопромислів Іраку. Певні швидкості корозії електрохімічними методами (циклічної вольтамперометрії) добре узгоджуються зі швидкостями корозії, отриманими при гравіметричних випробуваннях в промислових умовах.

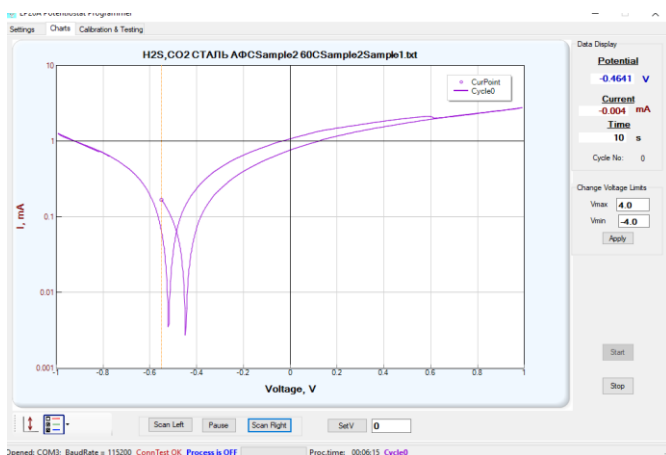


Рис.6. Циклічна вольтамперограма сталі ДКС SAF 2507 в пластовій воді нафтопромислу Іраку під час продування сірководню P = 0,2 атм. і температурі 60 °С

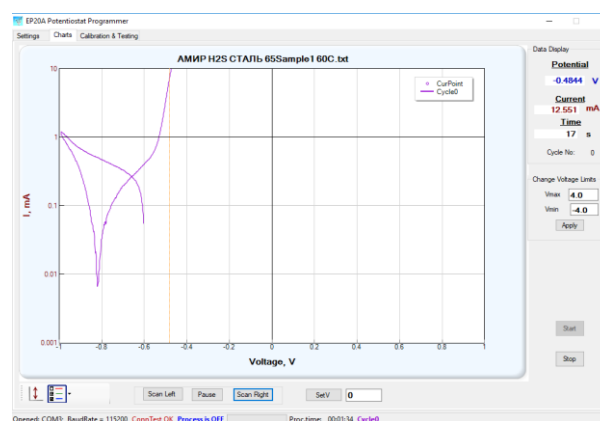


Рис.7. Циклічна вольтамперограма сталі 45 в пластовій воді нафтопромислу Іраку під час продування сірководню P = 0,2 атм. і температурі 60 °С

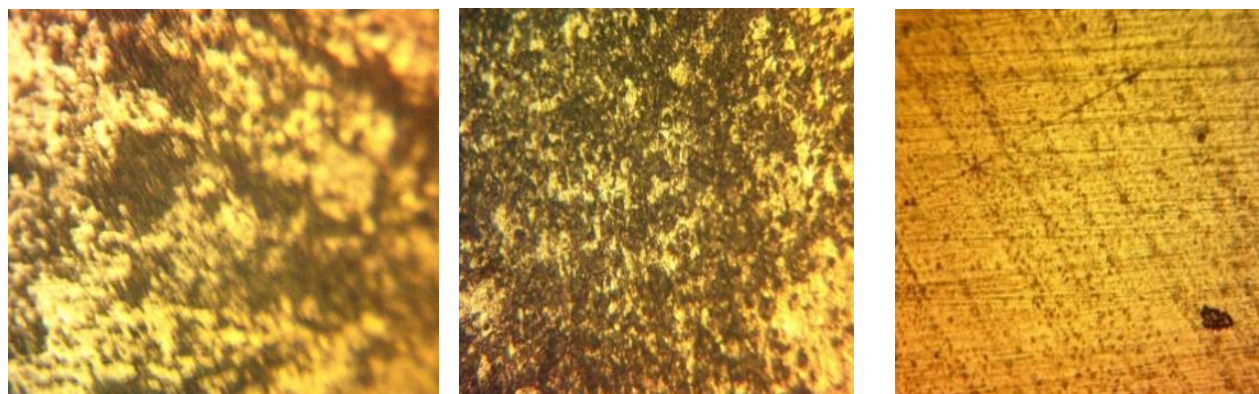
Корозійні процеси на поверхні зазначених сталей протікають рівномірно і виразкової корозії не було виявлено на відміну від сталей Сталь 45, К-55 та AISI-304. Вид руйнувань сталей при гравіметричних випробуваннях в пластовій воді одного з нафтопромислів Іраку приведені на рис. 8.

