

ГЛАВА V

ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПРЕДУПРЕЖДЕНИЯ И БОРЬБЫ С СЕРОВОДОРОДНОЙ АГРЕССИЕЙ

Проблема борьбы с сероводородной агрессией при строительстве и ремонте скважин с высоким содержанием в продуктивных пластах сероводорода, часто совместно с диоксидом углерода, по-прежнему актуальна для мировой нефтегазовой промышленности.

Сероводородная коррозия способствует созданию аварийных ситуаций, повышению эксплуатационных расходов и затрат на ремонт, приводит к потерям продукции, загрязнению окружающей среды, резкому сокращению сроков службы оборудования и коммуникаций.

Появление сероводорода в буровом растворе в свободном состоянии может вызвать серьезные нарушения в процессе бурения, включая отравление обслуживающего персонала, взрывы и пожары, коррозию бурильного инструмента, аварии в скважине [69]. При попадании сероводорода в буровой раствор на водной основе происходит снижение рН до 5-6, что ведет к резкому изменению его свойств (коагуляция, деструкция химических реагентов и т.д.). Сероводород при растворении в воде диссоциирует, образуя слабую кислоту. Лабораторные и промысловые испытания показали, что при пропускании сероводорода через буровые растворы, стабилизированные УЩР, КМЦ, гипаном, крахмалом, значительно повышаются условная вязкость и статическое напряжение сдвига, а рН снижается. При $\text{pH} < 7$ буровые растворы находятся в пастообразном состоянии, что может привести к образованию сальников и прихвату бурильного инструмента. Влия-

ние сероводорода на свойства растворов на нефтяной основе менее значительно, чем на водной, но также отрицательно [70].

Сероводород вызывает разрушение оборудования в результате электрохимической, общей коррозии и водородного охрупчивания. Главная опасность сероводородсодержащих сред заключается в сопутствующем общей коррозии усилении наводороживания стали, приводящем к охрупчиванию металла и коррозионному растрескиванию оборудования. Сталь теряет пластичность при содержании водорода 7- 12 см³ на 100 г металла. Сульфидное растрескивание опасно тем, что визуально оно не обнаруживается, а разрушение происходит чаще всего неожиданно.

При высоких давлениях сероводород переходит в жидкость. Как показано в работе [71], состояние сероводорода при температурах до 487°С и давлениях до 60 МПа хорошо описывается уравнением Радлиха-Кванга:

$$Z = v/(v - \epsilon) - a/RT^{1,5} \cdot (v + \epsilon), \quad (5.1)$$

где $\epsilon = 29,00$, $a = 8,833 \cdot 10^7$ (критическое давление для сероводорода $P_c = 909 \cdot 10^4$ Па, критическая температура $T_c = 100,5^\circ\text{C}$).

Это уравнение позволяет для любых температур и давлений в указанных пределах определить состояние сероводорода (газ, жидкость, начало перехода в газообразное состояние).

Чрезвычайно высокая агрессивность сероводорода предъявляет высокие требования к разработке мероприятий (комплексных) по борьбе с сероводородной агрессией.

§ 1. НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ СЕРОВОДОРОДА В БУРОВЫХ РАСТВОРАХ И ЖИДКОСТЯХ ГЛУШЕНИЯ

Многообразие разработанных реагентов - нейтрализаторов сероводорода как у нас в стране, так и за рубежом свидетельствует, с одной стороны, о значительной потребности практики бурения в хороших реагентах, а с другой стороны- о недостаточном

соответствии существующих реагентов требованиям к ним [73-77].

В табл. 44 представлены требования к идеальному поглотителю сероводорода, составленные фирмой «Магкобар» [77], и степень соответствия им наиболее известных нейтрализаторов в отечественной и зарубежной практике бурения. Оценка степени соответствия этим требованиям условная и является сравнительной.

Таблица 44

№ № п/п	Требования	Реагенты					
		Ironite Sponge	ЖС-7	Тех- ниче- ский MnO ₂	Кар- бо- наты цин- ка	Утя- жели- тели на ос- нове оксида железа	Орга- ниче- ские (Т-66)
1.	Реакция должна быть полной, быстрой и прогнозируемой. Продукты реакции должны в любых условиях оставаться инертными в буровом растворе	> 80	> 80	20-80	> 80	20-80	< 20
2	Поглощение должно происходить в любом физическом или химическом окружении (широкий диапазон рН, температура, давление, конкурентные реакции и т.д.)	< 20 (рН<7)	< 20 (рН<7)	20-80	> 80	< 20 (рН<7)	< 20 (рН<5)

Продолжение табл. 44

№ № п/п	Требования	Реагенты					
		Ironite Sponge	ЖС-7	Тех- ниче- ский MnO ₂	Кар- бо- наты цин- ка	Утя- жели- тели на ос- нове оксида железа	Орга- ниче- ские (Т-66)
3.	Реологические свойства бурового раствора, фильтрация и качество глинистой корки не должны ухудшаться даже при высокой температуре при поддержке избытка поглотителя в буровом растворе	> 80	20-80	< 20	20-80	> 80	20-80
4.	Действительное количество реагирующего поглотителя в буровом растворе следует быстро и легко измерять на буровой	> 80	< 20	< 20	< 20	> 80 (магнетит)	< 20
5.	Поглотитель и продукты его реакции не должны вызывать коррозию металла	> 80	> 80	н	> 80	> 80	> 80
6.	Поглотитель должен обеспечивать безопасность бурения в зонах с сероводородом	20-80	20-80	20-80	20-80	20-80	< 20

Продолжение табл. 44

№ № п/п	Требования	Реагенты					
		Ironite Sponge	ЖС-7	Тех- ниче- ский MnO ₂	Кар- бо- наты цин- ка	Утя- жели- тели на ос- нове оксида железа	Орга- ниче- ские (Т-66)
7.	Поглотитель должен быть доступен и экономичен для использования в промышленности	< 20	20-80	20-80	< 20	> 80	< 20

Примечание: степень соответствия указана в процентах; н- нет полных данных, возможно несоответствие требованию.

Анализ данных табл. 44 показывает, что в настоящее время практически невозможно выделить какой-либо один реагент, наиболее полно соответствующий требованиям, предъявляемым к идеальному поглотителю. Так, реагент Ironite Sponge удовлетворяет четырем требованиям из семи, однако несоответствие второму требованию ($pH < 7$) существенно сужает область его применения. В связи с этим он не может соответствовать в полной мере шестому требованию.

Аналогичная картина наблюдается и в случае с карбонатом цинка. Для него наблюдается соответствие по трем позициям (1, 2, 5), однако карбонат цинка оказывает существенное влияние на реологические свойства буровых растворов, нет оперативного метода определения его активных концентраций в буровом растворе. Вследствие этого основной карбонат цинка также не может полностью удовлетворить шестому пункту требований.

Отсутствие поглотителя, близкого к идеальному, приводит к необходимости комбинировать реагенты для обеспечения безопасности в условиях сероводородной агрессии. Одним из наибо-

лее распространенных вариантов обработки в зарубежной практике является комбинация: Ironite Sponge и основной карбонат цинка [77], в которой реагент на основе оксида железа Ironite Sponge играет вспомогательную роль. В случае, если основной карбонат цинка не обеспечивает нейтрализацию сероводорода в щелочной среде и вследствие его поступления в буровой раствор pH станет меньше 7, нейтрализующую функцию выполнит Ironite Sponge. Однако нецелесообразно такой дорогостоящий и дефицитный реагент использовать в качестве вспомогательного. Для этой цели перспективны утяжелители на основе оксида железа (см. табл. 44), например, магнетитовые концентраты. Они удовлетворяют идеальному поглотителю по четырем требованиям (в том числе и по седьмому). Существенным их недостатком является малая нейтрализующая активность. Вместе с тем утяжелители соответствуют первому требованию в отношении продуктов реакции. Таким образом, при увеличении поглотительной активности утяжелителей на основе оксидов железа до уровня, близкого Ironite Sponge, они могли бы по сумме показателей соответствия требованиям к идеальному поглотителю превзойти этот материал.

Однако следует иметь в виду, что основная функция утяжелителя - повышение плотности бурового раствора, поэтому необходимо оптимальное сочетание нейтрализующей и утяжеляющей функций этих материалов для связывания сероводорода. Эффективность нейтрализаторов сероводорода в буровых растворах должна определяться не только удельной нейтрализующей активностью, но и предельно возможной концентрацией его в буровом растворе. Комплексной величиной для оценки с учетом этих двух показателей может быть поглотительная емкость единицы объема бурового раствора при максимально возможном содержании материала (без ущерба для технологических свойств).

