

УДК 622.276.72

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДОВ ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЫ НЕФТЕГАЗОВОГО ОБОРУДОВАНИЯ НА МЕСТОРОЖДЕНИИ КАРАЧАГАНАК

Аманова Бибигуль Нагашебайевна, старший преподаватель кафедры «Нефтегазовое дело», Западно-Казахстанский инновационно-технологический университет, г. Уральск, Казахстан

Аннотация

В статье проанализирован имеющийся фактологический материал о проблемах и перспективах применения различных противокоррозионных методов и средств нефтегазового оборудования, замена ингибиторов коррозии на более эффективные на месторождении Карачаганак.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: коррозия, ингибитор, катодная защита, нефтепромысловое оборудование, защитное покрытие.

IMPROVEMENT OF METHODS OF ANTICORROSIVE PROTECTION OF OIL AND GAS EQUIPMENT AT THE KARACHAGANAK FIELD

Amanova Bibigul Nagashebayevna Senior Lecturer of the Department of Oil and Gas Business, West Kazakhstan University of Innovation and Technology, Uralsk, Kazakhstan

Abstract

The article analyzes the available factual material on the problems and prospects of using various anticorrosive methods and means of oil and gas equipment, replacing corrosion inhibitors with more effective ones at the Karachaganak field.

KEYWORDS: corrosion, inhibitor, cathodic protection, oilfield equipment, protective coating.

Карачаганакское нефтегазоконденсатное месторождение (КНГКМ), расположенное в Западно-Казахстанской области, впечатляет своими запасами весь мир: свыше 1,2 миллиарда тонн нефти, конденсата и более чем 1,35 триллиона кубометров газа. Это крупнейшее газодобывающее предприятие в Республике Казахстан, дающее примерно 43% всей добычи газа и около 15% общего производства жидких углеводородов в стране. Природный газ, поступающий из скважин, содержит механические примеси: песок, пыль, которые увеличивают абразивный износ газовых компрессоров, а углеводородный конденсат, пары воды и свободную влагу с растворенными в ней солями - они вызывают коррозию, образование газогидратов, что является причиной возникновения пробок при транспортировке газа по трубопроводу. В нефти и конденсате довольно высокое содержание парафина показывает физико-химический анализ состава углеводородного сырья, добываемого на месторождении Карачаганак. Наличие в нефти от 3,1% до 12,4% парафина, а в конденсате 1,9-5,6% парафина обуславливает возникновение проблемы, связанной с отложением парафина в подземном и наземном технологическом оборудовании. Большое содержание в пластовых флюидах месторождения кислых газов (H_2S - 3,5%, CO_2 - 5,6 %) повышает процесс коррозии.

В ряду отрицательных последствий коррозии числятся: потеря герметичности насосно-компрессорных труб (НКТ), что, в свою очередь, приводит к бесполезной энергозатратной внутрискважинной циркуляции добываемой смеси флюидов и, в особо тяжелых случаях, к обрыву колонны НКТ; потеря герметичности обсадных колонн, способствующая крайне нежелательным перетокам между изначально разобщенными пластами; порывы промысловых нефтепроводов, приводящие к образованию утечек жидких углеводородов и загрязнению окружающей среды [1].

Добывающие скважины месторождения по интенсивности общей и локальной коррозии могут быть квалифицированы как скважины, эксплуатирующиеся в среде со средней коррозионной активностью. Поэтому обсадные колонны и НКТ действующих скважин требуют применения дополнительных средств защиты от коррозии. Серьезной проблемой добычи нефти и газа является значительное количество аварий, связанных с потерей герметичности обсадных колонн. Коррозия наружной поверхности обсадных колонн может быть предотвращена путем полного подъема цементного раствора в заколонном пространстве. Защита от коррозии обсадных колонн может быть осуществлена спуском труб из коррозионностойкой стали или труб с защитным покрытием. Выбор материала производится с учетом агрессивности рабочих сред, а также прилагаемых механических нагрузок и эксплуатационных параметров. В частности, по механическим свойствам твердость материалов для обсадных колонн и НКТ должна соответствовать рекомендуемой твердости по Роквеллу - 22 (HRC), что эквивалентно твердости по Викерсу (Hv) - 248. К применению могут быть рекомендованы обсадные и насосно-компрессорные трубы из низколегированных сталей марок J-55, K-55, C-75-11, обладающие удовлетворительной стойкостью к коррозионному растрескиванию в среде, содержащей сероводород. В частности, обсадные трубы колонн добывающих скважин могут быть выполнены из стали 09ГС, устойчивой в сероводородной среде.