Таким чином, дуплексні нержавіючі сталі в порівнянні з традиційними матеріалами виявляють високі службові властивості, що забезпечується їх значною стійкістю проти загальної та локальної корозії, тому їх можна використати для виготовлення і ремонту устаткування, що експлуатується на родовища Іраку.

Корозійні дослідження зразків сталей проводилися в дегазованій пластовій воді при різних темпе-

ратурі (дослід 1) з подальшим моделюванням газового середовища шляхом її насичення газами CO₂ (дослід 2) та H₂S (дослід 3). На основі отриманих циклічних вольтамперограм нами були розраховані швидкості корозії для зразків сталей (табл.4).

В цілому, попередні потенціостатичні дослідження показали що швидкість корозійного процесу сталі К-55 в модельних пластових водах нафтового родовища Іраку визначається переважно стадією катодного реакції іонізації металу, тобто корозійний процес протікає з катодним контролем (Ва - 220-240 мВ).



AISI 304 - пітингове руйнування

Сталь 45 -виразкове руйнування

ДКС SAF 2507- руйнувань нема

Рис.8. Мікроскопічне дослідження дослідних зразків сталей після випробувань в пластовій воді нафтопромислу Іраку. Збільшення x 200.

Таблиця 4

Швидкість корозії досліджуваних сталей в пластовій воді одного з родовищ Іраку, розрахованого з циклічних вольтамперограм

Марка сталі	Швидкість корозії (г/м ² год)							
	Дослід 1			Дослід 2			Дослід 3	
	35°C	60°C	80°C	CO ₂ 35°C	CO ₂ 60°C	CO ₂ 80°C	H ₂ S 60°C	H ₂ S 80°C
254 SMO	-	0,05	-	-	0,12	-	0,2	0,23
SAF-2507	-	0,06	0,42	-	0,05	0,55	0,47*	0,57*
AISI 304	-	0,26*	0,68*	-	0,63*	0,82*	0,67*	0,98*
Сталь 45	0,19*	0,75*	6,27*	0,52*	0,84*	8,88*	0,92*	9,61*
Сталь K55	0,23*	0,87*	7,21*	0,65*	0,93*	9,23*	1,23*	10,65*

*пітингова корозія

Аналіз даних таблиці 4 показує, що швидкість корозії сталі K55 (український аналог-сталь 45) в пластовій воді різко зростає при підвищенні температури, особливо при пропущенні вуглекислого газу і сірководню. Корозія носить нерівномірний виразковий характер. Корозія сталі AISI 304 має виразковий характер. Сталі SAF-2507, 254 SMO виявляють значну стійкість до виразкової корозії через наявність 4-6% молібдену в своєму складі, а також особ-

ливої дрібнокристалічної аустенітно-феритної структури.

Для вивчення кількісного впливу корозійних факторів (температури, добавок сірководню і CO₂) на процеси рівномірної і виразкової корозії були проведені гравіметричні випробування зразків сталі K55 в модельній воді з вмістом 10% NaCl мас. з продувкою агресивними газами. Розрахунковий вміст сірководню, вуглекислого газу наведено в табл.5.

Таблиця 5

Вміст розчинних агресивних газів в пластовій воді (моль/л) в залежності від умов проведення експерименту

Температура, °C	Склад газової суміші ,об.%		
	CO ₂ Система 1	10%H ₂ S+80%аргону Система 2	80% CO ₂ +20%H ₂ S Система 3
30	0,007	0,0019	0,005/0,0066
50	0,0045	0,0016	0,003/0,0041
80	0,003	0,00095	0,002/0,0026

