

## Исследование процессов эмульгирования и коррозии при подборе ингибиторов для соляной кислоты



А.И. Шипилов, к.х.н., Е.В. Крутихин, Е.В. Голубцова,  
Ю.В. Ившин (ЗАО «Полиэкс»)

**The investigation of emulsification and corrosion processes when selecting the inhibitors for hydrochloric acid**

A.I. Shipilov, E.V. Krutikhin, E.V. Golubtsova, Yu.V. Ivshin (POLYEX JSC)

Influence of hydrochloric acid corrosion inhibitors on stability of acid-oil emulsion and speed of corrosion attack, including at the heightened temperature is investigated. It is established, that the nature of inhibitor, used for protection of the metal equipment against acid corrosion, significantly influences on stability of acid-oil emulsion formed at the contact of acid and oil. Inhibitor «Soling», specially developed for oil and gas industry, efficiently protects the metal equipment from acid corrosion, including at high temperatures, reduces interfacial tension on the boundary acid – oil, and destroys acid-oil emulsion.

**Ключевые слова:** соляная кислота, ингибитор, деэмульсация, коррозия.  
**Адрес для связи:** ais@polyex.perm.ru

Эффективность стимуляции скважин и интенсификации добычи нефти и газа методом кислотных обработок во многом определяется качеством и физико-химическими свойствами ингибированной кислоты и композиций на ее основе. Как правило, качество ингибированной соляной кислоты контролируют по следующим параметрам: внешнему виду (отсутствию слоев и осадков); концентрации кислоты; содержанию трехвалентного железа, фтористого водорода, сульфатов; скорости коррозии металла при нормальных условиях. Рекомендуемые значения первых четырех параметров хорошо известны и, как правило, регламентируются. Максимально допустимая скорость коррозии также регламентируется (обычно составляет не более 0,2 г/(м<sup>2</sup>·ч) при температуре 20 °С). Это обеспечивается добавлением в кислоту специальных реагентов – ингибиторов коррозии, причем при выборе ингибитора солянокислотной коррозии в расчет обычно принимаются только его эффективность при температуре 20 °С и экономические факторы. Лишь в редких случаях приводятся данные о скорости коррозии при более высокой температуре. Современные повышенные требования к качеству и физико-химическим свойствам исходной ингибированной соляной кислоты и ее композиций, а также к технологиям их применения при обработке прискважинной зоны пластов (ПЗП) вызывают необходимость более жесткого контроля качества и использования других качественных и количественных параметров кислотных композиций.

При смешивании сырой нефти с обычной или отработанной кислотой могут образовываться стойкие нефтекислотные эмульсии, снижающие проницаемость ПЗП [1, 2]. Стойкость нефтекислотной эмульсии зависит от ряда факторов, среди которых определяющим является наличие компонентов, обладающих эмульгирующими и стабилизирующими свойствами. Это могут быть как природные соединения, находящиеся в

нефти, так и соединения техногенного характера, привносимые с кислотой или кислотной композицией.

Проведенные нами исследования показали, что стойкость образующейся нефтекислотной эмульсии при прочих равных условиях зависит от типа кислотного ингибитора, используемого для защиты металлического оборудования от коррозии. В статье рассматривается задача установления связи между стойкостью эмульсии, маркой ингибитора и важнейшей физической характеристикой ингибированной кислоты – межфазным натяжением на границе с углеводородом. Кроме того, протестирована способность исследованных ингибиторов защищать металлическое оборудование от солянокислотной коррозии при повышенной температуре.

В табл. 1 приведены некоторые физические характеристики товарных форм имевшихся в нашем распоряжении ингибиторов, а также оценено влияние типа ингибитора на стабильность нефтекислотной эмульсии. Межфазное натяжение измеряли по известной методике (метод объема капель) с помощью сталагмометра марки СТ-1. Приведенные средние значения межфазного натяжения получены из серии параллельных измерений (не менее трех опытов). Стойкость эмульсий тестировали следующим образом: равные объемы кислоты и нефти перемешивали на лабораторной мешалке в течение 15 мин при частоте вращения около 800 мин<sup>-1</sup>, затем эмульсию помещали в мензурку объемом 250 мл и визуально контролировали время ее полного разрушения. Хотя приготовление эмульсии по такой методике не в полной мере отражает процессы эмульгирования, протекающие в ПЗП, авторы считают, что качественная зависимость стойкости нефтекислотной эмульсии от природы (марки) используемого ингибитора солянокислотной коррозии сохранится и в пластовых условиях.