На основании лабораторных и промысловых исследований, проведенных институтом КазНИПИнефть, установлено, что заполнение затрубного пространства скважин вязкоупругим составом (0,3-1,0 % водный раствор ПАА, формалин и синтетическая водорастворимая смола марки СФ-282, ГР, ГРС, ТДС-10 и др.) при среднем соотношении компонентов 100:2:1 - обеспечивает 85-95 % защиту внутренней поверхности эксплуатационной колонны и внешней поверхности НКТ от коррозии. Эффект защиты связан с образованием на поверхности металла малопроницаемой защитной пленки. Для защиты от коррозии внутренней поверхности НКТ добывающих скважин рекомендуется применение

НКТ с внутренним защитным (эмалевым) покрытием. В опытно-промышленном порядке, рекомендуется применение НКТ из алюминиевых сплавов (Д-16Т), которые обладают большей коррозионной стойкостью, чем стальные НКТ. Одним из главных методов, предупреждающих образование коррозии нефтегазового оборудования на месторождении Карачаганак, являются химические реагенты. На Карачаганакском перерабатывающем комплексе (КПК) применяются химические реагенты (ингибитор коррозии, дисперсант, метанол, ДЭГ, ТЭГ). Требования к применяемым химическим реагентам определяются нормативными документами Республики Казахстан. Промышленное применение реагентов осуществляется при наличии паспорта, сертификата качества, результатов лабораторных анализов по определению эффективности данного реагента, акта о проведении опытно-промышленных испытаний и сертификата соответствия. Для предупреждения гидратообразования, а также влажной коррозии на КНГКМ применимы несколько способов осушки газа, основными из которых являются низкотемпературная сепарация (НТС) с использованием естественного и искусственного холода, абсорбция (осушка жидкими поглотителями), адсорбция (осушка твердыми поглотителями) и комбинированный способ (например, сочетание абсорбции с охлаждением). Для определения методов предотвращения коррозии были проведены различные исследования и экспериментальные испытания отделом коррозии и материалов компании «АджиП» и Британской научно-исследовательской и технической лабораторией «Бритиш Газ». Предварительное изучение выбора материалов было проведено с целью определения методов предотвращения коррозии и выбора для возможного использования металлических и неметаллических материалов. Программы испытаний предназначались для изучения как углеродистых стальных материалов, так и коррозионностойких сплавов в имитированных промысловых условиях. Были выбраны параметры испытаний для имитации таких скважинных условий, при которых разовьются максимальная коррозия в углеродистых стальных материалах и максимальная восприимчивость к растрескиванию коррозионностойких сплавов. Одним из критериев выбора материала для месторождения Карачаганак является максимальное использование углеродистых сталей, где это представляется возможным.

Коррозия под действием серы и коррозия во время кислотных обработок представляют опасность не только для углеродистых, но и легированных сталей при условиях, когда частицы серы, контактируя с поверхностью материала, инициируют электрохимическую реакцию или ионы водорода деполяризуют катодный процесс.

Коррозионностойкие сплавы могут пострадать от местной коррозии или общей коррозии при кислотных обработках даже в присутствии ингибиторов коррозии в определенных условиях. Их устойчивость к коррозии зависит от структуры стали, типа кислоты и относительной концентрации, температуры внутри скважины, времени контакта между кислотой и металлической поверхностью, типа ингибитора и его количества, количества кислотных обработок [2].