До настоящего времени нет единых критериев оценки эффективности нейтрализаторов сероводорода. Как правило, за основной параметр материала принимается его химическая активность, причем в дисперсионной среде, что явно недостаточно. Буровые растворы и жидкости глушения - сложные многокомпонентные системы, которые могут, даже не вступая в химическое

взаимодействие с сероводородом и нейтрализатором, оказывать влияние (как правило, замедляющее) на скорость реакции нейтрализации.

Влияние компонентов бурового раствора на скорость нейтрализации в нем сероводорода

Во ВНИИКРнефти исследовано влияние некоторых наиболее типичных реагентов, входящих в состав бурового раствора на водной основе (КМЦ, хлорид натрия, глина), на скорость реакции утяжелителя-нейтрализатора с сероводородом [78]. Выбор этих реагентов связан с тем, что они часто используются для обработки буровых растворов на водной основе, предназначенных для вскрытия сероводородсодержащих пластов. Реакцию нейтрализации сероводорода утяжелителем ($S = 300 \text{ м}^2/\text{кг}$) проводили в реакторе по следующей схеме. Раствор, содержащий определенное количество реагентов (хлорид натрия, КМЦ-85/600 или саригуэский бентонит), насыщали сероводородом до концентрации $1,0 \text{ кг/м}^3$. Полученный раствор термостатировали при 25°C , в него вносили навеску утяжелителя-нейтрализатора (6 кг/м^3) и далее реакцию исследовали по обычной схеме. Растворы КМЦ-85/600 или глины взаимодействовали с H_2S , насыщение их достигалось быстро, и в дальнейшем, так как сероводород находился в значительном избытке, можно было пренебречь влиянием реагентов на его концентрацию в системе (что подтверждено контрольными холостыми опытами).

Полученные результаты представлены на рис. 49, 50 в виде зависимостей количества связанного магнетитом сероводорода от времени реакции при различных концентрациях реагентов.

Из рис. 49 видно, что хлорид натрия (галит) при концентрации до 10% уменьшает скорость реакции магнетита с сероводородом. С физико-химической точки зрения это объясняется влиянием межионных сил на подвижность участвующих в реакции ионов (H^+ и HS^-). Мерой этого влияния является коэффициент активности ионов, который связан с ионной силой раствора

известной формулой Дебая-Гюккеля [78] (для умеренно концентрированных растворов):

$$-\lg f = 0,5z^2 \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}, \quad (5.2)$$

$$\mu = \frac{1}{2} (C_{Na^+} \cdot Z_{Na^+}^2 + C_{d^-} \cdot Z_{d^-}^2), \quad (5.3)$$

где f - коэффициент активности; z - заряд иона; μ - ионная сила раствора.

Для 2,5%-ного раствора NaCl (0,45 н.) ионная сила равна 0,45. Тогда коэффициент активности для одновалентных ионов (H^+ и HS^-) в 2,5%-ном растворе NaCl равен 0,63. Иначе говоря, реакционная способность одновалентных ионов в среде с ионной силой 0,45 снижается примерно на 37 % по сравнению с таковой в воде. Определенное расчетом снижение реакционной способности удовлетворительно совпадает с полученными авторами экспериментальными данными (33 %). В более концентрированных растворах хлорида натрия расчет коэффициента активности значительно усложняется, однако в целом тенденция снижения активности для ионов сохраняется.

На рис. 50 показано влияние концентрации КМЦ-85/600 на кинетику изменения количества связанного магнетитом сероводорода. Значительное снижение реакционной способности сероводорода с ростом концентрации КМЦ невозможно объяснить увеличением ионной силы, так как КМЦ слабый коллоидный полиэлектролит. В основном это связано с затрудненностью диффузии ионов H^+ , HS^- и молекул сероводорода к реакционной поверхности. Образующиеся на поверхности магнетита граничные слои структурированы и обладают квазитвердыми свойствами; вязкость граничного слоя в 5-6 раз превышает объемную. Такой граничный слой является значительным препятствием для ионов H^+ и HS^- на пути к поверхности частиц магнетита. Диффузионный поток, в соответствии с первым законом Фика, пропорционален

коэффициенту диффузии D , площади диффузии (удельной поверхности S), градиенту концентрации $\frac{dC}{dX}$:

$$P = -D \cdot S \frac{dC}{dX}, \quad (5.4)$$

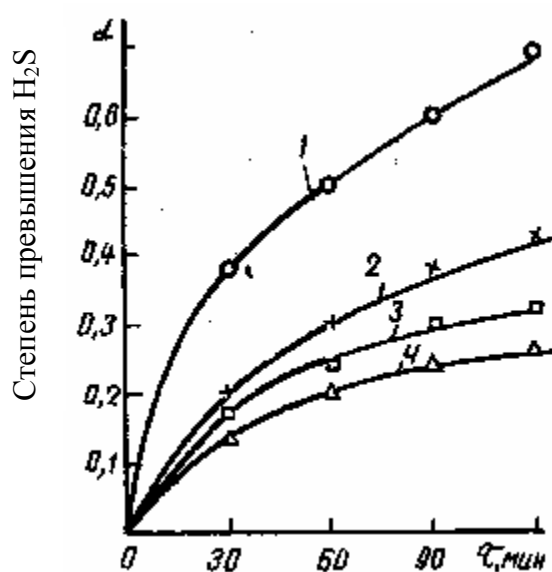


Рис.49 Влияние хлорида натрия на кинетику взаимодействия утяжелителя - нейтрализатора с сероводородом:

1- в воде; 2 – содержание натрия – 2,5%;
 3 – то же, 5%;
 4- то же, 10%

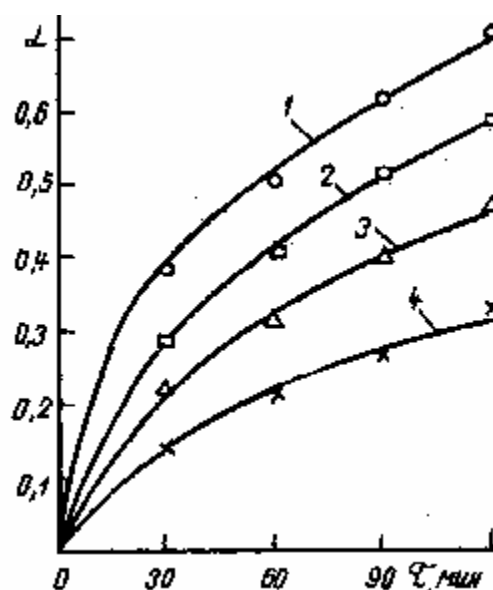


Рис.50 Влияние КМЦ 85/600 на кинетику взаимодействия утяжелителя – нейтрализатора с сероводородом:

1- вода; 2 – содержание КМЦ – 85/600 – 0,25%;
 3 – то же, 0,5%;
 4- то же, 1,0%

Поэтому на рост диффузионного потока влияет не только величина площади диффузии и градиента концентраций, но и

значение коэффициента диффузии, которое приближенно определяется из уравнения Эйнштейна:

$$D = \frac{K \cdot T}{6\pi\eta r}, \quad (5.5)$$

где η - вязкость среды; K - постоянная Больцмана; T - абсолютная температура; r - радиус диффундирующей частицы (иона).

Следовательно, коэффициент диффузии обратно пропорционален вязкости среды, т.е. в граничном слое он должен быть примерно в 5-6 раз меньше, чем в объеме жидкой фазы.

В данном случае имеется аналогия со снижением поглощающей способности реагента Ironite Sponge в буровых растворах, содержащих нефть, битум, пленкообразующие амины, которые образуют на частицах реагента труднопроницаемые оболочки, снижающие поглощение сероводорода в 4-7 раз [77]. Полимеры образуют граничные слои на поверхности нейтрализатора, более проницаемые для сероводорода. Однако и здесь наблюдается снижение скорости реакции более чем в 2 раза.

Аналогичное влияние оказывает на скорость реакции с магнетитом бентонитовая глина, очевидно, за счет объемных пространственных затруднений для диффузии сероводорода. Здесь большую роль играют процессы коагуляционного структурообразования.

Таким образом, все рассмотренные реагенты уменьшают скорость реакции (в пределах изученных концентраций) в среднем на 30-60 %. Кроме того, изучалось суммарное влияние этих реагентов на скорость нейтрализации сероводорода утяжелителем. Для этого был приготовлен буровой раствор следующего состава (массовые доли, %): бентонит-2, хлорид натрия-5, КМУ-85/600-1, вода -остальное. В среде этого раствора изучена скорость реакции магнетита с сероводородом. Кроме того, исследовали влияние бурового раствора этого же состава на скорость

реакции с сероводородом американского нейтрализатора Ironite Sponge.

