

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 ее 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°C, 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°C		Концентрация ингибитора, %		Скорость коррозии, г/м2ч		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	0.6
3.40	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°C и 70°C, 101 и 116 раз соответственно. При 90°C 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 глинокислоту 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	0.1	0.5	0.06
75	2	9.16	2	10.83	0.5
1	4.33	0.5	2	3.66	0.2
2	4.92	1	2	3.58	90
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.