Коррозионностойкие сплавы также подвержены серной коррозии. Фактически известно, что хлориды, сульфиды и кислоты уменьшают способность Cr_2O_3 сопротивляться разрушению. Причем при коррозии коррозионностойких сплавов был замечен синергический эффект хлоридов и серы. Без присутствия как серы, так и хлоридов, инициация и рост местных изъязвлений не будут иметь места для КСС. Ограничение максимальной скорости потока важно для предотвращения эрозионной коррозии, так как скорости потоков при превышении определенного предела обуславливают развитие процессов эрозионной коррозии [2].

Стандарт А.Р.І. RP-14E рекомендует использовать С-фактор, равный 150 для углеродистой стали и 200 - для коррозионностойких материалов. КИО (Карачаганакская Интегрированная Организация) принял критерий для оценки вероятности эрозионной коррозии в зависимости от соотношения действительной и критической скоростей потока. Может быть принят следующий критерий для оценки вероятности эрозионной коррозии в зависимости от соотношения действительной и критической скорости потока (V/VE). Вероятность коррозионной эрозии $>1,8$; отказ из-за последствий коррозионной эрозии от 1,5 до 1,8; ожидаемая от 1,2 до 1,5; вероятная от 1 до 1,2; возможная от 0 до 1 безопасная. При оценке вероятности коррозионной эрозии помимо рассматриваемого сопоставления действительной и критической скоростей необходимо учитывать то, что возникновение коррозионной эрозии не ожидается там, где в добываемом флюиде отсутствует вода. Для эксплуатируемых скважин с содержанием воды ниже 1% возникновение коррозионной эрозии не ожидается [2].

Целесообразность химического ингибирования определяется экономическим расчетом, когда выбор материала не может обеспечить надежность эксплуатации оборудования. Применение химического ингибирования скважин будет осуществляться в случаях, когда материал оборудования будет подвергаться воздействию агрессивной среды в условиях роста обводненности, процессах интенсификации добычи методом кислотной обработки. При выборе материала основываются на критериях, взятых из литературных источников, а также на фактическом опыте эксплуатации оборудования и трубопроводов в рамках опытно-

промышленной эксплуатации (ОПЭ) месторождения, аналогичных сооружений, и руководствуются следующими основными принципами: кислые компоненты H_2S и CO_2 присутствуют в рабочих средах в большей части технологической линии; выбор материала должен осуществляться в соответствии с требованиями NACE MR0175-97; выбор материалов основывается на вышеуказанных критериях с максимальным использованием углеродистых сталей, где это представляется возможным [3].

При определении условий эксплуатации используются три категории службы: условия службы в сернистой среде. Жидкость, содержащая высокий уровень H_2S , возможно CO_2 и водную фазу. Это эквивалентно условиям сернистой службы, определенным в NACE MR0175-97; служба в условиях сухого H_2S . Жидкость может содержать высокий уровень H_2S , водная фаза отсутствует; служба в несернистых условиях. Жидкость содержит ничтожный уровень H_2S , возможно присутствие CO_2 и водной фазы.

Для материалов, эксплуатирующихся в сернистой среде, неременным условием является соответствие требованиям NACE MR0175-97. Максимальная рабочая и минимальная расчетная температуры используются для дальнейшего определения выбора конструкционных материалов. В качестве минимальной расчетной температуры принимается температура $-46^{\circ}C$, за исключением, когда условия продувки могут обусловить дальнейшее понижение этой минимальной температуры. Выбор материалов производится по следующим принципам: низкотемпературная углеродистая сталь (НТУС) - при работе до $-46^{\circ}C$; аустенитная нержавеющая сталь, типы 316L/304L - для более низких температур и более жестких коррозионных условий, если только по условиям коррозии не потребуются более высоколегированные стали.