Величина межфазного натяжения на границе ингибированная кислота – керосин, т.е. поверхностная активность, у разных

**Таблица 1**

Показатели	Ингибитор			
	«Солинг» марки 3 (ТУ 2499-043-53501222-2004)	«НАПОР-КБ» (ТУ 2458-016-12966038-2002)	В-2 (ТУ 2499-353-05763458-2003)	ВНПП-2-В (ТУ 2499-001-34127433-98)
Температура застывания, °С	-35	-32	-42	-54
Удельная скорость коррозии при температуре 20 °С в 20%-ной соляной кислоте, г/(М <sup>2</sup> ·ч) (при массовой концентрации ингибитора, %)	0,149 (0,3)	0,085 (0,4)	0,094 (0,3)	0,190 (0,5)
Межфазное натяжение на границе кислотный состав (20%-ная соляная кислота, содержащая 0,3 % ингибитора) – керосин, мН·м	0,7	4,1	17,7	10,5
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,025	1,062	1,072	1,072
Стабильность эмульсии при смешении нефти Игринского ЦДН (Удмуртия)	Разрушение через 20 мин	Разрушение через 3 ч	Стабильна в течение 2 недель	Стабильна в течение суток

типов ингибиторов различается значительно (см. табл. 1) при сопоставимых значениях скорости коррозии (максимальное различие скорости коррозии составляет менее 2 раз при температуре 20 °С) и влияет на устойчивость нефтекислотной эмульсии (см. табл. 1): чем ниже межфазное натяжение, тем легче разрушается эмульсия. Очевидно, что этот параметр может использоваться для прогнозирования возможности применения ингибированной кислоты с целью повышения нефтеотдачи.

В то же время склонность к образованию эмульсий у разных типов нефтей различна. Поэтому на примере двух ингибиторов «Солинг» и ВНПП-2-В, различающихся межфазным натяжением более чем в 10 раз, исследовано их влияние на образование эмульсий различных типов нефтей (легкой, средней и тяжелой). При тестировании в пробирке объемом около 50 мл смешивали равные количества нефти и ингибированной соляной кислоты. Затем пробирку закрывали резиновой пробкой и встряхивали содержимое в течение 5 мин. Через 1 ч после встряхивания визуально фиксировали динамику расслоения и характер образующихся фаз. Если расслоения не произошло или произошло полное расслоение, то эксперимент завершили. При неполном расслоении отбирали нефтяную фазу и измеряли ее вязкость на вискозиметре ВПЖ.

Как следует из табл. 2, соляная кислота, ингибированная «Солингом», обладает деэмульгирующими свойствами и способствует лучшему разрушению эмульсий всех исследованных типов нефтей. Неразрушающаяся эмульсия образуется лишь в некоторых случаях при использовании легкой нефти Шершневого месторождения. Однако увеличение концентрации ингибитора «Солинг» до 1 % приводит к ее полному разрушению менее чем за 1 ч. Все исследованные нефти с кислотой, обработанной ингибитором ВНПП-2-В, образуют более стойкие эмульсии, причем увеличение концентрации ингибитора ВНПП-2-В до 1 % для легкой нефти не дает дополнительного деэмульгирующего эффекта.

Использование специальных «облагораживающих» добавок – взаимных растворителей, деэмульгаторов, высокоэффективных ПАВ высоких концентраций, – вероятно, может снизить, а иногда и устранить негативное влияние на стойкость образующейся эмульсии ингибиторов коррозии с низкой межфазной активностью, таких как В-2, ВНПП-2-В и др. Об этом свидетельствует анализ характеристик кислотной композиции серии КСПЭО-2, приготовленной с использованием разных ингибиторов. Набор специальных добавок в некоторой мере компенсирует негативное влияние ингибитора на способность кислотного состава к образованию нефтекислотной эмульсии,

**Таблица 2**

Месторождение	Тип нефти	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Вязкость, мПа·с	Ингибитор	Концентрация, %	Состояние состава после перемешивания (через 1 ч)	Вязкость нефтяного слоя, мПа·с
Шершневое	Легкая	0,864	13,2/4,2	«Солинг»	0,3	Однородная эмульсия	
					1	Полное расслоение	
				ВНПП-2-В	0,3	Однородная эмульсия	
					1	Однородная эмульсия	
Аптугайское	Средняя	0,892	43,2/11,6	«Солинг»	0,3	Расслоение примерно до 95 % первоначального объема кислоты	45,1/12,6
				ВНПП-2-В	0,3	Расслоение примерно до 65 % первоначального объема кислоты	47,1/12,9
Асьюльское	Тяжелая	0,915	117,1/19,7	Солинг	0,3	Расслоение примерно до 90 % первоначального объема кислоты	125,3/21,8
				ВНПП-2-В	0,3	Расслоение примерно до 70% первоначального объема кислоты	124,6/22,3

**Примечание.** В числителе приведена вязкость при температуре 20 °С, в знаменателе – при температуре 50 °С.

Таблица 3

Ингибитор, добавленный в кислотную композицию КСПЭО-2	Межфазное натяжение на границе КСПЭО-2 - нефть, мН·м	Время полного разрушения эмульсии, мин	Вязкость нефтяного слоя после полного расслоения, мПа·с
«Солинг»	0,2	10	17,7
«Напор-КБ»	0,2	15	17,9
В-2	0,3	15	17,6
ВНПП-2-В	0,2	15	16,9

Примечание. Рассматривается нефть Шершневого месторождения.