Структурно-реологические параметры исходного раствора были следующие: пластическая вязкость $\eta_{пл} = 8$ мПа·с; динамическое напряжение сдвига $\tau_0 = 57$ дПа; статическое напряжение сдвига - 7/10 дПа (СНС_{1/10} 1 и 10 мин).

Эксперименты проводили по схеме, аналогичной описанной выше, результаты представлены на рис. 51.

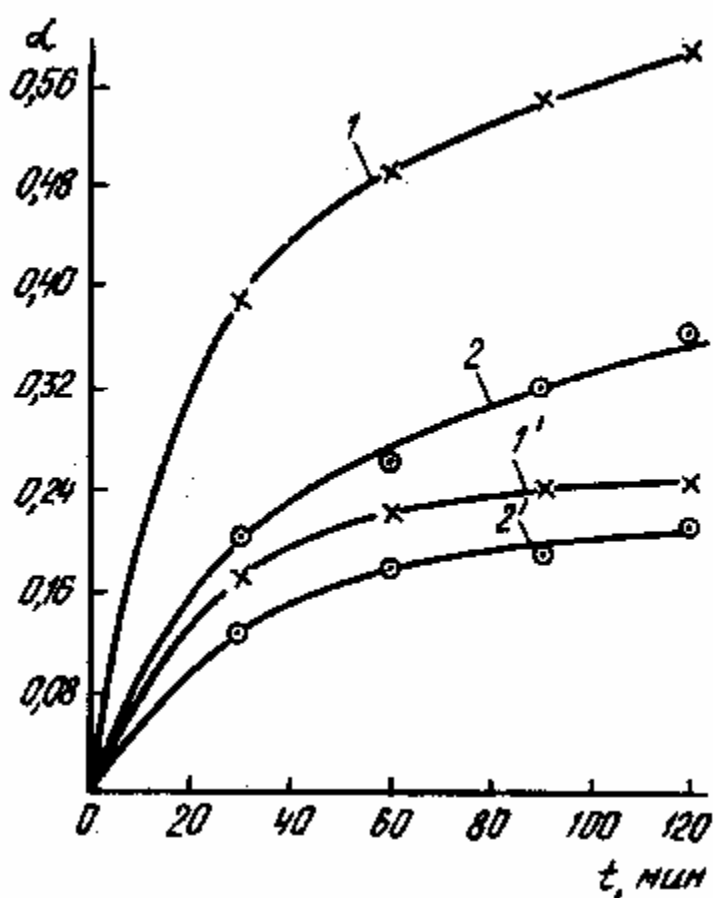


Рис. 51. Влияние состава дисперсионной среды на кинетику взаимодействия нейтрализаторов с сероводородом:
 1,1' - Ironite Sponge, соответственно, в воде и буровом растворе;
 2,2' - утяжеленный – нейтрализатор, соответственно, в воде и буровом растворе

Как видно из рис. 51, снижение количества поглощенного сероводорода за одно и то же время в буровом растворе приблизительно равно 45 %. Суммирование же результатов по снижению реакционной способности, полученных для каждого реагента в отдельности при той же его концентрации, что и в растворе, дает 137,7% (т.е. аддитивного влияния каждого реагента в отдельности в буровом растворе не происходит). Это связано со взаимным влиянием компонентов бурового раствора.

Для практических целей важен вывод о том, что в среде буровых растворов скорость нейтрализации резко уменьшается (в 2 раза и более), в связи с чем необходимо увеличивать концентрацию нейтрализатора для достижения необходимого времени связывания сероводорода.

Интересные данные были получены при сравнении влияния состава бурового раствора на скорость реакции с сероводородом СНУДа и Ironite Sponge. Как следует из рис. 51, скорость реакции пористого оксида железа с сероводородом снижается в большей степени, чем магнетита с H_2S (на 58,5 против 45% у магнетита), и в буровом растворе становится практически равной скорости нейтрализации утяжелителем. В то же время в водной среде скорости реакции утяжелителя и пористого оксида железа значительно отличаются (кривые 1 и 2 на рис.51). Это связано с различием структур частиц утяжелителя и пористого оксида железа. Как известно, Ironite Sponge представляет собой порошок, состоящий из высокопористых частиц размером 1,50-60 мкм. Поверхность частиц настолько развита, что реакция Fe_3O_4 сероводородом протекает почти мгновенно. Поэтому даже в воде лимитирующей стадией реакции пористого оксида железа с H_2S является диффузия сероводорода. В среде же бурового раствора диффузия сероводорода к реакционной поверхности еще больше замедляется, и реакционные возможности Ironite Sponge используются далеко не полностью. На скорость реакции утяжелителя с H_2S также оказывает влияние диффузия сероводорода, однако из-за меньших размеров его частиц (в среднем - 3 мкм) и большого их количества при одинаковой добавке условия для диффузии H_2S несколько лучше, чем у пористого оксида железа. Поэтому происходит некоторое выравнивание скорости реакции Ironite

Sponge и утяжелителя с сероводородом в среде бурового раствора.

Таким образом, проведенные исследования показали, что на скорость реакции магнетита с сероводородом существенное влияние оказывает состав бурового раствора. Наличие в реакционной среде таких веществ, как NaCl, КМЦ, глина, вызывает снижение скорости реакции. Эти факты свидетельствуют о большой роли диффузионных процессов в нейтрализации сероводорода. Помимо этого, роль диффузионных процессов подтверждается экспериментальными данными о свойствах и других реагентов, например, Ironite Sponge. В этом случае диффузионное торможение проявляется не только в среде бурового раствора, но и дисперсионной среде.

Было показано, что скорость реакции пористого оксида железа с сероводородом в воде практически не зависит от температуры (в интервале 23-72 °С). Хотя при этом не была определена энергия активации реакции, сам этот факт свидетельствует о том, что она протекает в диффузионной области. Как известно [76], энергия активации диффузии мала (1-3 ккал/моль) и с повышением температуры увеличивается незначительно. Вследствие этого в целом скорость всей гетерогенной реакции, лимитируемая диффузией, с ростом температуры практически не изменяется. При сравнении эффективности нейтрализации Ironite Sponge и коммерческой окиси железа было найдено, что первый реагент эффективнее второго в 4-8 раз, хотя по удельной поверхности он в 15-20 раз больше [77]. На эффективность Ironite Sponge существенное влияние оказывает и скорость перемешивания, что также свидетельствует о значительной роли диффузии в процессе.

Практика показала, что во многих случаях активность Ironite Sponge соответствует ожидаемой. В частности, эффективность реакции этого материала с сероводородом значительно уменьшается, когда в буровом растворе находятся вещества, способные образовывать на поверхности нейтрализатора малопроницаемую для сероводорода пленку (нефть, битум, пленкообразующие амины). Концентрацию этого реагента приходится увеличивать в 4-7 раз для достижения полной нейтрализации сероводорода.

Направление и скорость реакции любого нейтрализатора с сероводородом в буровых растворах зависят не только от его состава и свойств, но и от свойств среды, прежде всего, дисперсионной. Самое радикальное влияние на скорость реакции, вплоть до изменения ее направления, оказывает химическая природа той дисперсионной среды, в которой она протекает.

Для раствора на водной основе это прежде всего водородный показатель pH. Естественно также, что в неполярной жидкости условия реакции оксида железа (II, III) существенно отличаются от таковых в воде. Последнее особенно важно ввиду того, что для бурения в условиях сероводородной агрессии (в отличие от массового бурения) почти одинаково широко используются как растворы на водной основе (лигносульфонатные, минерализованные), так и на углеводородной (ИБР).

Анализ известных теоретических и экспериментальных данных позволяет сделать следующие выводы.

В реакциях оксида железа (II, III) с сероводородом в кислой среде основную роль играют ионы водорода и гидросульфида, а не молекулярный сероводород. С этим же связана низкая скорость нейтрализации сероводорода оксидом железа при нормальных условиях в неполярной жидкости.

Реакции оксида железа (II, III) с водорастворимыми сульфидами с образованием сульфидов железа и серы или пирита и водорода в щелочной среде термодинамически невозможны. Однако в этих условиях возможны реакции с образованием более сложных, соединений железа с серой типа тиоферратов, что экспериментально подтверждено.

В неполярных жидкостях вследствие отсутствия деструктирующих агентов (ионов H^+ и OH^-) имеют место реакции магнетита с молекулярным сероводородом.