Коррозионностойкие материалы для влажного высокосернистого газа должны иметь более высокое содержание никеля, чем материалы для влажного газа, не содержащего сероводорода, поскольку аустенитная нержавеющая сталь 316L и нержавеющие стали, выплавленные дуплекс-процессом, непригодны для работы с высокосернистым газом. Рекомендуется проведение ряда испытаний в среде, имитирующей среду месторождения Карачаганак, для оценки сопротивляемости сульфидному растрескиванию под напряжением выбранной углеродистой стали. Одним из обоснований выбора химического ингибирования агрессивности рабочих сред установок подготовки и переработки является максимальное использование углеродистой стали. В этом случае применяемый ингибитор не должен оказать влияние в какой-либо технологический процесс, предпринимаемый для добычи нефти и газа. Для любого выбранного ингибитора должен быть найден компромисс между его

возможностью защищать от коррозии и любым его возможным вмешательством в операции процесса. Применение углеродистой стали сильно зависит от использования эффективных коррозионных ингибиторов. Коррозионный ингибитор с эффективностью 95% и выше усилит сопротивляемость этих сортов стали коррозии, делая их более надежной альтернативой по сравнению с коррозионностойкими сплавами. Отделом коррозии и материалов компании «AGIP KCO» и Британской научно-исследовательской и технической лабораторией «British Gas» были проведены отборочные испытания ингибиторов коррозии и парафиновых ингибиторов, предоставленных известными фирмами-изготовителями. Программа исследований включала в себя испытания на растворимость, совместимость, проведение антикоррозионной защиты при условиях, имитирующих промысловые.

Результаты опытно-промышленных испытаний ингибиторов. Согласно программе мониторинга коррозии в 2019 году проводились полевые испытания ингибитора коррозии марки EC1316A фирмы «Halko-Exxon» на объектах УКПГ-3. Сравнительный анализ проводился с ингибитором, применяемым в настоящее время. Ингибиторы подавались на разные технологические линии и совместно. Предварительный анализ результатов замеров скорости коррозии прибором СК-3 показывает понижение скорости коррозии почти в 2 раза для исследуемого ингибитора на объектах сепарации I ступени и некоторое увеличение - на объектах II ступени сепарации. Замеры скоростей коррозии и питтинг образования прибором Корратером RCS 9000 показывают сходимость результатов для сравниваемых ингибиторов.

В ходе разработки месторождения могут возникать осложнения, связанные с отложениями неорганических солей. Отложения неорганических солей в нефтепромысловом оборудовании обусловлены рассолами, т.е. возникающими в пластовых условиях перенасыщенными растворами труднорастворимых солей, выпадающих в осадок при соответствующем изменении термобарических условий и гидрохимической обстановки. В составе солевых отложений могут быть, в различных соотношениях, сульфаты и карбонаты кальция и магния. Главные причины коррозии оборудования добывающих скважин такие: значительная минерализация пластовой воды, добываемой попутно с нефтью: от 140 до 230 г/л; механические примеси (преимущественно в виде песчинок); высокая температура добываемой смеси флюидов около 105°C. Коррозия на внутренней поверхности труб носит локальный характер. Скорость коррозии, при отсутствии защитных мероприятий, достигает до 5 мм/год [3].

Примеров нарушения герметичности обсадных колонн в зацементированных зонах существенно меньше, чем в не зацементированных зонах, т.е. цементное кольцо хорошо

предохраняет металл от коррозионного разрушения. Поэтому рекомендуется с самого начала строительства скважин поднимать уровень цементного раствора до устья и качественно выполнять цементаж. Внутреннюю поверхность подъемных труб и линий нефтяных скважин защищают противокоррозионные покрытия, которые противостоят агрессивным средам с температурой 50—80 °С. В некоторых случаях, при отсутствии труб с внутренней изоляцией, защита обеспечивается ингибиторами коррозии. С помощью передвижных агрегатов периодически подают ингибитор в нефтяные скважины (в кольцевое пространство между обсадной колонной и подъемной трубой). Для этого между обсадной колонной и трубой (у башмака) предусмотрено пакерующее устройство (манжета) с небольшим (3-7 мм) отверстием для выхода ингибитора. Поданный в скважину объем ингибитора представляет собой запас на 10-15 дней.

Процесс ингибирования осуществляется двумя способами: постоянным поступлением ингибитора в поток добываемой жидкости; периодической (с интервалом в 3-6 месяцев) поставкой ингибитора в призабойную зону скважин.

