

УДК 661:543-4

А. Е. Лестев, Е. А. Курамшина, П. А. Богомолов,
Я. В. Ившин, Ж. В. Межевич

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ РАСКИСЛЕНИЯ НА СКОРОСТЬ КОРРОЗИИ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В КИСЛОТНЫХ СОСТАВАХ ДЛЯ ОБРАБОТКИ СКВАЖИН

Ключевые слова: кислотные составы, ингибированная соляная кислота, скорость коррозии стали, определение скорости коррозии, степень раскисления стали, сталь Ст3, нефтедобыча, входной контроль..

В статье рассмотрено влияние степени раскисления углеродистой стали марки Ст3 на противокоррозионные свойства в среде кислотных составов для обработки призабойной зоны скважин в нефтедобыче. Составы на основе соляной кислоты находят широкое применение в процессах повышения нефтеотдачи пластов, растворении и очистке от солеотложений. В связи с высокими коррозионными свойствами соляной кислоты необходимо применение ингибиторных добавок. Ингибированные кислотные составы проверяются в лабораториях входного контроля по показателю «скорость коррозии стали Ст3». Однако в связи с отсутствием уточнения о степени раскисления стали марки Ст3 лаборатории зачастую используют различные образцы стали, на которых получаются разные результаты. Актуальность исследования обусловлена необходимостью выработки единых подходов по оценке скорости коррозии стали в составах на основе соляной кислоты. Кроме того, важным аспектом является подбор конструкционных материалов, исходя из их антикоррозионных свойств. В результате экспериментов был проведен анализ результатов по показателю «скорость коррозии» для образцов стали марки Ст3 со спокойной (сп) и кипящей (кп) степенью раскисления. Испытания были проведены в двух лабораториях, в статье приведены нормативы контроля погрешности. В результате испытаний показано влияние степени раскисления стали на определение скорости коррозии кислотных составов. Закономерность сохраняется при проведении испытаний при разных температурах, в разных лабораториях, разными испытателями и при использовании разных кислотных составов. Даны практические рекомендации для производителей химреагентов и их потребителей – нефтяных компаний.

А. Е. Lestev, E. A. Kuramsina, P. A. Bogomolov,
Ya. V. Ivshin, Zh. V. Mezhevich

INFLUENCE OF DEOXIDATION DEGREE ON CORROSION RATE OF CARBON STEEL IN WELL TREATMENT ACIDIC COMPOSITIONS

Key words: acid compositions, inhibited hydrochloric acid, corrosion rate of steel, determination of corrosion rate, deoxidation degree of steel, steel St3, oil production, incoming inspection.

The article discusses the deoxidation degree effect of carbon steel grade St3 on anti-corrosion properties in the environment of acid compositions for the well bottomhole zone treatment in oil production. Hydrochloric acid compositions are widely used in the processes of enhanced oil recovery, dissolution, and cleaning from scale deposits. Due to the high corrosive properties of hydrochloric acid, it is necessary to use inhibitor additives. Inhibited acid compositions are tested in the incoming control laboratories for the indicator "corrosion rate of steel St3". However, due to the lack of clarification on the deoxidation degree of steel grade St3, laboratories often use different samples of steel, on which different results are obtained. The relevance of the study is due to the need to develop common approaches to assessing the corrosion rate of steel in hydrochloric acid compositions. In addition, an important aspect is the selection of construction materials based on their anti-corrosion properties. As a result of the experiments, the analysis of the difference in the results in terms of the "corrosion rate" indicator for the samples of steel grade St3 with a quiet (qt) and boiling (bl) degree of deoxidation was carried out. The tests were carried out in two laboratories (the article contains the error control standards). As a result of tests, the influence of deoxidation degree of the steel on the determination of the corrosion rate in acidic compositions was shown. The pattern persists when testing at different temperatures, in different laboratories, by different testers and when using different acid compositions. Practical recommendations are given for manufacturers of chemicals and their consumers, oil companies.