Буровые растворы для сероводородсодержащих пластов

Буровые растворы на водной и нефтяной основах сильно отличаются по отношению к сероводороду, что связано с различной физико-химической природой растворения сероводорода в дис-

персионной среде, а также с устойчивостью к сероводороду разных структурообразующих материалов (глина, с одной стороны, известь и битум - с другой).

Первой попыткой создания у нас в стране специального бурового раствора на водной основе для условий сероводородной агрессии следует считать его разработку на Астраханском ГКМ [79]. За основу был взят лигносульфонатный буровой раствор, обработанный КССБ, NaOH и хромпиком. При создании системы бурового раствора авторы руководствовались следующими принципами:

- глинистая фаза раствора должна быть наиболее устойчивой к воздействию сероводорода;
- утяжелитель должен поглощать сероводород;
- реагенты-нейтрализаторы должны дополнять друг друга и обеспечивать нейтрализацию сероводорода в широком диапазоне pH и температур.

К перечисленным следует добавить еще одно условие:

- наличие в буровом растворе ингибитора сероводородной коррозии.

Это условие, по-видимому, является обязательным, так как реакция сероводорода с любым реагентом-нейтрализатором не протекает мгновенно, и в течение какого-то времени H_2S воздействует на бурильный инструмент. Для приготовления буровых растворов были рекомендованы альметьевский, константиновский, городищенский глинопорошки. К утяжелителям, способным связывать сероводород, как известно, относятся оксиды железа (магнетит, гематит), а также карбонат железа.

На Астраханском ГКМ применяют обычно буровой раствор, состоящий из КССБ, NaOH, хромпика, Т-66, альметьевского глинопорошка, магнетита в качестве утяжелителя и активированного магнетита (Н-5) в качестве связывателя сероводорода. Такой буровой раствор, содержащий несколько нейтрализаторов, позволяет эффективно нейтрализовать как свободный неионизированный сероводород, так и ионизированный в широком диапазоне pH. Нормальной нейтрализующей способностью, определяемой в лабораторных условиях, считается 5-6 кг H_2S на 1 м³ раствора в 1

час, и она поддерживалась на этом уровне добавками реагентов-нейтрализаторов.

В объединении «Краснодарнефтегаз» для бурения в условиях проявлений сероводорода применяют минерализованные буровые растворы, содержащие КМЦ-85/500, окзил, хлорид натрия (до насыщения), кальцинированную соду, хромпик, барит и магнетит ЮГОКа. При наличии в буровом растворе достаточного количества магнетита (не менее 200 кг/м^3) такой состав обеспечивает бурение в условиях небольших поступлений сероводорода, характерных для Кузнецовской площади (Майкопское УБР). Однако при больших поступлениях сероводорода требуется утяжеление раствора только магнетитом, что при современном качестве железистых утяжелителей делать нецелесообразно (повышенная абразивность и структурообразование).

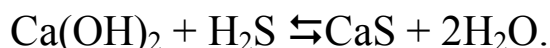
Перспективными для бурения в условиях сероводородной агрессии являются гидрогелевые растворы с конденсированной твердой фазой [80], что связано с устойчивостью структурообразующей твердой фазы таких растворов к воздействию сероводорода.

Наиболее приемлемым буровым раствором в условиях сероводородной агрессии считают известково-битумный раствор (ИБР) [81]. Это объясняется его высокой устойчивостью к сероводороду и высокой поглотительной способностью (даже без обработки реагентами-нейтрализаторами), малым коррозионным воздействием и высокими связывающими свойствами, что особенно важно при проявлениях сероводорода [82].

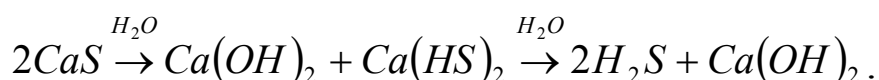
Так, авторы [81] считают, что в ИБР сероводород (а также углекислый газ) связывает гидроокись кальция (гашеная известь). Другие исследователи [83] полагают, что в реакцию взаимодействия с сероводородом вступают органические компоненты ИБР, образующие с ним устойчивые сероорганические соединения. Было показано [70], что и известь, и высокоокисленный битум образуют с сероводородом термонеустойчивые продукты, которые при нагревании снова его выделяют.

Реакция извести с сероводородом в углеводородной среде отличается от реакции в воде тем, что, во-первых, известь находится в нерастворенном состоянии и, во-вторых, сероводород

реагирует в молекулярном виде. Поэтому реакцию извести с сероводородом можно записать, предположив, что единственным ее продуктом являются сульфид кальция и вода, в следующем виде:



Эта реакция обратимая, и по мере накопления воды в продуктах реакции сульфид кальция разлагается ею по схеме:



Большую роль при этом играет температура. Были рассчитаны константы равновесия K_p последней реакции для различных температур при условии, что изменение теплосемкостей участвующих в реакции веществ равно нулю (кривая 1 на рис.52). Как видно из этого рисунка, по мере роста температуры происходит интенсивное снижение значения K_p , причем основное падение ее приходится на интервал (20-110°C). Это удовлетворительно совпадает с экспериментальными данными.

Хотя при 20°C константа равновесия велика, и реакция извести с сероводородом в этих условиях практически необратима, скорость реакции сравнительно мала из-за ее гетерогенного характера. Поэтому в дисперсии извести остается много непрореагировавшего сероводорода.

Хотя термодинамический расчет реакции битума с сероводородом практически невозможно осуществить из-за сложности его химического состава, на основе полученных экспериментальных данных можно сделать предложение об аналогичном характере влияния температуры на взаимодействие битума с сероводородом. В целях проверки этого предположения было изучено влияние температуры на выделение сероводорода из пробы ИБР, насыщенной им при нормальных условиях. Из полученных данных (кривые 1 и 2 на рис. 52) следует, что практически весь сероводород удаляется из ИБР до 160°C, причем основная масса его выделяется в интервале температур 100-140°C (в этом интервале наблюдается наибольший темп роста выделения сероводорода, кривая 2).

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

- в забойных условиях (высокая температура) в ИБР возможно присутствие сероводорода в свободном состоянии в значительно большем количестве, чем это следует из его поглотительной способности при нормальных условиях;
- колебания на устье скважины, температуры ИБР, насыщенного продуктам реакции компонентов с сероводородом, могут вызвать выделение сероводорода из бурового раствора;
- при малых разовых поступлениях сероводорода в ИБР происходит аккумуляция неустойчивых продуктов, способных в определенных условиях выделить сероводород.

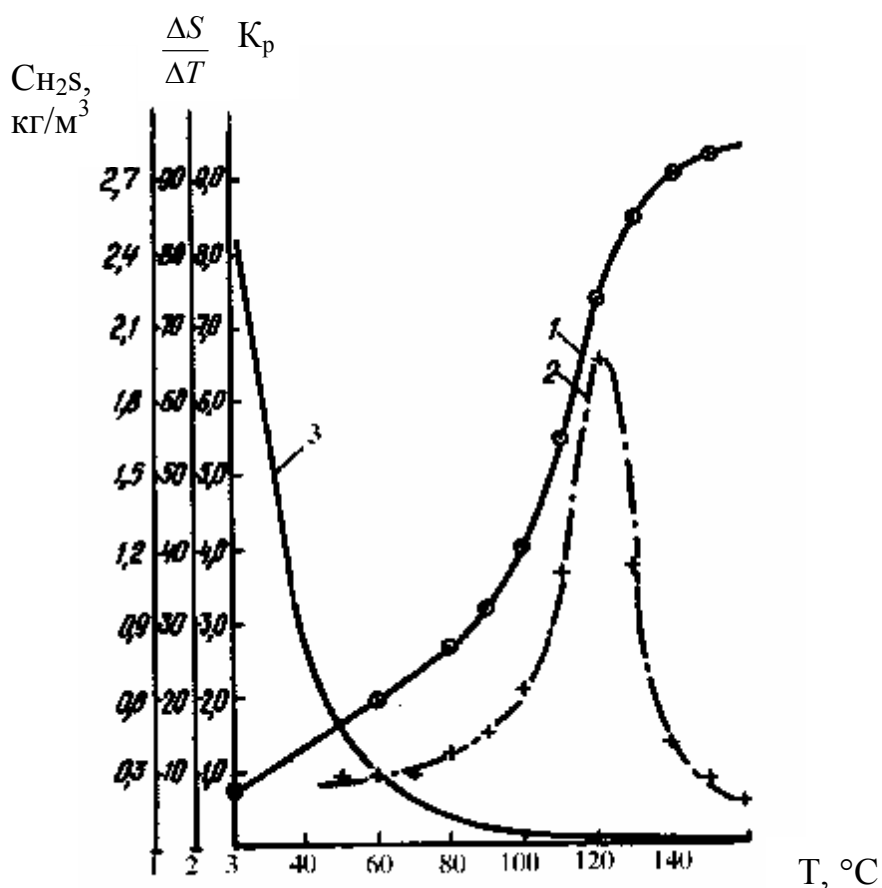


Рис. 52. Зависимость количества сероводорода C_{H_2S} , выделившегося из 1 м³ ИБР при прогревании (1), темпа прироста выделения сероводорода $\frac{\Delta S}{\Delta T}$ (2) и константы скорости реакции K_p (3) от температуры T

Следовательно, в ИБР необходимо применять нейтрализаторы, причем большое значение имеет концентрация последнего для обеспечения безопасного бурения.