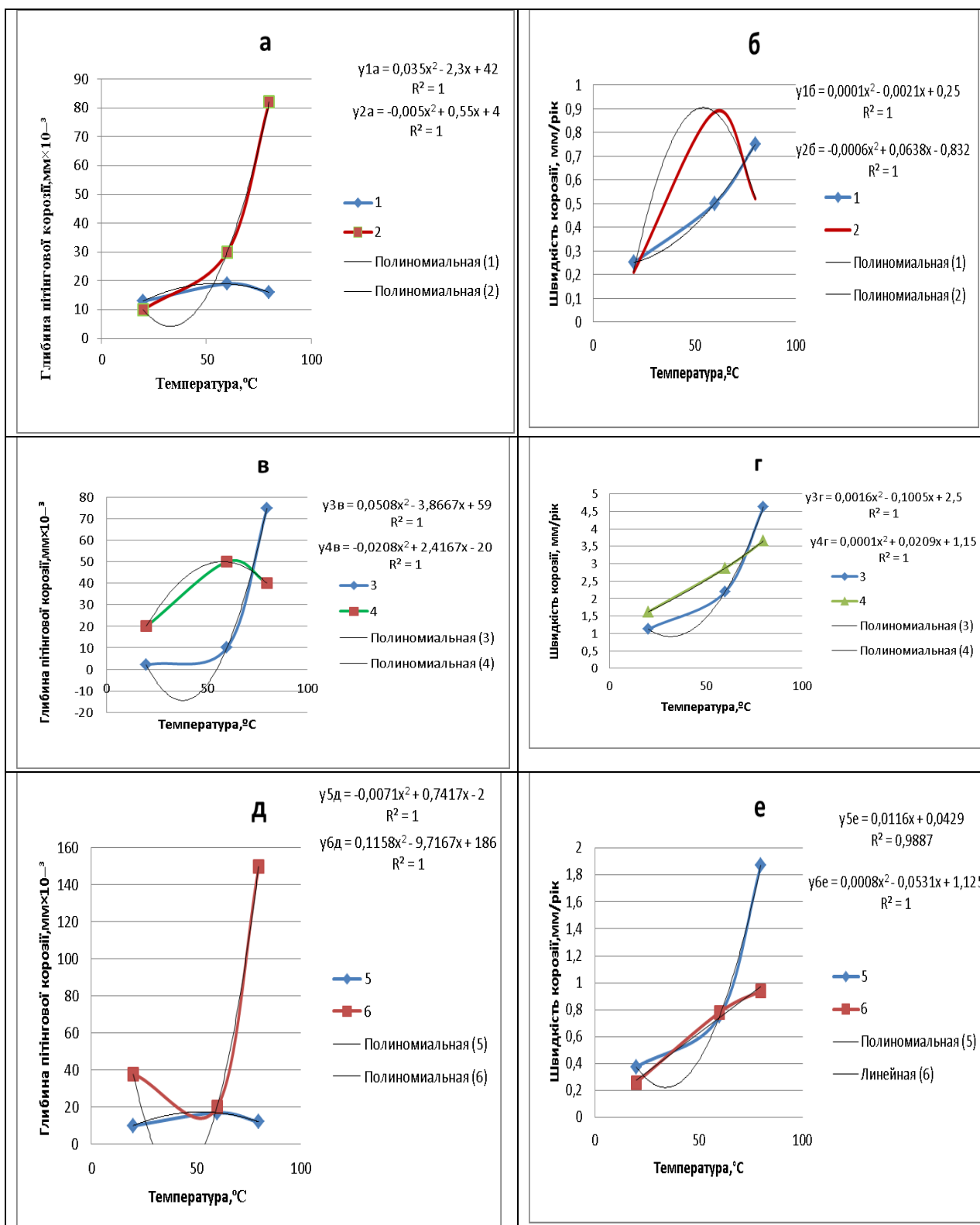


Рис. 9. Вплив складу корозійних факторів та температури на швидкість корозії та глибину пітнгової корозії 1,3,5-вимірювання після 10 часів обробки, 2,4,6- вимірювання після 192 часів обробки а, б - обробка CO₂, в, г - обробка 10% H₂S + 80% аргона, д, е - обробка сумішшю 80% CO₂ + 20% H₂S

Вміст розчинного сірководню, (моль / л), визначали за методиками галузевого стандарту [18]. Вміст вуглекислого газу визначали методом потенціометричного титрування. Досліди проводили

в скляній посудині з перемішуванням. Водневий показник (рН) змінювався в ході експерименту відповідно: система 1- від 3,8од. до 5,3од., система 2 - від 4,3од. до 4,5од., система 3 - від 4,5од. до 4,7од.

