

**В. Ю. Федоренко, М. М. Нигматуллин, В. В. Гаврилов,
А. С. Петухов, С. В. Крупин**

КИСЛОТНЫЕ СОСТАВЫ ДЛЯ ОБРАБОТКИ ПРИЗАБОЙНОЙ ЗОНЫ ПЛАСТА. ОПТИМИЗАЦИЯ ПО СОДЕРЖАНИЮ ИНГИБИТОРА КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ И ДЕЭМУЛЬГАТОРА КИСЛОТНО-НЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

Ключевые слова: кислотная обработка призабойной зоны пласта, ингибитор коррозии, деэмульгатор.

Подобраны ингибиторы коррозии снижающие скорость растворения стали в растворах кислот более чем в 100 раз. Измерены краевые углы смачивания и межфазное натяжение на границе раздела фаз реагента ИТПС-906-К в кислоте. В зависимости от температуры пласта и решаемой технологической задачи предложенный кислотный состав может быть ингибирован присадками ИТПС до требуемых значений скоростей коррозии.

Key words: acid stimulation of production well, corrosion inhibitor, demulsifier.

Corrosion inhibitors reducing speed of dissolution sent in solutions of acids more than in 100 time were found. Regional corners of wetting and an interphase tension on limit of the section of phases of reagent ITPS-906-K are measured in acid. Depending on temperature of a layer and a solved technological task the offered acid composition can be inhibited ITPS additives to demanded values of speeds of corrosion.

Интенсификация добычи нефти является актуальной задачей нефтяной отрасли. Наиболее распространенными воздействиями на призабойную зону пласта с целью восстановления и улучшения фильтрационных характеристик коллектора являются обработки скважин кислотными составами [1-6].

Целью настоящего исследования являлся подбор ингибитора кислотной коррозии для повышения срока службы скважинного оборудования при проведении кислотных обработок. Известно, что скорость кислотной коррозии определяется природой кислоты, сильно зависит от входящих в кислотный состав поверхностно-активных веществ и температуры. Согласно существующим стандартам на ингибированную соляную кислоту скорость коррозии при 20 °С не должна превышать 0.2 г/м²ч (ТУ 2122-017-52257004-2008), задача значительно усложняется при повышении температуры, при том, что температура пласта может достигать более 100°С.

В исследовании скорости кислотной коррозии использовали присадки серии ИТПС, представляющие собой композиции азотсодержащих органических веществ в растворителе ИТПС-508-Б, ИТПС-011-А и ИТПС-508-К, варьировались концентрации и соотношения реагентов. Тестирование проводили в диапазоне температур 60-90 °С, в котором типовые промышленные ингибиторы для хранения ингибированной соляной кислоты оказываются малоэффективными. Для исключения влияния различных присадок, содержащихся в технических соляных кислотах, кислотные составы готовили на основе кислот квалификации "хч".

Для тестирования готовили кислоту, в количестве 150 мл добавляли присадки и разливали по 50 мл в три пластиковые пробирки с завинчивающимися пробками.

Далее готовили пластины из стали Ст3 размером (25×20×2) мм, отверстием для подвеса диаметром 4 мм, находящимся на расстоянии 4

мм от верхнего края пластины. Стальные пластины очищали сначала шкуркой более крупной зернистости, потом шкуркой мелкой зернистости, проводя ею по поверхности в одном направлении вдоль длины пластины. С помощью штангенциркуля измеряли длину, ширину и толщину пластин. Пластины промывали водой, спиртом, сушили 2 минуты на воздухе и взвешивали. Подготовленные пластины хранили в эксикаторе.

В каждую пробирку с кислотой помещали одну пластину, далее пробирки с пластинами помещали в водяную баню, нагретую до температуры эксперимента. Пластины выдерживали 12 ч, вынимали, промывали проточной водой, затем спиртом, сушили и взвешивали.

Скорость коррозии стали (V), г/м²ч, вычисляли по формуле:

$$V = (m_1 - m_2) / 12 \cdot S,$$

где m_1 – масса пластины до начала анализа, г; m_2 – масса пластины после анализа, г; 12 – время анализа, ч; S – площадь пластины, м².

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов трех параллельных определений.

Результаты испытаний ингибитора коррозии ИТПС-508-Б представлены в таблице 1.

Добавление к 12%-ной соляной кислоте реагента ИТПС-508-Б в количестве 0.1% приводит к снижению скорости коррозии в 78 и 74 раза при 60°С и 75°С соответственно. При 90°С и концентрации ингибитора 0.2 снижение составляет 256 раз. В случае температуры 60°С, добавление к кислоте 0.05% ингибитора кислотной коррозии, скорость коррозии замедляется практически в 40 раз, далее при концентрации 0.1% до 78 раз, до 0.2% приводит к снижению в 146 раз. Дальнейшее увеличение концентрации ингибитора до 0.3% практически не изменяет скорости, наступает «насыщение», замедление 148 раз. В диапазоне концентраций 0.05-0.2%

зависимость изменений скорости коррозии от концентрации ингибитора практически линейна.