Для исследования поглотительных свойств ИБР, обработанного нейтрализатором и необработанного, были приготовлены пробы известково-битумного раствора, состав которых приведен в табл. 45 (плотность ИБР - $2,0 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$).

Объем поглощенного раствора сероводорода определяли при температурах 20, 40, 60, 80°C (для каждой температуры - с новой пробой раствора того же состава).

Полученные результаты для проб ИБР без нейтрализатора (проба 1) и с 10% утяжелителя – нейтрализатора (проба 2) представлены на рис. 53. Увеличение температуры процесса сероводорода резко уменьшает поглотительную способность ИБР, утяжеленного одним баритом (кривая 1). При 80°C 1 м³ такого бурового раствора поглощает всего 11,7% сероводорода от того количества, которое он поглощает при 20°C, т.е. поглотительная способность уменьшается почти в 10 раз. В то же время аналогичное увеличение температуры для пробы ИБР, содержащего в своем объеме 10% СНУД, понижает поглотительную способность лишь до 60% первоначальной (в 1,5 раза), причем при более высокой температуре она начинает увеличиваться. Экстремальный характер кривой 2 объясняется тем, что в растворе, содержащем утяжелитель-нейтрализатор, при росте температуры происходит одновременно два противоположно направленных процесса: с одной стороны, уменьшение поглощения H₂S компонентами ИБР, с другой – увеличение скорости реакции утяжелителя с сероводородом. До 60°C превалирует первый из них, и в целом поглотительная способность раствора снижается. Свыше 60°C большее значение приобретает второй процесс, и поглотительная способность раствора начинает расти. Кривая 3 на рис. 53 показывает зависимость Δ С (разницы между поглотительной способностью проб 1 и 2 точнее, количества поглощенного СНУДом сероводорода) от температуры.

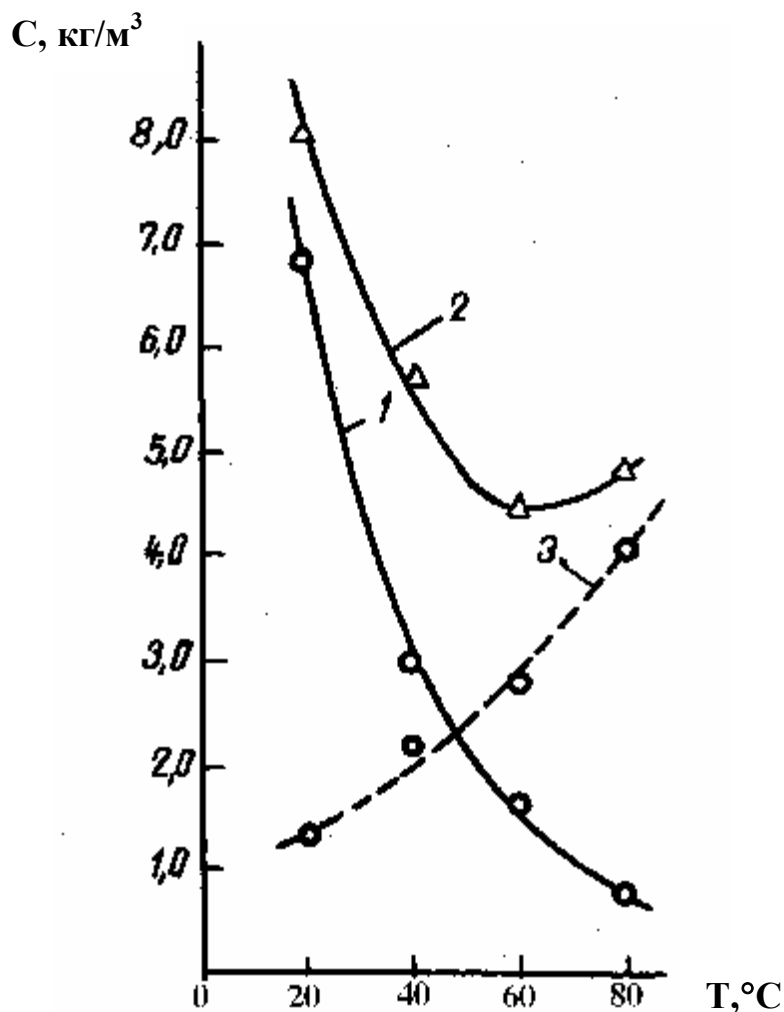


Рис. 53. Влияние температуры на поглощательную способность ИБР:
 1 – без нейтрализатора сероводорода; 2 – с добавлением 10% СНУД;
 3 – разность в поглощательной способности исходного ИБР
 и обработанного СНУД

Полученные результаты подтверждают сделанный выше вывод о том, что процесс поглощения сероводорода известково-битумным раствором является по своей природе обратимым. При увеличении температуры значительно возрастает скорость обратной реакции, и равновесие реакции смещается в сторону образования исходных веществ. И наоборот, реакция утяжелителя-

нейтрализатора с сероводородом является необратимой, а при росте температуры наблюдается увеличение ее скорости.

После насыщения проб 1 и 2 сероводородом при 20°C были измерены их реологические показатели на ротационном вискозиметре ВСН-3 при различных температурах.

Таблица 46

Параметры бурового раствора	ИБР утяжеленный баритом (проба 1) при T, °C				ИБР с 10% СНУД (проба 2) при T, °C			
	20	40	60	80	20	40	60	80
До насыщения сероводородом								
Эффективная вязкость (при 200 мин ⁻¹), мПа·с	253	180	117	96	240	165	121,5	94,5
Пластическая вязкость, мПа·с.....	-	211,5	71	57	-	172,5	58	52
Динамическое напряжение сдвига, дПа.....	-	-	96	78	-	-	147	93
СНС ₁ , дПа.....	81	90	111	158	95	96	132	129
После насыщения сероводородом								
Эффективная вязкость (при 200 мин ⁻¹), мПа·с).	378	252	196,5	151,5	315	195	141	105
Пластическая вязкость, мПа·с.....	-	150	87	53	-	72	55	32
Динамическое напряжение сдвига, дПа.....	-	204	237	219	-	288	255	168
СНС ₁ , дПа.....	165	162	360	330	180	105	69	195

Результаты испытаний проб ИБР до насыщения сероводородом и после представлены в табл.46, из которой видно, что сероводород в больших количествах отрицательно влияет на структурно-механические показатели ИБР, вызывая их увеличение. Однако в отличие от раствора на водной основе это увеличение незначительно, пластическая вязкость же вообще меняется мало.

Добавление утяжелителя-нейтрализатора стабилизирует реологические свойства бурового раствора. Сочетание нейтрализующих функций основного (утяжелитель) и вспомогательных реагентов (известь, битум) придает ИБР, обработанному утяжелителем-нейтрализатором сероводорода, характер универсальной и высокоэффективной системы для бурения в условиях проявления сероводорода.

§ 2. ИНГИБИРОВАНИЕ СЕРОВОДОРОДНОЙ КОРРОЗИИ ОБОРУДОВАНИЯ

В связи с широким масштабом и многообразием видов поражения скважинного оборудования и обсадных колонн в сероводородсодержащих средах необходимы выбор соответствующих защитных средств и разработка определенных технологических мероприятий. Одним из основных путей борьбы с сероводородной коррозией является ингибиторная защита.

Важное значение имеет своевременное применение ингибиторов коррозии. Анализ показал, что нефтяники, как правило, опаздывают с применением ингибиторов и начинают их активно использовать тогда, когда металл стенок обсадных колонн и внутрискважинного оборудования уже начал разрушаться. В такой ситуации эффект ингибиторной защиты резко понижен. Поэтому необходимо осуществлять профилактическую ингибиторную защиту труб и оборудования на стадии строительства скважин.