Введение

Кислотная обработка нефтяных и газовых скважин соляной кислотой в нефтяной промышленности проводятся для восстановления или повышения фильтрационных характеристик призабойной зоны пласта (ПЗП) [1]. При взаимодействии с соляной кислотой определенная часть скелета пласта вступает в реакцию и растворяется, тем самым повышая проницаемость ПЗП. Однако, использование соляной кислоты влечет за собой коррозионные разрушения нефтепромыслового оборудования [2, с. 20].

Поэтому, соляную кислоту (HCl) в чистом виде на современном этапе нефтедобычи практически не используют. В соответствии с требованиями, установленными нефтяными компаниями, скорость коррозии Ст3 в кислотах и кислотных составах должна быть: при 20 °С - не более 0,2 г/(м²×ч), при 60 - 80 °С - не более 10 г/м²×ч, при 80-100 °С - не более 15 г/м²×ч [3, с. 26]. Для достижения таких показателей скорости коррозии в кислоту вводятся добавки, обладающие противокоррозионными свойствами. Кроме того, в кислотные составы для достижения различных технологических свойств вводятся и другие добавки. Например, вязкоупругая

самоотклоняющаяся кислотная система состоит из поверхностно-активного загустителя, концентрированной кислоты, очищающей добавки, стабилизатора ионов железа, ингибитора коррозии, разрушающего гель агента и других компонентов. Добавление промышленных ингибиторов кислотной коррозии (например, производства АО «Полиэкс» или ООО «НИКА-ПЕТРОТЭК») позволяет снизить скорость коррозии стали в 16-18% растворе соляной кислоты при 90 °С до показателя менее 3 г/м²·ч. Химические составы ингибиторов производители, как правило, не раскрывают, т.к. это является коммерческой тайной.

Однако в стандартах нефтяных компаний не уточняется степень раскисления стали марки Ст3, что приводит к тому, что производители кислотных составов и лаборатории, осуществляющие входной контроль химреагентов, могут использовать разные образцы стали с разной степенью раскисления. Между тем степень раскисления серьезно влияет на скорость коррозии стали в среде кислотных составов, что будет продемонстрировано в настоящем исследовании.

Раскислением стали называется процесс удаления из расплава стали кислорода, ухудшающего механические свойства стали, при помощи добавок элементов-раскислителей, например марганца, кремния и алюминия, и создания условия как можно более полного удаления из стали продуктов раскисления [6].

Целью работы является проведение исследований по выявлению влияния степени раскисления стали на получаемые результаты по показателю «скорость коррозии».

Методика исследования

В данной работе проведено сравнение сталей с разной степенью раскисления.

Объекты исследования:

- образцы стали Ст3сп (степень раскисления – спокойная);
- образцы стали Ст3кп (степень раскисления – кипящая);
- кислота соляная ингибированная для нефтяной и газовой промышленности, партии 1, 2 (кислотный состав 1 партии, кислотный состав 2 партии). Массовая доля хлористого водорода по результатам лабораторных исследований составляет 29 %.

Металлические образцы брали в состоянии поставки из разных партий. Для исключения влияния некондиционной продукции на результаты испытаний, образцы сопровождалась паспортом качества на соответствие требованиям ГОСТ 380-2005. Данные марки стали характеризуются наличием примесей различных химических элементов. Так Ст3кп содержит (масс. %): 0,14-0,22 % углерода, 0,30-0,60 % марганца, не более 0,05 % кремния. Ст3сп содержит 0,14-0,22 % углерода, 0,40-0,65 % марганца и 0,15-0,30 % кремния [4].

Из сравнения этих данных следует, что основное различие по химическому составу примесей в

исследуемых образцах заключается в содержании кремния.

Испытания сталей на коррозионную стойкость проводили в соответствии с ГОСТ Р 9.905 гравиметрическим методом [5]. Соотношение площади поверхности образцов к объему реагента составляло 1:10 (на 1 см² площади образцов 10 см³ реагента). Три подготовленных образца закрепляли в вертикальном положении и помещали в испытательные ячейки, заполненные кислотой. Ячейки устанавливали в суховоздушные термостаты при двух температурах: 20 °С и 90 °С. Продолжительность испытаний – 6 часов без перемешивания.

Для определения потери массы образцов их поверхность очищали – рыхлые продукты коррозии удаляли карандашной резинкой и выдерживали 1 час в эксикаторе. Образцы взвешивали на аналитических весах марки ВЛ-220М производства Госметр с погрешностью не более 0,0002 г.