Таблица 1 - Скорости коррозии стали в соляной кислоте и смеси соляной и плавиковой кислот при различных температурах и концентрациях ингибитора кислотной коррозии ИТПС-508-Б

Концентрация кислоты, %		Температура, 0°С	Концентрация ингибитора, %	Скорость коррозии, г/м ² ч
HCl	HF			
1	2	3	4	5
12	-	60	-	111.06
			0.05	2.83
			0.1	1.42
			0.2	0.76
			0.3	0.75
		75	-	419.61
			0.1	5.66
			0.15	4.08
		90	-	1471.26
			0.2	5.75
			0.3	4.08
			0.4	2.66
15	-	60	-	202.90
			0.1	4.83
			0.2	2.00
		75	-	561.20
			0.2	4.83
			0.3	2.50
		90	-	1508.30
			0.3	28.08
			0.4	6.60
			0.5	3.50
12	3	60	-	131.90
			0.1	3.70
		75	-	326.60
			0.3	2.83
			0.4	2.08
		90	-	1321.00
			0.2	18.80
			0.5	6.33
			0.6	5.42
			0.7	3.17
10	2	60	0.04	1.75
			0.08	2.50
		75	0.1	2.92
			0.2	2.75
		90	0.3	7.42
			0.4	6.50
			0.5	4.75

В случае 15%-ной кислоты снижение более чем в 100 раз достигается при концентрации ингибитора 0.2% и температурах 60°С и 70°С, 101 и 116 раз соответственно. При 90°С в ряду концентраций 0.3, 0.4, 0.5, 0.6% замедление составляет 54, 228, 443 и 443 раз, так в диапазоне 0.3-0.5% изменения значительны, а при переходе 0.5-0.6% скорость коррозии практически не изменяется.

Таким образом ингибитор кислотной коррозии ИТПС-508-Б, достаточно эффективно ингибирует разбавленную соляную и глиноокислоту при повышенных температурах.

На следующем этапе работы мы провели исследование влияние концентрации деэмульгатора кислотно-нефтяных эмульсий ИТПС-906 марка К на физико-химические параметры кислотного раствора с целью определения оптимальной концентрации и последующее тестирование «готового кислотного состава».

Исследования проводили с помощью микроскопа сопряженного с камерой методом лежащей капли, поверхностное натяжение определяли методом отрыва кольца на тензиометре Дю Нуи на границе раздела фаз – кислота/воздух.

Скорость растворения карбонатов (мрамора) оценивали по следующей методике. Кубик мрамора квадратной формы взвешивают с точностью до второго знака, по линейным размерам вычисляли объем кубика и плотность. Средняя плотность использованного мрамора 2,5 г/см³. Подвешенный на нити кубик мрамора опускают в исследуемый состав и через равные промежутки времени (10-30 сек) вынимали, промывали водой, сушили и взвешивали, составляли таблицу с параметрами относительного времени растворения кубика и абсолютными значениями массы. Методом наименьших квадратов установили из угла наклона прямой на линейном промежутке скорость растворения (г/сек) в данном эксперименте. Абсолютное значение скорости растворения (г/м²*сек) нашли как угол наклона прямой, вычисленной в координатах (m/S) от времени, где m – масса кубика через определенные промежутки времени, S – площадь, вычисленная по уравнению:

$$S=6(m/\rho)^{2/3}.$$

Ниже представлены результаты измерений межфазного натяжения, краевых углов смачивания и скоростей растворения мрамора в соляной кислоте в присутствии реагента ИТПС-906. Измерения проводились без добавления реагента и в ряду концентраций 1, 2.5, 4 и 6%, полученные значения межфазного натяжения 51.01, 39.42, 36.75, 36.75, 36.53 мН/м соответственно; краевые углы смачивания 19.935, 17.596, 14.481, 13.406, 13.157 град. соответственно; скорости растворения мрамора 289, 84, 62, 59, 57 г/м²мин соответственно.

В испытанном ряду концентраций реагента ИТПС-906, наибольшие изменения значения краевого угла смачивания наблюдается при концентрации 2.5-4%. Межфазное натяжение, на границе раздела фаз раствора соляной кислоты / воздух, понижается до установленного значения при концентрации 2.5%, далее изменений не происходит. При введении 1% реагента ИТПС-906 скорость растворения мрамора снижается в 3.4 раза относительно кислоты, далее при концентрациях 2.5, 4 и 6% 4.7, 4,9 и 5.1 раз соответственно.