Известны многочисленные случаи в практике, когда проблема ингибирования коррозии колонн труб, оборудования и бурильного инструмента в процессах бурения и заканчивания встает уже не только в качестве профилактического мероприятия, а как требующая оперативных решений из-за интенсивных поступлений сероводорода в буровые растворы и жидкости при специальных работах в скважине.

С целью ингибирования коррозии бурильного инструмента, обсадных колонн и оборудования при вскрытии сероводородсодержащих коллекторов или при разложении серосодержащих

химических реагентов целесообразно вводить в буровой раствор медный или железный купорос в количестве 0,01-0,2 % в виде 2-10%-ного водного раствора. Оптимальные добавки этих электролитов практически не влияют на технические показатели буровых растворов, однако избыток их вызывает рост водоотдачи и снижение рН систем. Для создания нормальных условий работы буровой бригады, т.е. нейтрализации сероводорода до желобной системы, добавки растворов электролитов в буровой раствор следует осуществлять или под ротором, или принудительной закачкой через отводы от буровой [84].

Сильно выраженной ингибирующей способностью обладают водорастворимые силикаты. Введение 2-4 % силиката натрия или калия предотвращает коррозию бурового оборудования при солевой и сероводородной агрессии.

Для предупреждения сероводородной коррозии бурильного инструмента и обсадных колонн при использовании для промывки утяжеленных буровых растворов предлагается с целью ингибирования применять в качестве утяжелителя частично или полностью железистые, цинковые, медные, свинцовые, молибденовые и другие утяжелители в виде окислов этих металлов. В результате химической реакции происходит поглощение сероводорода с образованием сульфида соответствующего металла и воды. Образовавшиеся сульфиды при этом рассматриваются как инертные утяжелители буровых растворов. Использование этого метода, однако, имеет ограниченные пределы. Это связано с тем, что коррозия стали в анаэробных условиях, характерных для нефтегазовых сред, в присутствии твердых частиц сульфидов металлов ускоряется. В экспериментах с мягкой сталью наблюдалось ускорение коррозии в присутствии сульфидов двухвалентного железа в зависимости от концентрации в 5-7 раз (от 0,64 мм/год при отсутствии сульфидов до 3,95 мм/год при их концентрации 0,485 г/л); при введении ионов трехвалентного железа скорость коррозии еще больше возрастала (до 12,2 мм/год при концентрации 0,485 г/л); подобным образом действовали сульфидные суспензии других металлов; введение атмосферного кислорода в среду, включающую твердые частицы сульфидов, еще более ускоряло коррозию стали [69, 85].

При ремонте скважин можно использовать различные известные способы нейтрализации H_2S (кроме применения нейтрализаторов, связывателей сероводорода, и ингибиторов сероводородной коррозии): аэрирование среды, обработку ее кислородом или озоном, смесью углеводородов и азота, каустической содой или аммиаком. Недостатком их является повышенный расход реагентов, накапливание побочных продуктов реакции в виде нерастворимых осадков в призабойной зоне скважин, что приводит к колюматации продуктивных пластов, образованию агрессивного диоксида углерода и др.

Наиболее приемлемым для защиты оборудования, инструмента и колонн труб при бурении и специальных ремонтных работах в скважине является использование ингибиторов коррозии.

В нефтегазовой промышленности большое распространение получили органические ингибиторы. К простым веществам относится формальдегид, но он не всегда дает необходимый защитный эффект. Более часто применяются высокомолекулярные вещества сложной структуры: кислород-, азот-, серо- и фосфор-содержащие соединения.

Для буровых растворов и специальных жидкостей, применяемых при заканчивании и ремонте скважин, промышленно выпускаются следующие ингибиторы, рекомендуемые для сред с высоким содержанием сероводорода и диоксида углерода, Норуст ПА23Д фирмы «СЕКА» (Франция), который особенно эффективен в солоноватых и насыщенных минерализованных растворах на водной основе и в растворах на углеводородной основе; типа Коут фирм «Н.Дж.Тритинг Кемикал» и «Н.Дж.Бароид»; типов Виско и Налко фирмы «Налко Кемикал Ко». (США); типа Корексит фирмы «Эосокем Ко» (США); типа Иникор фирмы «Фрателли Ламберти» (Италия).

Применяется в США для борьбы с коррозией бурильных и обсадных труб ингибитор из хромата цинка ИМКО Зинкор, который повышает устойчивость металлов к коррозии в разных средах, в том числе в воде с содержанием небольших количеств сероводорода. Выпускающая его фирма «ИМКО Сервисес» производит и ингибитор коррозии – бактерицид ИМКО Х-Корр.

Отечественной промышленностью также освоено производство целого ряда реагентов различной химической природы для защиты оборудования в средах с низким и средним содержанием сероводорода (АНП-2, АНПО, И-25Д, ИКБ-2-2, КИ-1, Север-1 и др.). Для сред с высоким содержанием H_2S и CO_2 выпускается ингибитор Нефтехим. Ингибиторы ИФХАНнефть-1, Каспий-1, Тенгиз-1 прошли лабораторные и автоклавные испытания.

Кроме того, в качестве ингибиторов коррозии бурильных труб и обсадных колонн при проявлениях сероводорода нашли применение щелочные растворы фенольных соединений.

В целях защиты оборудования нефтяных скважин от смесей нефти с буровыми растворами рекомендуется использовать амиды кислот фосфора. Их получают из соответствующих эфиров и аммиака или аминов, в частности, из диалкилфосфита и полиаминов.

Опыт работы в Канаде на месторождении Вест Пэмбина, характерными особенностями которого являются аномально-высокое пластовое давление (АВПД) и наличие сероводорода (до 42 %), показал, что перед вскрытием продуктивного горизонта в числе других предупредительных мероприятий по борьбе с проявлениями агрессивного газа (использование железистого нейтрализатора сероводорода Ironite Sponge и карбоната цинка) в обязательном порядке следует обрабатывать лигно - или хромлигносульфонатный буровой раствор аминовым ингибитором. Такой реагент образует защитное покрытие на бурильных трубах, его концентрация должна составлять 1,0-1,5 кг/м³, но не более 3 кг/м³ из-за вспенивания бурового раствора. Чтобы избежать резкого изменения статического и динамического напряжения сдвига ингибиторного раствора, карбонат цинка следует применять только при обнаружении свободных ионов HS^- в жидкой фазе и лишь после окончания работ по глушению скважин.

Наряду с коррозией сталей большой ущерб бурильному инструменту наносит сопряженное с ней коррозионное растрескивание. Отмечена высокая эффективность в его предупреждении у следующих ингибиторов: отечественного И-1-А и импортных Виско-904 и Виско –смесь.

Весьма опасной считается коррозия, вызываемая сульфатвосстанавливающими бактериями (СВБ). Она связана с сероводородом, хотя проявляется даже в случаях, когда ископаемый сероводород не имеет места. СВБ - анаэробные микроорганизмы, продуктом жизнедеятельности которых является сероводород.

Коррозия, которая протекает в присутствии СВБ, имеет определенные внешние признаки. На поверхности металлических изделий возникают коррозионные отложения, состоящие из сульфидов, карбонатов и гидратов окиси железа и включающие многочисленные колонии СВБ. Под ними интенсивно развиваются коррозионные поражения, в основном, в виде питтингов. Образование сквозных отверстий может происходить за несколько месяцев.

Борьба с микробиологической коррозией заключается в выполнении операций по замедлению или подавлению роста микроорганизмов. Химические методы являются наиболее эффективными, так как нарушают жизнедеятельность бактерий.

Один из простых путей химической борьбы с СВБ - это аэрация среды, но с точки зрения общей коррозии, особенно при наличии минерализованных сред, этот метод может иметь только очень узкую область применения при строительстве и ремонте скважин.

Установлена возможность применения высокоминерализованных пластовых вод хлоркальциевого типа для подавления развития СВБ. Можно предположить, что широко внедряемые в настоящее время в отечественную и зарубежную практику строительства и ремонта скважин системы для специальных работ, не содержащие твердой фазы, на основе солей многовалентных металлов также будут нарушать обменную деятельность СВБ.

Предложено для подавления роста СВБ также использовать неорганические соединения: соляную и серную кислоты, медный купорос, хлористый натрий, хлорную известь, каустическую соду, буру, гексаметафосфат натрия и хроматы. Однако применение таких соединений не дает надлежащего эффекта и, кроме того, повышает коррозионную активность флюидов [86].