Для поддержания температуры использовали термостат суховоздушный «Биотест» и баню термостатирующую LOIP LB-216. Для определения площади поверхности стального образца его измеряли с помощью штангенциркулей ШЦЦ-I-200-0,01 и ШЦЦ-I-125-0,01.

Расчет результатов измерений

Скорость равномерной коррозии K (г/(м²·час)) вычисляли по формуле:

$$K = \frac{m_0 - m_1}{S \cdot \tau}$$

где m_0 , m_1 – масса образца до и после испытания соответственно, г;

S – площадь поверхности образца, м²;

τ – время экспозиции, час.

Для чистоты эксперимента испытания проводили в двух организациях: лаборатории кафедры технологии электрохимических производств (ТЭП) КНИТУ и испытательной лаборатории «НефтеГазЭксперт». Проведение сравнительных испытаний в двух независимых лабораториях также было обусловлено необходимостью исключения ошибок, вызванных непосредственными испытателями или условиями определенной лаборатории. Оценка соответствия или проверка квалификации лаборатории не являлась целью исследования, в этой связи программы для межлабораторных сравнительных испытаний (МСИ) не применялись.

Нормативы контроля погрешности испытаний по ТУ производителя составляют:

- для показателя «скорость растворения стали Ст3 при 20 °С» $r = 0,04$ г/(м²·ч), $R = 0,08$ г/(м²·ч);

- для показателя «скорость растворения стали Ст3 при 90 °С» $r = 0,4$ г/(м²·ч), $R = 0,8$ г/(м²·ч);

где r – предел повторяемости (норматив контроля сходимости);

R – предел воспроизводимости (норматив контроля воспроизводимости).

Значения приведены для результатов при доверительной вероятности $P=0,95$, хотя в стандарте

ПАО «НК «Роснефть» указано, что для большинства коррозионных исследований достаточно доверительная вероятность равная 0,90 или даже 0,80 [3].

Экспериментальная часть

В таблице 1 представлены результаты испытаний по определению скорости коррозии кислотного состава 1 партии при 20 °С в двух лабораториях.

Таблица 1 - Результаты испытаний по определению скорости коррозии стали Ст3 в среде кислоты соляной ингибированной для нефтяной и газовой промышленности партии 1

Скорость растворения стали Ст3	Норма показателя, не более	Результат анализа					Нормативы контроля погрешности по ТУ	
		X ₁	X ₂	X ₃	X _{ср.}	$ X_{\max} - X_{\min} $	R, г/(м ² ×ч)	r, г/(м ² ×ч)
при 20 °С, г/(м ² ×ч) лаборатория кафедры ТЭП КНИТУ	0,20	Сталь Ст3 кп					0,08	0,04
при 20 °С, г/(м ² ×ч) ИЛ «НефтеГазЭксперт»		0,1926	0,1839	0,1947	0,19	0,01		
при 20 °С, г/(м ² ×ч) лаборатория кафедры ТЭП КНИТУ	0,20	Сталь Ст3 сп					0,08	0,04
при 20 °С, г/(м ² ×ч) ИЛ «НефтеГазЭксперт»		2,13	2,17	2,15	2,15	0,04		

В таблице 2 представлены результаты испытаний по определению скорости коррозии кислотного состава 2 партии при 20 °С и при 90 °С в двух лабораториях. В этом случае лаборатория кафедры ТЭП проводила испытания на образцах стали Ст3 кп, а лаборатория «НефтеГазЭксперт» только на образцах стали Ст3 сп.

В ходе испытаний было выявлено, что наблюдается различие поведения пластин стали Ст3 с разной степенью раскисления в одном и том же образце кислоты. Так, для образца кислоты 1, результат по показателю «Скорость растворения стали Ст3 при 20 °С», полученный в лаборатории кафедры ТЭП КНИТУ (табл.1) на пластинах стали Ст3 сп составляет 2,15 г/(м²×ч), что превышает норму, заложенную в ТУ, в то же время результат для этого же образца кислоты 1, полученный на пластинах стали Ст3 кп составляет 0,19 г/(м²×ч), что находится в пределах нормы.