Из полученных данных, для практического применения в составах, наиболее целесообразным является использование ИТПС-906 в концентрации 4%, поскольку изменение физико-химических параметров в этой области концентраций невелики.

В заключительной части мы измерили скорости коррозии различных кислотных составов на базе 12%-ной соляной кислоты, содержащих реагент ИТПС-906 - 4 %, стабилизатор железа ИТПС-708 марки А 1.4% [1] при температурах 60, 75 и 90 °С с использованием различных ингибиторов коррозии серии ИТПС, которые испытывали отдельно или в комбинациях. Результаты испытаний представлены в таблице 2.

Таблица 2 - Скорости коррозии кислотных составов на базе 12%-ной соляной кислоты, содержащих реагент ИТПС-906 - 4 %, стабилизатор железа ИТПС-708 марки А 1.4% при температурах 60, 75 и 90 °С с использованием ингибиторов коррозии ИТПС-508-Б, ИТПС-011-А и ИТПС-508-К

Температура, °С	Ингибитор коррозии, %			Скорость коррозии, г/м ² ч
	ИТПС-508-Б	ИТПС-011-А	ИТПС-508-К	
60	0.2			1.50
		0.02		1.16
		0.2		0.83
		0.05	0.1	0.75
		0.02	0.16	0.08
			0.2	2.50
	0.5			0.83
		0.5		1.00
		1		0.92
75		0.1	0.5	0.06
	2			9.16
		2		10.83
		0.5	1	4.33
		0.5	2	3.66
		0.2	2	4.92
90		1	2	3.58
	3			15.83
		2		15.42
		3		15.83
		1	2	3.83

Все испытанные ингибиторы кислотной коррозии показывают высокую эффективность, позволяют снижать скорость растворения стали в кислоте в 100 и более раз при повышенной температуре. Введение в кислотный состав дополнительных присадок ИТПС-906 марки К и ИТПС-708, приводит к увеличению скорости коррозии, так для состава при 60° С и концентрации ингибитора коррозии ИТПС-508 марка Б 0,2 %, это увеличение составляет практически 2 раза, а с увеличением температуры эти значения значительно возрастают, так при 75°С и 90°С скорость коррозии превышают 5 г/м²ч даже при нагрузках 2 и 3%, соответственно. Совместное применение присадок ИТПС-011А и ИТПС-508К, оказывается более эффективным для снижения скорости коррозии кислотного состава. В зависимости от температуры пласта и решаемой технологической задачи кислотные составы могут быть ингибированы присадками ИТПС до требуемых значений скоростей коррозии.

Литература

- 1 В.Ю. Федоренко, М.М. Нигматуллин, А.С. Петухов, В.В. Гаврилов, С.В. Крупин, *Вестник Казанского технологического университета*, **14**, 13, 136-140(2011).
- 2 В.Ю. Федоренко, М.М. Нигматуллин, А.С. Петухов, В.В. Гаврилов, А.В. Волкова, С.В. Крупин, *Вестник Казанского технологического университета*, **14**, 13, 141-145(2011).
- 3 Кудинов, В. И. Основы нефтегазового дела. / В. И. Кудинов. –М.: Ин-т компьютерных исследований, 2005. – 720 с.
- 4 Крупин, С.В. Концепция развития методов увеличения нефтеизвлечения / С.В. Крупин и др. – К.: Изд. Казанского математического общества, 1997.-С. 219-240.
- 5 Харисов, Р.Я. Комплексный подход к выбору оптимального кислотного состава для стимуляции скважин в карбонатных коллекторах / Р.Я. Харисов, А.Е. Фоломеев, Г.Т. Булгакова, А.Г. Телин // Нефтяное хозяйство.-2011.- № 2.-С. 78-82.
- 6 Булгакова, Г.Т. Лабораторные и теоретические исследования матричной кислотной обработки карбонатов / Г.Т. Булгакова, А.Р. Шарифуллин, Р.Я. Харисов, А.В. Байзитова, А.Г. Телин, А.В. Пестриков // Нефтяное хозяйство.-2010.-№ 5.-С. 75-79.

© В. Ю. Федоренко – канд. хим. наук, зав. лаб. ООО «НПЦ «Интехпромсервис», vitalyfedorenko@yahoo.com; М. М. Нигматуллин - канд. тех. наук, ген. директор, ООО «НПЦ «Интехпромсервис»; А. С. Петухов – канд. хим. наук, ст. науч. сотр. той же организации; В. В. Гаврилов – канд. хим. наук, ст. науч. сотр. той же организации; С. В. Крупин – д-р техн. наук, проф., каф. физической и коллоидной химии КНИТУ, sta.krupin@yandex.ru.