Термостатування експериментальних судин проводилося з точністю 0,5 ° С. Підготовку дослідних зразків проводили відповідно до стандарту [18]. Планування і обробку результатів експерименту проводили за методикою [19,20] за допомогою програми статистичної обробки Statistika. Для отримання достовірних результатів в експерименті було використано 5 зразків сталі для отримання однієї експериментальної точки графіка. Похибка експерименту знаходиться в межах 3-5% при ймовірності 0.95.

Визначення глибини пітингового ураження проводили за допомогою сучасних оптичних приладів NEOFOT за методикою [21-24]

Корозійні втрати і глибина локальної корозії (пітинг) для сталі К-55 в залежності від температури, а також складу і вмісту агресивних газів наведені на рис.9. Як впливає з рисунка 9 швидкість корозії для системи 2 і 3 з підвищенням температури різко зростає (в основному, поліноміальна залежність 2 порядку). Характерно відзначити, що в цих системах формується захисна плівка FeS. Швидкості корозії сталі К-55 при випробуванні протягом 10 годин значно вище, ніж після випробувань 192 годин. Вірогідно, в процесі формування плівки відбувається фазовий процес переходу попередньо сформованої фази Mackinawite в інші форми FeS (Cubic FeS FeS1-x Troilite). Для системи 1 спостерігається максимум швидкості корозії при 60°C, що скоріш, пов'язано з утворенням ефективної захисної плівки FeCO₃. Локальна корозія у вигляді пітингів значно посилюється при спільній дії CO₂ і H₂S, що, мабуть, пов'язано з конкурентним утворенням спільних несучільних захисних плівок FeS і FeCO₃. Підтвердженням цього є поведінка сталі К-55 при локальній корозії (система 2) в присутності чистого H₂S (рис.9 в) У даному випадку залежність глибини виразкової корозії проходить через максимум при температурі 60°C, що добре узгоджується з попередніми дослідженнями інших авторів [25]

Для більш детального аналізу причин та механізму процесів корозії в приведених системах необхідно більш детальний аналіз складу продуктів корозії які утворюються при даних процесах .

Висновки

1.Запропонована лабораторна експрес-методика оцінки ризиків руйнування матеріалу обсадної колони, а також колони НКТ та шлейфів при корозійному впливі. на основі потенціостатичного визначення швидкості корозії в лабораторних умовах.

2.Проведені лабораторні випробування для існуючих та перспективних зразків сталі для модельної пластової води з вмістом агресивних газів (CO₂+H₂S), характерною для нафтових родовищ Іраку. Показано, що дуплексні сталі мають високу

корозійну стійкість проти загальної та локальної корозії в пластовій воді нафтових родовищ в порівнянні з існуючими матеріалами.

3. Проведені випробування показують, що вміст в високо мінералізованій пластовій воді сірководню, вуглекислого газу при підвищеній температурі надають односпрямований вплив на посилення процесів корозії, а саме її локальних видів.

4. Посилення локальної корозії і її прояв у вигляді пітингів при спільній дії CO₂ і H₂S, мабуть, пов'язано з конкурентним утворенням спільних несучільних захисних плівок FeS і FeCO₃.