Таблица 2 - Результаты испытаний по определению скорости коррозии стали Ст3 в среде кислоты соляной ингибированной для нефтяной и газовой промышленности партии 2

Скорость растворения стали Ст3	Норма показателя, не более	Результат анализа					Нормативы контроля погрешности по ТУ	
		X ₁	X ₂	X ₃	X _{ср.}	$r = X_{\max} - X_{\min} $	R, г/(м ² ×ч)	r, г/(м ² ×ч)
при 20 °С, г/(м ² ×ч) лаборатория кафедры ТЭП КНИТУ	0,20	Сталь Ст3 кп					0,08	0,04
при 20 °С, г/(м ² ×ч) ИЛ «НефтеГазЭксперт»		0,1335	0,1332	0,1248	0,13	0,01		
при 90 °С, г/(м ² ×ч) лаборатория кафедры ТЭП КНИТУ	2,5	Сталь Ст3 кп					0,8	0,4
при 90 °С, г/(м ² ×ч) ИЛ «НефтеГазЭксперт»		1,300	1,8107	1,4124	1,5	0,51		

При определении этого же показателя в Испытательной лаборатории «НефтеГазЭксперт» (табл. 1) наблюдается аналогичная закономерность.

Так, на пластинах стали Ст3 кп был получен результат $0,14 \text{ г}/(\text{м}^2 \times \text{ч})$, что находится в пределах нормы по ТУ. Результат, полученный на пластинах стали Ст3 сп превышает предельно допустимую норму, заложенную в ТУ, приблизительно в 6 раз и составляет $1,26 \text{ г}/(\text{м}^2 \times \text{ч})$.

При проведении испытаний по показателю «Скорость растворения стали Ст3 при 90°C » тенденция влияния степени раскисления стали на получаемое значение сохраняется. Так, значение, полученное в лаборатории кафедры ТЭП КНИТУ (табл. 2) на пластинах стали Ст3 кп составляет $1,5 \text{ г}/(\text{м}^2 \times \text{ч})$, что находится в пределах нормы ТУ ($2,5 \text{ г}/(\text{м}^2 \times \text{ч})$) в то время как значение, полученное испытателем ИЛ «НефтеГазЭксперт» (табл. 2) превышает норму почти в 3 раза и составляет $7,0 \text{ г}/(\text{м}^2 \times \text{ч})$.

Разница в результатах испытаний по показателю «Скорость растворения стали Ст3 при 20°C », полученных ИЛ «НефтеГазЭксперт» на пластинах Ст3 сп – $1,26 \text{ г}/(\text{м}^2 \times \text{ч})$ для образца кислоты 1 и $0,48 \text{ г}/(\text{м}^2 \times \text{ч})$ для образца 2, вероятно связан с различиями в составе кислот. Так, образец 1 имеет светло-коричневый цвет, а образец 2 светло-желтого цвета.

Превышение допустимых расхождений r , полученных ИЛ «НефтеГазЭксперт» на пластинах Ст3 сп на разных образцах и при разной температуре проведения испытаний может объясняться тем, что при применении стали со спокойной степенью раскисления наблюдается завышение ожидаемого результата, что также может оказывать влияние на сходимость результатов.

Наблюдается сопоставимость данных для образца 1 и образца 2, полученных в лаборатории кафедры ТЭП КНИТУ на пластинах стали Ст 3 кп, по показателю «Скорость растворения стали Ст3 при 20°C » (результат составил $0,19 \text{ г}/(\text{м}^2 \times \text{ч})$ и $0,13 \text{ г}/(\text{м}^2 \times \text{ч})$ соответственно, что не превышает пределов воспроизводимости R ($0,19 - 0,13 = 0,06 < R = 0,08$).

Наблюдается воспроизводимость результатов, полученных в лаборатории кафедры ТЭП КНИТУ и ИЛ «НефтеГазЭксперт» по показателю «Скорость растворения стали Ст3 при 20°C » на пластинах одинаковой степени раскисления стали Ст3 кп. Так для образца 1 результат, полученный в лаборатории кафедры ТЭП КНИТУ, составил $0,19 \text{ г}/(\text{м}^2 \times \text{ч})$. Результат, полученный ИЛ «НефтеГазЭксперт», составил $0,14 \text{ г}/(\text{м}^2 \times \text{ч})$. Полученные результаты не превышают пределов воспроизводимости R ($0,19 - 0,14 = 0,05 < R = 0,08$).