Проанализируем проблему коррозии в испарительной емкости 6-565-VA-01 и трубопроводе из углеродистой стали перед колонной. На данном этапе борьбы с коррозией рекомендуется использовать новый современный ингибитор EC1538A Clean N Cor с целью снижения скорости коррозии в испарительной емкости и нисходящем трубопроводе из углеродистой стали. Настоящую процедуру рекомендуется применять к работам, имеющим отношение к использованию химиката EC1538A в системе очистки технической воды на КПК. Данный ингибитор коррозии проходит лабораторные и опытно-промышленные испытания. Система закачки, применяемая в настоящее время для ввода ингибитора образования отложений (EC 6359A). Используется насос с пневматическим приводом Checkpoint № 4788 серии 1250, расположенный на участке 6-562 внутри здания ZP02. Согласно бюллетеню продукции EC1538A является многофункциональным ингибитором коррозии с наличием растворителя сульфида железа. Основания для выбора данного химиката: обеспечивает защиту сосудов и трубопроводов из углеродистой стали с помощью защитной пленки ингибитора; снижает уровень микробиологической коррозии (МБК) путем сокращения количества твердых частиц, способствующих возникновению коррозии под твердыми отложениями; удаляет из трубопроводов нефтесодержащие твердые частицы и шлам; растворяет отложения сульфида железа. Рекомендуется начинать закачку химиката с малой дозировкой во избежание быстрой очистки имеющихся отложений, которая потенциально может привести к необходимости частой замены патронных фильтров или обратной промывке

песчаного фильтра. Окончательная дозировка, которая определит стоимость очистки, будет установлена по результатам испытаний. В связи с увеличением уровня коррозии на установке было предложено производить закачку ингибитора коррозии EC1538A в испарительную емкость 6-562 VA-01 с целью обеспечения антикоррозийной защиты трубопроводов из углеродистой стали. В связи с планируемой заменой ингибитора образования отложений на ингибитор коррозии одним из способов уменьшения предотвращения образования отложений карбоната кальция является обработка жидкости. Исходя из этого, необходимо поддерживать уровень Ph ниже 6,5 в потоке, поступающем в испарительную емкость. Это будет достигаться путем добавления немного большего количества серной кислоты, чем необходимо, для нейтрализации отработанного щелочного раствора на участке 550. Аналогично необходимо, чтобы уровень Ph жидкости, поступающей в установку подготовки воды, не падал ниже 5,5 (увеличенная доза серной кислоты из установки нейтрализации) на первом этапе испытания. Несмотря на то, что трубы от участка 550 до входа в испарительную емкость выполнены из коррозионностойкого сплава, и испарительная емкость недавно была покрыта напылением металла (коррозионностойкий сплав), существует вероятность отрицательного воздействия на показатели ингибитора коррозии. Влияние уровня Ph на ингибитор коррозии будет отслеживаться на протяжении всего периода испытания. Принимая во внимание, что ингибитор Clean N Cor обладает свойствами биоцида, необходимо отслеживать микробиологическую активность в процессе подготовки воды при испытании для того, чтобы оценить влияние и потребность в химикате в будущем. Концентрация ингибитора коррозии, необходимая для защиты труб и сосудов из углеродистой стали на установке подготовки воды, предположительно, не должна превышать 55 ppm. В настоящее время ингибитор коррозии закачивается на выходе отпарной колонны в буферную емкость 6-562-VA-02A/B с дозировкой 55 ppm. Новую схему очистки необходимо вводить постепенно. Рекомендуется начать закачку химиката в испарительную емкость с дозировкой 10 ppm и постепенно ее увеличивать (каждую неделю), пока не будет достигнута оптимальная дозировка. Параллельно необходимо уменьшать дозировку на выходе отпарной колонны в таком же соотношении, в каком увеличивается дозировка на входе в установку. Общая концентрация ингибитора коррозии в системе должна быть в пределах 55 ppm. Коррозийность среды необходимо отслеживать с помощью узла обвода потока «Cosasco», который будет установлен на выходе испарительной емкости и с помощью стационарного устройства мониторинга коррозии в режиме реального времени, которое уже установлено на выходе буферной емкости [3].