Література

1. Гульянци, Г.М. Противокислотное оборудование скважин, стойкое до сероводню [Текст]: Довідковий посібник. / Г.М. Гульянци. - М.: Надра, 1991. - 348с.
2. Чистовский, А.И. Определение минерализации погрбенных вод нефтяных месторождений Среднего Поволжья. [Текст] / А.И. Чистовский // Геология нефти и газа. - №9. - 1973. - С.73-76
3. Экологическая безопасность и строительство в карстовых районах. Материалы международного симпозиума [Текст] / Под ред. В.Н. Катаева, Д.Р. Золотарева, С.В. Щербакова, А.В. Шиловой. - Перм.гос нац. иссл. ун-т. - Пермь, 2015. - 367 с.
4. Ушивцева, Л. Ф. Влияние инженерно-геологических особенностей соляных массивов на формирование техногенеза в недрах Астраханского свода [Текст] : монография. / Л.Ф. Ушивцева – Москва : Изд-во ООО «ИРЦ Газпром», ОАО «Газпром», 2005. – 68 с.
5. Ушивцева, Л. Ф. Геохимические методы поисков и эксплуатации месторождений нефти и газа [Текст] : монография. / Ушивцева, Л. Ф., Серебряков О. И., Серебряков А. О. – Астрахань : ИД «Астраханский университет», 2019. – 266 с.
6. Соловьев, Н.Н. Перспективы поисков скоплений газа в южных районах Туранской плиты. [Текст] / Соловьев Н.Н., Кузьминов В.А., Салина Л.С. // ГЕОЛОГИЯ НЕФТИ И ГАЗА - 09'1996.
7. Veudoun, Z.R. Геология і потенційні запаси вуглеводнів Аравійської плити в світлі тектоніки плит. [Текст] / Z.R. Veudoun; Американська асоціація геологів-нафтовиків. // Геологічні дослідження. 1991. - Вип. 33. -77 с.
8. Sharland, P.R. Стратиграфія розрізу Аравійської плити [Текст] / Sharland P.R., Archer R., Casey D.M., Davies R.B., Hall S.H, Heward A.P., Horbury A.D., Simmons M.D. // «Гео-Аравія», Спеціальний випуск - № 2. - Бахрейн: Галф Петролінк, 2001. -371 с.
9. Konert, G. Стратиграфія палеозою і локалізація вуглеводнів Аравійської плити. [Текст] / Konert G., Al-Afifi A.M., Al-Hajri S.A. - 2001. - Т. 6, № 3. - С. 407-442.
10. Al-Naqib, K.M. Геология Аравійського півострова. Південний Ірак. [Текст] / К.М. Al-Naqib; Геологічна служба США // Спеціальне видання 560-G, 1967. - 54 с.
11. Murris, R.J. Середній Схід: Стратиграфическая еволюция і локалізація нафти [Текст] / R.J. Murris // Бюлетень Американської асоціації геологів-нафтовиків. 1980. - Т. 64. - С. 597-618.
12. Al-Husseini, M.I. Стратиграфія юрських відкладень західної і східної частини Аравійського затоки [Текст] /

M.I. Al-Husseini // «GeoAraviya». 1997. - Т. 2, № 4. - С. 361-382.

13. NACE standarts MR-01-75. Materials for valves for resistance to sulfide stress cracking in production and pipeline service replaces / -NACE Publication 1F166.-Houston, Texas, 1982-1983.

14. УДК 622.279:620.197.3 А.В. Ляшенко, Р.А. Жирнов, Д.В. Изюмченко Опыт защиты от коррозии скважин при добыче углеводородной продукции с высоким содержанием сероводорода и диоксида углерода. [Текст] / Научно-технический сборник · ВЕСТИ ГАЗОВОЙ НАУКИ. № 4 (15) - 2013. - с.28-35.

15. Sandvik, Corrosion Resistance Sandvik SAF, 2507. Retrieved from <http://www.sandvik.com>

16. Нестеренко, С.В. Возможность использования новых аустенитно-ферритных сталей для изготовления теплообменного оборудования. [Текст] / С.В. Нестеренко // Матеріали 1 міжнародної науково-технічного форуму з хімічних технологій і по нафтогазопереработка - Мінськ, 27-30.11. 2018. Мінск: БГТУ.-2018.-Ч.1.-333с.ISBN 978-985-530-723-6.

17. Поверхнєве зміцнення матеріалів працюючих в умовах комплексного впливу агресивних речовин [Текст]: монографія / Б. П. Серєда, Л. П. Банніков, С. В. Нестеренко, І. В. Кружляк та ін. — Кам'янське : ДДТУ, 2019. — 173 с.

18. Отраслевой стандарт ОСТ 39-234-89. Вода для заводнения нефтяных пластов. Определение содержания сероводорода. [Текст] (утв. приказом Министерства нефтяной промышленности от 6 февраля 1989 г. N 100).

19. Білецький, В.С. Моделювання процесів збагачення корисних копалин. [Текст] / Білецький В.С., Смирнов В.О. - Донецьк: Східний видавничий дім., 2013. – 304 с.

20. Сергєєв, П.В. Комп'ютерне моделювання процесів переробки корисних копалин [Текст] / Сергєєв П.В., Білецький В.С. (практикум - Маріуполь: Східний видавничий дім, 2016. – 119 с.

21. ГОСТ9414-74 (СТ СЭВ 5431-85) Метод определения петрографического состава. [Текст] - М. : Гос. комитет СССР по стандартам.

22. ГОСТ 9.908-85. Единая система защиты от коррозии и старения. [Текст] МЕТАЛЛЫ И СПЛАВЫ. Методы определения показателей коррозии и коррозионной стойкости.