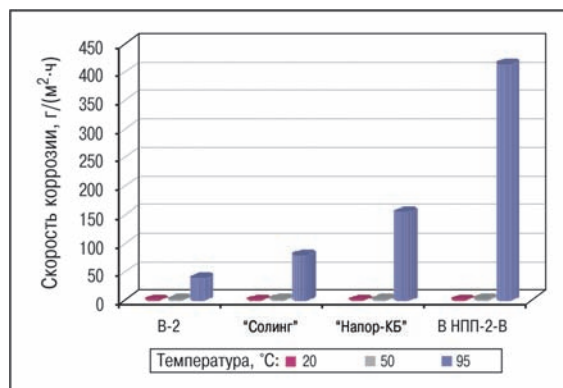
что следует из табл. 3. Однако негативный эффект сохраняется, так время полного разрушения эмульсии КСПЭО-2 – нефть в лабораторных условиях при ингибировании «Напором-КБ», В-2 и ВНПП-2-В в 1,5 раза больше, чем «Солингом» при сравнимых значениях вязкости нефтяного слоя. Не исключено, что в реальных условиях наблюдаемое различие в стойкости эмульсии может стать определяющим.

Очевидно, что обоснованный подход к выбору ингибитора для соляной кислоты, используемой с целью увеличения нефтеотдачи, должен учитывать все факторы, в том числе способность ингибитора защищать от коррозии металлическое оборудование при повышенных температурах. В табл. 4 приведены результаты тестирования ингибиторов концентрацией 0,4 % при температуре 95 °С, на рисунке – при температуре 20, 50 и 95 °С. Испытания при температуре 20 °С проводились в течение суток, при температуре 50 и 95 °С – в течение 2 ч без перемешивания с использованием 20%-ной синтетической соляной кислоты. Из рисунка видно, что при температуре 20 и 50 °С скорости коррозии металла при воздействии кислоты, ингибированной различными типами ингибиторов, низки и сопоставимы, но при высокой температуре (95 °С) разница увеличивается до 10 раз, причем скорость коррозии возрастает в ряду В-2 < «Солинг» < «Напор-КБ» < ВНПП-2-В. Лучший защитный эффект при высокой температуре проявляют ингибиторы В-2 и «Солинг», наихудший – ВНПП-2-В. Очевидно, что этот ингибитор может использоваться только для обработки низкотемпературных скважин. Важно отметить, что при ингибировании азбазной кислоты ингибитором В-2 скорость коррозии значительно выше, чем при обработке этим же ингибитором синтетической кислоты, что, очевидно, связано с наличием в азбазной кислоте примесей, негативно влияющих на ингибитор (см. табл. 4).

Таблица 4

Образец ингибитора	Скорость коррозии, г/(м <sup>2</sup> ·ч)		
	1 пласт	2 пласт	3 пласт
«Солинг»	82,1536	78,1462	77,0828
	Средняя – 79,1275		
«НАПОР-КБ»	151,6961	156,1633	156,1289
	Средняя – 154,6742		
ВНПП-2-В	313,397	527,9681	399,6143
	Средняя – 413,6600		
В-2	49,1652	29,3500	36,3920
	Средняя – 38,3024		
В-2'	Средняя – 148,88		

Примечание. Азбазная соляная кислота производства ОАО «Химпром» (г. Волгоград, ТУ 2122-389-05763458-2005), данные ООО «АстраханьНИПИгаз»; температура 98 °С.



Зависимость скорости коррозии в 20%-ной соляной кислоте от типа ингибитора при различных температурах

**Выводы**

1. Рациональный подход к выбору ингибитора для соляной кислоты, используемой с целью приготовления кислотных составов, закачиваемых в пласт для повышения нефтеотдачи, должен учитывать наряду с принятыми показателями оценку дополнительных важных критериев: способности защищать от коррозии металлическое оборудование при повышенных температурах и склонности ингибированной кислоты к образованию стойких нефтекислотных эмульсий.
2. Природа ингибитора, применяемого для защиты металлического оборудования от кислотной коррозии, существенно влияет на стойкость нефтекислотной эмульсии.
3. Межфазное натяжение на границе керосин – ингибированная соляная кислота хорошо коррелирует со стойкостью нефтекислотной эмульсии и может использоваться для прогнозного тестирования пригодности ингибированной кислоты для технологий увеличения нефтеотдачи.
4. Ингибитор коррозии «Солинг», разработанный специально для использования в технологиях добычи нефти, обеспечивает высокий защитный ингибирующий эффект по отношению к кислотной коррозии, в том числе при повышенной температуре, значительно снижает межфазное натяжение на границе кислота – нефть и придает кислоте хорошие деэмульгирующие свойства.

**Список литературы**

1. Грей Форес. Добыча нефти / Пер. с англ. – М.: ЗАО «Олимп-Бизнес», 2003. – 416 с.
2. Вопросы, возникающие при обработках добывающих и нагнетательных скважин кислотными композициями семейства «Химеко ТК», а также растворами кислот и солей с добавкой реагента «Нефтенол К» / М.А. Силин, Л.А. Магадова, Д.Ю. Елисеев (и др.) // Нефтяное хозяйство. – 2008. - № 9. – С.44-46.