Наиболее приемлемым средством борьбы с СВБ, редуцирующими сероводород, является обработка среды хими-

ческими реагентами: бактерицидами, уничтожающими микроорганизмы, и бактериостатами, тормозящими рост микроорганизмов на определенное время. При прекращении действия бактериостата рост микроорганизмов может возобновиться, поэтому использованию бактерицидов в нефтяной промышленности отдается предпочтение.

Опыт использования бактерицидов показал, что универсальных реагентов нет. При ремонте скважин в случаях заражения нефтяных пластов СВБ эффективны ударные дозы бактерицидов. При бурении (особенно глубоких скважин) требуется периодическая дозировка реагентов в различные моменты бурения и лишь при заканчивании возможны в целях профилактики повышенные дозировки. В каждом конкретном случае требуется тщательно изучать в лабораторных условиях действие ряда реагентов на бактерии среды применения и после этого выбрать надлежащий бактерицид.

Широкую проверку, как реагент для борьбы с СВБ, прошел формалин-водный раствор, включающий 37-38 % формальдегида, 6-15 % метанола и 0,02-0,04 % муравьиной кислоты. Несмотря на многие положительные стороны, он является токсичным веществом. Кроме того, при прекращении дозировки формалина количество сероводорода в добываемой продукции вновь возрастает [87].

Выше, чем у формалина, эффективность β -хлорэтокси-2,2,2-трихлорэтил-N-метилкарбоната в виде 10%-ного спиртового раствора. Подавляет рост СВБ большая группа соединений, которые представляют продукты реакции эпоксидированных высших кислот, их эфиров, амидов, глицеридов с азотсодержащими соединениями.

Антимикробными присадками являются фенолпроизводные, в частности, ди- и трихлорфеноляты меди, а также соли оксibenзойных кислот.

Положительные результаты для подавления СВБ в буровом растворе показали бактерициды, имеющие тиозфирные группы или сульфосодержащие четвертичные соли 1,5-тиазинония, а также изотиазол, глутаральдегид.

Большинство применяемых бактерицидов, зарубежных и отечественных, хорошо растворимы в нефти и неудовлетворительно в воде. В то же время СВБ интенсивно развиваются в водных флюидах. Вследствие этой и других причин, специфичных для отдельных классов бактерицидов, они недостаточно эффективны по отношению к сульфатвосстанавливающим микроорганизмам.

Одним из направлений совершенствования средств борьбы с СВБ являются попытки создания водорастворимых реагентов. В частности, можно повысить устойчивость буровых растворов к действию бактерий применением водорастворимого N-окси-4-нитропиридина.

Другое направление, показавшее в отдельных случаях хорошие результаты, заключается в комбинировании известных бактерицидов с целью достижения у композиций синергетического эффекта по основному предназначению и улучшения технологических характеристик. Бактерицидным эффектом обладает смесь из 15-30 % алкилтриметиламмонийхлорида, 25-35 % карбоната натрия, 25-30 % тринатрийфосфата и 20-25 % пирогосфата натрия [88].

Наиболее эффективным методом борьбы с сероводородной агрессией, причиной которой является сульфатредукция, является применение химических реагентов, обладающих комплексным бактерицидным и противокоррозионным действием. Для этой цели успешно используются катионоактивные соли четвертичных аммониевых кислот. Так, при проведении гидроразрыва пластов на месторождении в штате Канзас (США) в продукции скважин после ремонта появился сероводород и имели место осложнения, связанные с коррозией и закупоркой продуктивных горизонтов. Выявлено, что это связано с присутствием СВБ. Для подавления их жизнедеятельности в жидкость для гидроразрыва стали вводить бензилтриметиламмонийхлорид. С применением реагента комбинированного действия после гидроразрыва дебит одной из скважин увеличился со 0,16 до 2,4-2,7 м³/сут. Сероводород перестали обнаруживать, в то же время в продукции контрольной скважины без применения бактерицида сероводород присутствовал в больших количествах. Использование обычных ингибито-

ров, не имеющих бактерицидного действия, не дало положительных результатов.

В практической деятельности нефтяники применяют смеси ингибиторов и бактерицидов. Синергетическое действие проявляют смеси четвертичных аммониевых соединений и продуктов конденсации оксикислот с вторичными алифатическими или гетероциклическими аминами. Рост СВБ в технических средах предотвращается добавками 1,3-дихлорацетоксимацетата или 1,3-дихлорацетоксипропионата. Для подавления СВБ, содержащих колонии на стенках обсадных колонн или развивающихся в применяемых при бурении скважин соленых водах, дозировки реагентов должны быть в пределах 0,025-0,040 г/л. Но для повышения эффективности действия бактерицидов и создания ингибирующего эффекта необходимо одновременно добавлять поверхностно-активные вещества: лаурилсульфат, алифатические и ароматические сульфонаты.

Ингибиторная защита внутренней поверхности обсадной колонны и скважинного оборудования при строительстве скважины должна быть осуществлена таким образом, чтобы на защищаемых изделиях обеспечивалось формирование пленки ингибитора и сохранение ее от разрушения и уноса.

При беспленочном ингибировании (обычно на основе неорганических соединений) должна создаваться непрерывная циркуляция реагентопереносящего флюида.

Анализ отечественной и зарубежной литературы показал, что основными способами использования ингибиторов коррозии являются:

- однократная обработка защищаемых поверхностей путем закачки раствора ингибитора повышенной концентрации в скважину, которую целесообразно осуществлять после окончания строительства или ремонта скважины перед вызовом притока;
- периодическая закачка раствора ингибитора вместе с буровым раствором в процессе бурения (или распыления ингибитора в газовую фазу при бурении с продувкой воздухом или газом);
- систематическая подача в поток бурового раствора (или в газовую фазу при бурении с продувкой воздухом или газом) защитных доз ингибитора (наиболее дорогой способ).

§ 3. СЕЛЕКТИВНАЯ ИЗОЛЯЦИЯ СЕРОВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ ПЛАСТОВ ХИМИЧЕСКИМИ ВЕЩЕСТВАМИ

При строительстве нефтяных и газовых скважин в ряде случаев осуществляют специальную селективную изоляцию пластов с сероводородсодержащими флюидами.

Такие способы известны достаточно давно, некоторые из них рассматривались и как противокоррозионные мероприятия. Предлагалось, например, заполнять кольцевое пространство вокруг обсадной колонны битуминозной эмульсией, а в дальнейшем вести электрофоретическое осаждение покрытия на трубы наложенным внешним током. В состав битуминозных эмульсий входит 65 % взвешенных твердых частиц, а также различные добавки поверхностно-активных веществ. При такой концентрации эмульсия легко нагнетается в скважину, и в то же время она содержит достаточное количество твердых частиц, которые могут обеспечить создание прочных покрытий. Такой метод способствует изоляции пласта и герметизации обсадной колонны с целью предотвращения ее коррозионного разрушения от воздействия агрессивных сред. Однако это предложение не нашло широкого применения из-за технологических сложностей и неуниверсальности самого материала.

Дальнейшее развитие получил способ изоляции пластов закупоркой пор химическими соединениями, создающими в порах пластов пространственные экраны.

Э.А. Ахметшиным с соавторами предложено за счет реализации определенных ионообменных процессов снижать фазовую проницаемость пород и осуществлять закупорку сероводородсодержащих пластов закачкой в виде буферной жидкости 1-5%-ного раствора каустической соды перед цементным раствором.

Рассмотрен способ изоляции пластов путем нейтрализации сероводорода в пласте солями поливалентных металлов с выделением сульфидов металлов в виде нерастворимого осадка в призабойной зоне скважины [89]. Для обеспечения полной кольма-

тации пласта необходимо применять системы, включающие нейтрализатор сероводорода и полимер типа полиакриламида. Полимер создает в зоне пласта пространственную структуру, в которую включены сульфиды и твердые частицы.

Аналогичный подход отмечен и в работе [84], основанный на том, что сероводород взаимодействует с катионами четвертой и пятой аналитических групп, осаждая их в виде сернистых соединений (сульфидов и тиоангидритов), которые трудно растворимы в воде и разбавленных кислотах. К ним относятся медь, ртуть, свинец, висмут, таллий, олово, мышьяк, вольфрам, молибден, сурьма и др.