Таблица 1. Схема закачки

Химреагент	EC1538A
Начальный уровень дозировки в диапазоне (ppm)	10 ppm
Ожидаемый уровень дозировки (ppm vol)	Будет определено согласно данным по уровню коррозии, в пределах 35 и 55 ppm
Объем закачки за единицу времени	Минимум 0,2 л/ч (10 ppm) – максимум 3,5 л/ч (175 ppm)
Дозирующий насос	Насос с пневматическим приводом Checkpoint
Место закачки	Существующая точка ввода на входе в испарительную емкость. С системы утилизации сточных вод высокой минерализации в линию 6-550-WWW-050-3-A21 перед RG-6315

Таблица 2. Дозировка

День	Объем закачки химреагента, ppm (в буферную емкость ppmv)	Химикат, литр/день (при скорости потока 480 м3 воды/день)
1	10(45)	4.8
7	20(35)	9.8
14	30(25)	14.4
21	40(15)	19.2
28	50(5)	24

После внутренней инспекции магистрального трубопровода обратной закачки газа 40-1700-RG-012-0800-C110020 проведенной в 2019 году, три монтажных стыка на месторождении были проинспектированы в сентябре 2020 года. В каждом случае инспекция выявила значительное ухудшение термоусадочного покрытия стыков и сильную внешнюю точечную коррозию внешних стен труб. В период с 16 по 22 сентября 2020 года корродированные секции труб были заменены, защитное покрытие корродированных участков также заменено. Причиной выхода из строя трех монтажных стыков трубопровода послужила ненадлежащая подготовка поверхности (не очищена до класса 2,5) и некачественное нанесение термоусадочного покрытия стыков во время строительства. Существует также вероятность физического повреждения термоусадочного покрытия стыков. Катодная защита, защищающая стыки под покрытиями от активной коррозии, стала неэффективной.

На основании проведенных исследований рекомендуется: 1) на трубопроводах обратной закачки газа провести следующие полные измерения: измерение потенциалов на близком интервале (CIPS), измерение градиента потенциала постоянного тока (DCVG) и измерение значений параметров катодной защиты. 2) Составить программу по вскрытию стыков для трубопровода 40-1700-RG-012-0800-C11 и всех других линии, которые были построены в одно время одним подрядчиком. Есть подозрения, что у всех стыков существуют такие же проблемы с коррозией. Вскрытия должны проводиться в контролируемом количестве каждый год, определяя приоритеты на основе диагностики состояния трубопроводов и

результатов DCVG/CIPS. Необходимо провести оценку риска вскрытия до начала работ. 3) На основе результатов измерений, пересмотреть интервалы проведения инспекции CIPS/DCV. 4) Обеспечить строгое соблюдение процедур по контролю и гарантии качества во время подготовки поверхности трубопровода, нанесения защитного покрытия и обратной засыпки.

В заключение следует отметить, что в данной статье на основе использования практического опыта и накопленного экспериментального материала произведен анализ эффективных методов противокоррозионной защиты нефтегазового оборудования Карачаганакского нефтегазоконденсатного месторождения. Выводы сформулированы по результатам исследования и практического применения используемых методов борьбы с коррозией нефтегазового оборудования.

Литература

1. Козлов, В.А. Основы антикоррозионной защиты металлов: учебное пособие /В.А. Козлов, М.О. Месник; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2014. – 177с.
2. Ингибитор кислотной коррозии Солинг: [Электронный ресурс]//сайт компании «Полиэкс». Пермь, 2013 URL: <http://www.polyex.perm.ru/soling>
3. Ингибитор коррозии PROD™ CI-300. [Электронный ресурс]//сайт компании «Специальная Нефтепромысловая Химия». Санкт-Петербург, 2013 URL: <http://www.oilspecchem.com/files/production/1348153421.7.PROD%20CI-00.pdf>.