Несмотря на полученное в лаборатории кафедры ТЭП КНИТУ количественное значение при определении показателя «Скорость растворения стали Ст3 при 90°C », находящееся в пределах

нормы, заложенной в ТУ производителя и стандарте НК Роснефть [3], признать результат достоверным не представляется возможным ввиду превышения допустимого расхождения r при определении показателя: $0,51 (|X_{\max} - X_{\min}|) > r = 0,4$ у первого испытателя на пластинах из Ст3 кп.

Аналогично, у результатов, полученных в ИЛ «НефтеГазЭксперт», имеет место превышение допустимого расхождения r на пластинах из Ст3 сп: $0,83 (|X_{\max} - X_{\min}|) > r = 0,4$.

Выводы

Таким образом, в результате проведенных исследований в среде ингибированной соляной кислоты, наблюдается разница в скорости коррозии стали Ст3, обусловленная степенью раскисления стали.

Образцы из стали марки Ст3кп (степень раскисления стали – кипящая) демонстрируют лучшую устойчивость к коррозии в кислотном составе, нежели образцы из стали марки Ст3сп (степень раскисления стали – спокойная). Поэтому использование стали Ст3сп для определения скорости коррозии кислотных составов может привести к получению недостоверных результатов.

Нефтяным компаниям, лабораториям входного контроля и производителям химреагентов при проведении испытаний по показателю «скорость коррозии стали Ст3» рекомендуется использовать образцы, изготовленные из стали Ст3кп. Кроме того, важно учитывать степень раскисления стали труб и оборудования, использующихся на месторождениях.

Литература

1. Г.З. Ибрагимов, К.С. Фазлутдинов, Н.И. Хисамутдинов, *Применение химических реагентов для интенсификации добычи нефти*. Справочник. М, Недра, 1991. С. 22-32.
2. О.В. Угрюмов, Я.В. Ившин. *Азотфосфорсодержащие ингибиторы коррозии нефтепромыслового оборудования*. Казань, Казан. гос. ун-т, 2009. 213 с.
3. Положение компании ПАО «НК «Роснефть» № П1-01.05 Р-0339 «Применение химических реагентов на объектах добычи углеводородного сырья компании»
4. ГОСТ 380-2005 Сталь углеродистая обыкновенного качества. Марки.
5. ГОСТ Р 9.905-2007 Единая система защиты от коррозии и старения. Методы коррозионных испытаний. Общие требования.
6. *Основы материаловедения (металлообработка) : учебник для студ. учреждений сред. проф. образования / В.Н. Заплатин, Ю.И. Сапожников, А.В. Дубов и др.; под ред. В.Н. Заплатина. – М.: Издательский центр «Академия», 2017. – 272 с.*

© А. Е. Лестев, к.и.н., ст. препод. кафедры ТЭП КНИТУ, lestev@gcssnph.ru; Е. А. Курамшина, к.х.н., менеджер научно-технических проектов ООО «АЕЛ Эксперт»; П. А. Богомолов, аспирант кафедры ТЭП КНИТУ; Я. В. Ившин, д.х.н., профессор кафедры ТЭП КНИТУ; Ж. В. Межевич, к.х.н., доцент кафедры ТЭП КНИТУ.

© A. E. Lestev, Senior Lecturer of the Department of Electrochemical Production Technology, Kazan National Research Technological University (KNRTU), Ph.D. lestev@gcssnph.ru; E. A. Kuramsina, Manager of scientific and technical projects, AEL Expert LLC, Ph.D.; P. A. Bogomolov, postgraduate student of the Department of the Department of Electrochemical Production Technology, KNRTU; Ya. V. Ivshin, Professor of the Department of Electrochemical Production Technology, KNRTU, Doctor of Chemical Sciences; Zh. V. Mezhevich, Associate Professor of the Department of Electrochemical Production Technology, KNRTU, Ph.D.