Наибольший практический интерес представляет сернокислая медь (медный купорос), дешевый и доступный продукт. В пластовых условиях растворимость сероводорода в жидкой фазе может быть различной, причем значительно большей, чем при атмосферных условиях. Поэтому концентрацию раствора медного купороса следует выбирать опытным путем. Содержание сероводорода в природных газах может быть во много раз больше, чем в пластовой воде. Например, природный углеводородный газ из скв. 6-Чуст-Пап (Узбекистан) содержал 12 % сероводорода при пластовом давлении ~ 80 МПа (0,144 г H_2S на 1 см³ газа). Установка меднокупоросной ванны на больших глубинах при использовании промывочных жидкостей с большой плотностью является технологически трудно выполнимой операцией. Повысить плотность жидкости без применения реагентов-стабилизаторов можно медным купоросом (до плотности 1,38- 1,40 г/см³). В то же время присутствие медного купороса (сильно гидролизующийся продукт) обуславливает низкое значение pH (< 6), а активность таких реагентов, как КМЦ, карбофен, гипан, метас и другие, при этих значениях pH весьма мала. Для глушения газового пласта в скв. 10-Чуст-Пап с забойной температурой 220 °С была предложена ванна, в состав которой входили 10 % медного купороса, 15 % глинопорошка, 10 % буры, 1,2 % карбофена и барита.

Применение растворов медного купороса, железного купороса и других солей целесообразно в тех случаях, когда сероводородсодержащие пласты составлены низко- и среднепрони-

цаемыми песками или песчаниками, для которых сечение поровых каналов незначительно.

В высокопроницаемых трещиноватых коллекторах, сложенных известняками и доломитами, целесообразно применение химических веществ, которые при взаимодействии с сероводородом образуют пространственную сетчатую структуру с выраженными закупоривающими свойствами. Такие свойства проявляют гели кремниевой кислоты, образующейся в результате взаимодействия водорастворимых силикатов с сероводородом. Для изоляции сероводородсодержащих пластов применяемые системы должны содержать водорастворимые силикаты плотностью до 1,03-1,25 г/см³; определенный объем системы (ванна) устанавливается против сероводородсодержащего коллектора и постепенно создается противодействие на пласт до 5-10 МПа; после минимальной выдержки в течение 30 мин производят контроль за качеством изоляции пласта вызовом на приток.

Развиваются работы по применению полимерных композиций для селективной изоляции пластов (в том числе содержащих сероводород). Во ВНИИБТ и НИИсланцев разработан полимерный тампонажный материал ГТМ-3 на основе алкилрезорциновой эпоксифенольной смолы [90]. По данным авторов, использование ГТМ-3 позволило ликвидировать приток сероводородных вод. Состав используется с отвердителем ПЭПА (полиэтиленполиамин), причем может применяться как в чистом виде, так и в композиции с портландцементом (до 50 %). Лабораторные испытания, проведенные в обычных условиях в насыщенной сероводородом воде, показали, что через 90 сут пребывания в агрессивной среде образцы на основе алкилрезорциновой смолы имеют достаточную прочность на сжатие (не ниже 8,5 МПа).

Полимерные материалы серии ОГР, разработанные во ВНИИКРнефти, предназначены для проведения ремонтно-изоляционных и ликвидационных тампонажных работ. Материал ОГР-2 содержит низкотоксичные компоненты: отвердитель и сланцефенольный состав; может использоваться с наполнителем; имеет регулируемую плотность раствора в пределах 1,1-1,4 г/см³. Пластмассовый камень коррозионноустойчив к действию пласто-

вых флюидов, газопроницаемость камня нулевая, а прочностные характеристики удовлетворяют всем требованиям крепления.

Работы по селективной изоляции сероводородсодержащих пластов необходимо значительно интенсифицировать (не изучены еще многие классы полимеров и другие). Поскольку при строительстве и ремонте скважин селективная изоляция является одним из главных факторов, обеспечивающих сохранение здоровья людей, охрану недр и воздушной среды, предотвращение разрушения материальных ценностей.

§ 4. ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ОТ ВРЕДНЫХ ВЫБРОСОВ, СВЯЗАННЫХ С ПРИСУТСТВИЕМ СЕРОВОДОРОДА

Присутствие сероводорода в нефтяном или природном газе исключает возможность их дальнейшего использования и создает целый ряд проблем с позиции охраны окружающей среды.

До настоящего времени месторождения природного газа не осваиваются без сооружения установок по очистке от сероводорода, а нефтяной газ, содержащий H_2S , сжигается в факелах.

Принято считать, что сжигание газов, содержащих сероводород, обеспечивает охрану окружающей среды. Однако исследования показали, что образующиеся при сгорании (окислении кислородом воздуха) сероводорода сернистый и серный ангидриды вместе с образующимися водяными парами создают облака сернистой и серной кислот, выпадение которых в виде осадка оказывает вредное влияние на природную среду.

Для очистки углеводородных газов от H_2S промышленное применение получили абсорбционные процессы. В газовой промышленности в качестве абсорбента используют алканол амины (например, диэтанол амин), обеспечивающие высокую степень извлечения сероводорода и двуокиси углерода из газа. В целях комплексной очистки высокосернистого газа рекомендовано

[91] применять комбинированные поглотители КП-1, КП-5, содержащие физический и химический растворители.

За рубежом разработан ряд процессов, основанных на принципе абсорбции, Allied's Selexol, Shell's Sulfinol, Estasolvan, GAF, m-Pyrol, Fluor solvent и др.

H_2S и CO_2 можно удалить из потока газа посредством поглощения в горячих растворах карбоната калия. В зарубежной практике на этой основе разработаны процессы Catacarb, Benefield, Gimmarco – Vetrokole.

При очистке газов с малым содержанием CO_2 эти процессы не используются, так как в этом случае образующийся бисульфид калия очень трудно регенерировать.

В СевКавНИИгазе разработан специальный поглотительный раствор, в состав которого входят взвесь гидроокиси железа и кальцинированная сода (карбонат натрия). Новая технология очистки газа от сероводорода, внедренная в объединении Даг-нефть, предполагает промывку его растворами, содержащими гидроокись железа и соль угольной кислоты щелочного металла.

Для борьбы с загрязнением окружающей среды на буровой, а также на добывающей скважине предлагается применять взаимодействующие с сероводородом карбонаты катионов III и IV аналитических групп, в частности цинка, меди, железа и свинца [84].

Более перспективно использование гидроокисей двух- и трехвалентных металлов, в частности, гидроокиси кальция (известки) - наиболее дешевого и доступного материала [84]; образующийся сульфид кальция является тугоплавким и труднорастворимым соединением. Технология их применения зависит от конкретных условий. Так, в случаях регулируемых фонтанов или при исследовании скважин нейтрализацию сероводорода известью или иной гидроокисью можно осуществлять в потоке газа до факела. Рационально подавать водный раствор известки (известковое молоко) в отводы от буровых с применением инъекционного метода или принудительной закачкой с распыливанием. Расход известки (в пересчете на 100%-ную активность) должен быть эквивалентен количеству сероводорода, т.е. на нейтрализацию 1 кг H_2S расходуется 2,18 кг $Ca(OH)_2$. Возможно также ис-

пользование гидроокисей железа (двух- и трехвалентного), свинца, цинка, меди (двухвалентной),

Если на буровой отсутствуют гидроокиси или карбонаты вышеуказанных металлов, то для их быстрого приготовления можно пользоваться растворимыми солями (хлоридами или сульфатами) этих веществ. Следует обратить внимание на то, что прямое применение таких солей недопустимо из-за образования в продуктах сгорания газа паров соляной или серной кислоты, которые вредно влияют на окружающую среду. Приготовление гидроокисей следует проводить введением в водный раствор соли гидроокисей кальция или натрия, карбонатов -добавлением кальцинированной соды. Полученные таким путем гидроокиси и карбонаты без дополнительной подготовки могут применяться для очистки газа от сероводорода по технологии, идентичной технологии использования извести. Свежеприготовленные этим способом гидроокиси и карбонаты расходуются в меньших количествах, чем аналогичные товарные вещества.

Благодаря достижениям последних лет в области приготовления и регенерации адсорбентов, следует признать целесообразным использование адсорбционных методов в условиях строительства и эксплуатации буровых для очистки газа от сероводорода. Наиболее перспективны процессы, в которых используются адсорбенты с высокоразветвленной активной поверхностью: губчатое железо, молекулярные сита (кристаллические алюмосиликаты). При применении на бурящихся скважинах такой способ эффективен (при условии мобильности установок, что легко обеспечить) ввиду того, что не требует затрат времени буровой бригады на операции по приготовлению растворов, контролю за их параметрами и обеспечивает работу устройств в автоматическом режиме.

Внедрение очистки газов от сероводорода и связанная с этим ликвидация факелов позволяют избежать загрязнения окружающей среды двух- и трехокисью серы, сероводородом и окисью углерода.