23. Фомин, Г.С. Коррозия и защита от коррозии. [Текст] / Г.С. Фомин // Энциклопедия международных стандартов. - М.: Издательство стандартов, 1994. - С. 193.

24. Методы коррозионных испытаний металлов. [Текст] / Фокин М.Н., Жигалова К.А. - М. : Металлургия, 1986. – 80 с.

25. Stephen, N. Smith & Michael, W. Joosten. (2006) CORROSION OF CARBON STEEL BY H₂S IN CO₂ CONTAINING OILFIELD ENVIRONMENTS. *Conference Paper in NACE - International Corrosion Conference Series - March 2006*

References

1. Gulyants, G. (1991) Anti-theft equipment of wells resistant to hydrogen sulfide: Reference manual. М. : Nadra, 348.

2. Chistovsky, A.I. (1973) Determination of the mineralization of the buried waters of oil fields in the Middle Volga region. *Oil and Gas Geology*, 9, 73-76.

3. Ecological safety and construction in the karst regions. (2015) Materials of the international symposium Edited by V.N. Katayev, D.R. Zolotarev, S.V. Shcherbakov, A.V. Shilovoi. Perm.gos nat. Issled. un-t.Perm, 367.

4. Ushivtseva, L. (2005) Influence of engineering geological features of solar arrays on the formation of technogenesis in the depths of the Astrakhan arch: monograph. - Moscow: Publishing house LLC IRTS Gazprom, OAO Gazprom, 68.

5. Ushivtseva, L., Serebryakov, O., Serebryakov, A. (2019) Geochemical methods for prospecting and exploiting oil and gas fields: a monograph. - Astrakhan: Publishing House "Astrakhan University", 266.

6. Soloviev, N.N., Kuzminov, V.A., Salina, L.S. (1996) Prospects of exploration for high-sulfurous gas accumulations in southern areas of the Turan plate. *GEOLOGY OF OIL AND GAS*, 9.

7. Beydoun, Z.R. (1991) Geology and potential hydrocarbon reserves of the Arabian plate in the light of tectonics of plates. American Association of Oil Geologists. *Geological research*, 33, 77.

8. Sharland, P. R., Archer, R., Casey, D. M., Davies, R.B., Hall, S. H., Heward, A.P., Horbury, A.D., Simmons, M.D. (2001) Stratigraphy of the section of Arabian plates. «Geo-Araviya», *Special issue*, 2. Bahrain: Galf Petrolink, 371.

9. Konert, G., Al-Afifi, A. M., Al-Hajri, S.A. (2001) *Stratigraphy of the Paleozoic and the localization of Arabian hydrocarbon plates*, 6, 3, 407-442.

10. Al-Naqib, K.M. (1967) Geology of the Arabian Peninsula. *Southern Iraq US Geological Survey. Special edition 560-G*, 54.

11. Murris, R.J. (1980) Middle East: Stratigraphic evolution and localization of oil. *Bulletin of the American Association of Oil Geologists*, 64, 597-618.

12. Al-Husseini, M.I. (1997) Stratigraphy of the Jurassic deposits of the western and eastern part of the Arabian Gulf. «Geo-Araviya», 2, 4, 361-382.

13. NACE standarts MR-01-75. Materials for valves for resistance to sulfide stress cracking in production and pipeline service replaces / -NACE Publication 1F166.-Houston, Texas, 1982-1983.

14. UDC 622.279: 620.197.3 А.В. Lyashenko, R.A. Zhirnov, D.V. Izyumchenko (n.d.) Experience of corrosion protection of wells in the extraction of hydrocarbon products with a high content of sulfur-hydrogen and carbon dioxide.

15. Sandvik, Corrosion Resistance Sandvik SAF, 2507. Retrieved from <http://www.sandvik.com>

16. Nesterenko, S.V. (2018) The ability to use new austenitic-ferritic steels for the manufacture of heat exchange equipment. *Materials of the 1 international science and technology forum of chemical technologies and oil and gas processing Minsk*, 27-30.11. 2018. Minsk: BSTU.-2018.-P.1.-333.ISBN 978-985-530-723-6.

17. Sereda, B. P., Bannikov, L. P., Nesterenko, S. V., Kruglyak, I. V. and others (2019) Surface hardening of materials working under conditions of complex influence of aggressive substances: monograph. Kamyants'ke: DSTU, 173.

18. Industry Standard OST 39-234-89. Water for flooding of oil reservoirs. Determination of hydrogen sulfide content. (approved by order of the Ministry of Petroleum Industry dated February 6, 1989 N 100)

19. Biletsky, V.S., Smirnov, V.O. (2013) Modeluvnyia processes with cinnamon kopalyn. - Donetsk: Skhidny Vidavnichy house., 304.

20. Sergeev, P.V., Biletsky, V.S. (2016) Computer model modeling processes for processing cops (practical work_Mar_upol: Short vista of 2016, 119.
21. GOST 9414-74 (ST SEV 5431-85). *Method for determining the petrographic composition*. M.: State Committee of the USSR on Standards.
22. GOST 9.908-85. *Unified system of corrosion and ageing protection. Metals and alloys. Methods for determination of corrosion and corrosion resistance indices*.
23. Fomin, G.S. (1994) Corrosion and corrosion protection. Encyclopedia of international standards. M.: Publishing house of standards, 193.
24. Fokin, M. & Zhigalova, K. (1986) Methods of corrosion testing of metals. M.: Metallurgy, 80.
25. Stephen, N. Smith & Michael, W. Joosten. (2006) CORROSION OF CARBON STEEL BY H₂S IN CO₂ CONTAINING OILFIELD ENVIRONMENTS. *Conference Paper in NACE - International Corrosion Conference Series - March 2006*

Рецензент: д-р техн. наук, проф. В.Ф. Харченко, Харківський національний університет міського господарства імені О.М. Бекетова, Харків, Україна.

Автор: АМІР НЕМАХ АЛАДЖМІН
аспірант
Національний технічний університет «Харківський Політехнічний Інститут»
E-mail - ameernema30@gmail.com
ID ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-5929-7847>

Автор: ДОНСЬКИЙ Дмитро Федорович
кандидат технічних наук, доцент
Національний технічний університет «Харківський Політехнічний Інститут»
E-mail- dfdonsky@gmail.com
ID ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-3546-6110>

Автор: НЕСТЕРЕНКО Сергій Вікторович
кандидат технічних наук, доцент
Харківський національний університет міського господарства імені О.М. Бекетова
E-mail - nester.hnamg@gmail.com
ID ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-2089-6786>

STUDY OF THE EFFECTS OF CO₂ AND H₂S AND TEMPERATURE OF FORMATION WATER OF OIL CONDITION FOR THE DEVELOPMENT OF PITING CORROSION

Amir Nemah A.¹, D. Donskyi¹, S. Nesterenko²

¹National Technical University "Kharkov Politechnical Institute", Ukraine

²O.M. Beketov National University of Urban Economy in Kharkiv, Ukraine

The practice of exploiting Iraq's oil fields with the use of flooding is associated with the selection of significant volumes of associated reservoir water, especially at a late stage of development. This requires significant operating costs, especially with the occurrence of sample corrosion. Local corrosion of equipment dramatically increases the cost of replacement and repair of equipment, as well as increases the number of accidents when transporting products. The corrosion resistance of carbon and low-alloy steels in the media containing hydrogen sulfide is determined by the complex influence of various factors. When jointly imposing mechanical and chemical influence, the corrosion factor can be decisive for designing the design of sloping deep oil and gas wells operating in difficult geological conditions. The conditions of operation of the main equipment of the oil field at the late stage of oil extraction are considered. Factors of corrosive destruction in this period are temperature, ion of formation water and associated acid gases CO₂ and H₂S. It is shown the possibility of using cyclic voltammetric curves to study the stability of various steel samples under conditions of local corrosion. It is shown that in conditions exploitation of oil wells austenitic-ferrite steels show high corrosion resistance in contrast to traditionally used materials.

The conducted tests show that the content in high-mineralized formation water of hydrogen sulfide, carbon dioxide at elevated temperature has a unidirectional effect on the strengthening of corrosion processes, and in particular its local species.

Strengthening of local corrosion and its manifestation in the form of pitings with the joint action of CO₂ and H₂S, apparently, is associated with the competitive formation of joint non-continuous protective films FeS and FeCO₃.

Keywords: corrosion, formation water, oil, mineralization, activity, austenitic-ferrite steels, cyclic voltammetric curves, pitting, corrosion resistance