

КИСЛОТНАЯ СТИМУЛЯЦИЯ: СЕМЬ РАЗ ОТМЕРЬ...



Как известно, кислотная стимуляция добывающих скважин является одним из важнейших современных элементов технологии повышения нефтеотдачи пласта. Среди отечественных сервисных и нефтедобывающих компаний для этих целей наиболее широко используется ингибированная соляная кислота и кислотные композиции (составы) на ее основе.

Эффективность кислотной стимуляции нефтяных скважин существенным образом зависит от качества применяемой соляной кислоты. Присутствие в ней даже незначительного количества ионов железа и других примесей приводит к резкому снижению эффективности кислотной обработки призабойной зоны пласта скважин и, в конечном итоге, к существенному снижению планируемого прироста добычи углеводородов с обработанной скважины.

Также повышенное содержание ионов железа ведет к необходимости использовать ингибиторы коррозии в высоких концентрациях.

Анатолий ШИПИЛОВ

Технический директор,
ЗАО «Полиэкс»

В настоящий момент для производства ингибированной соляной кислоты компании-производители зачастую используют абгазную соляную кислоту, являющуюся отходом химических производств, и ингибитор солянокислотной коррозии, который подбирается с учетом возможности ингибировать конкретную абгазную кислоту, поступающую в виде отхода с того или иного производства.

Нормируемые показатели качества абгазных кислот, согласно ТУ производителей, — это внешний вид, концентрация кислоты, содержание железа (обычно на уровне 0,03%, 300 ppm) и допустимая скорость коррозии при 20 °С (менее 0,2 г м²/ч).

Повышенное содержание железа в абгазных кислотах имеет существенные негативные последствия для нефте- и газодобытчиков, т.к. оно всегда приводит к образованию гидроокиси железа после истощения кислоты и, как следствие, к кальматации и снижению проницаемости призабойной зоны пласта (ПЗП), что ведет к падению добычи углеводородов с обрабатываемой скважины.

Далее, помимо образования гидроокиси железа в ПЗП, в случае использования абгазной соляной кислоты у клиента всегда появляется еще одна проблема — возникает необходимость использовать ингибиторы коррозии в высоких концентрациях, что со своей стороны может приводить к образованию устойчивых нефтекислотных эмульсий и кальматации ПЗП.

Так, увеличение содержания трехвалентного железа в отработанной до 0,25% кислоте приводит к снижению проницаемости керна до 20 раз. Проницаемость не снижается только при содержании железа в отработанной кислоте менее 0,00005% (0,5 ppm).

Другим негативным моментом присутствия в соляной кислоте ионов железа является необходимость повышенного расхода ингибитора для гарантированного обеспечения допустимой скорости коррозии.

Таким образом, увеличение концентрации хлорида железа в соляной кислоте до 0,01% приводит к снижению эффективности всех ингибиторов (ВНПП-2-В, ИКУ, КИ-2), на которых проводились исследования. Причем снижение эффективности в зависимости от случая могло достигать от 3 до 5 раз.

Следовательно, для восстановления защитного эффекта рабочая концентра-

ция ингибитора в абгазных кислотах должна многократно повышаться, что, помимо собственно экономических потерь клиента от снижения нефтедобычи с конкретной скважины, ведет к удорожанию и закупаемой абгазной кислоты в пересчете на основное вещество.

Другой причиной, приводящей к необходимости повышать концентрацию ингибитора в соляной кислоте, является требование обеспечить низкую скорость коррозии при повышенных температурах, что становится особенно актуально при кислотных обработках высокотемпературных скважин (см. «Зависимость скорости коррозии от ингибитора при температуре 95 °С»).

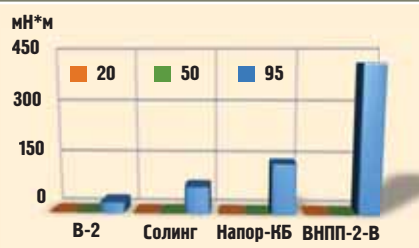
Скорость имеет значение

При температуре 20 и 50 °С скорости коррозии у различных ингибиторов сопоставимы, но при высокой температуре (95 °С) защитный эффект ингибитора в синтетической соляной кислоте отличается более чем в десять раз (см. «Зависимость скорости коррозии от ингибитора при температуре 95 °С» и «Зависимость скорости коррозии (г/м²ч) в 20%-ной HCl от типа ингибитора при различных температурах»). Причем скорость коррозии увеличивается в ряду В-2 < «Солинг» < Напор-КБ < ВНПП-2-В. Лучший

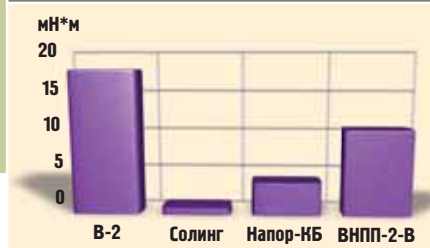
ФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИНГИБИТОРОВ И СКОРОСТЬ КОРРОЗИИ

Наименование показателя	Солинг марка 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)
1. Температура застывания, °С	-35	-32	-42	-54
2. Удельная скорость коррозии при 20 градусах С в 20% HCl, г/м ² ч при концентрации ингибитора (% масс)	0,149 (0,3%)	0,085 (0,4%)	0,094 (0,3%)	0,190 (0,5%)
3. Межфазное натяжение на границе: кислотный состав (20% HCl, инг.0,3%) – керосин, мН/м	0,7	4,1	17,7	10,5
4. Плотность, г/см ³	1,025	1,062	1,072	1,072
5. Стабильность эмульсии при смешении нефти (Удмуртия, Игринское ЦДН 20=0,891 г/см ³) и ингибированного кислотного состава (10% HCl, 0,3% ингибитора)	Разрушается через 20 минут	Разрушается через 3 ч	Стабильна в течение 2 недель	Стабильна в течение суток

ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ КОРРОЗИИ (Г/М²Ч) В 20%-НОЙ НСЛ ОТ ТИПА ИНГИБИТОРА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ



МЕЖФАЗНОЕ НАТЯЖЕНИЕ НА ГРАНИЦЕ КЕРОСИН - 20% НСЛ, ИНГИБИРОВАННОЙ РАЗЛИЧНЫМИ ИНГИБИТОРАМИ



защитный эффект при температуре 95 С° проявляют ингибиторы В-2 и «Солинг», наихудший результат — у ВНПП-2-В. Важно отметить, что при ингибировании ингибитором В-2 абгазной кислоты скорость коррозии многократно выше, чем при ингибировании им же синтетической кислоты, что, очевидно, связано с наличием в абгазной кислоте примесей, негативно влияющих на ингибитор.

Необходимость использовать ингибитор для абгазных кислот в высоких концентрациях по вышеприведенным причинам (наличие в кислоте ионов железа и повышенная температура) не только экономически невыгодна, но и имеет отрицательные последствия, связанные с эмульсообразованием.

Как известно, при контакте кислоты и нефти происходит образование стойких нефтекислотных эмульсий, негативно влияющих на проницаемость ПЗП, а значит, и эффективность кислотной стимуляции.

Стойкость нефтекислотной эмульсии зависит от ряда факторов, среди которых определяющим является наличие в компонентах эмульсии поверхностно-активных веществ (ПАВ-эмульгаторов). Это могут быть как природные соединения, находящиеся в нефти, так и соединения техногенного характера, и, в первую очередь, ингибиторы кислотной коррозии (см. «Физические характеристики ингибиторов и скорость коррозии» и «Межфазное натяжение на границе керосин - 20% НСЛ, ингибированной различными ингибиторами»).

Влияние на эмульсообразование

Примечательно, что величина межфазного натяжения на границе ингибированная кислота — керосин, то есть поверхностная активность у разных типов ингибиторов отличается более чем в 20 раз при сопоставимых значениях скорости коррозии (максимальное отличие скорости коррозии — менее чем в два раза при 20 С°) и хорошо коррелирует со склонностью к образованию нефтекислотной эмульсии. Очевидно, что этот параметр может использоваться для прогнозного тестирования пригодности ингибированной кислоты для технологий ПНП.

С другой стороны, хорошо известно, что склонность к образованию эмульсий у различных типов нефти различна. Поэтому на примере двух ингибиторов, «Солинг» и «ВНПП-2-В», отличающихся по межфазному натяжению более чем в де-

сять раз, было исследовано их влияние на эмульсообразование различных типов нефти: «легкой», «средней» и «тяжелой» (см. «Влияние ингибиторов на стойкость нефтекислотной эмульсии»).


Результаты исследований показали, что соляная кислота, ингибированная «Солингом», обладает деэмульгирующими свойствами и способствует лучшему разрушению эмульсий для всех исследованных типов нефти.

Не разрушающаяся эмульсия образуется лишь при использовании «легкой» нефти Шершневского месторождения (Пермский край). Однако увеличение концентрации ингибитора «Солинг» до 1% приводит к полному разрушению эмульсии менее чем за один час. Все исследованные виды нефти с кислотой, ингибированной ВНПП-2-В, образуют более стойкие эмульсии. Более того, увеличение концентрации ингибитора

ВНПП-2-В до 1% для «легкой» нефти не оказывает никакого дополнительного деэмульгирующего эффекта.

Выводы

Тип ингибитора кислотной коррозии влияет на стойкость образующейся при контакте кислоты и нефти нефтекислотной эмульсии. Что, в свою очередь, может приводить к снижению эффективности кислотной обработки из-за образования стойких нефтекислотных эмульсий.

Таким образом, наиболее эффективным вариантом для кислотной стимуляции нефтяных скважин и повышения нефте- и газоотдачи пластов является использование соляной кислоты с минимальным содержанием ионов железа (менее 1 ppm) и ингибированной с использованием ингибиторов с низким межфазным натяжением. 

ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ КОРРОЗИИ ОТ ИНГИБИТОРА ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 95°С

Образец ингибитора	Конц. инг., %	Скорость коррозии, г/м ² ч		
		1 пласт.	2 пласт.	3 пласт.
1. Солинг м.З	0,4	82,1536	78,1462	77,0828
		Среднее по 3 – 79,1275		
2. НАПОР-КБ	0,4	151,6961	156,1633	156,1289
		Среднее по 3 – 154,6742		
3. ВНПП-2-В	0,4	313,397	527,9681	399,6143
		Среднее по 3 – 413,6600		
4. В-2	0,4	49,1652	29,3500	36,3920
		Среднее по 3 – 38,3024		
5. В-2* Абгазная НСЛ производства ОАО «Химпром» г.Волгоград ТУ 2122-389-05763458-2005		Среднее по 3 – 148,88*		

ВЛИЯНИЕ ИНГИБИТОРОВ НА СТОЙКОСТЬ НЕФТЕКИСЛОТНОЙ ЭМУЛЬСИИ

Нефть, месторождение, плотность, вязкость	Ингибитор, концентрация	Состояние состава после перемешивания (через 1 час)	Вязкость нефтяного слоя	
			20, мПа·с	50, мПа·с
«легкая» нефть Шершневское месторождение: 20=0,864 г/см ³ , 20=13,2 мПа·с, 50=4,2 мПа·с	Солинг м.З, 0,3%	однородная эмульсия		
	Солинг м.З, 1%	полное расслоение		
	ВНПП-2-В, 0,3%	однородная эмульсия		
	ВНПП-2-В, 1%	однородная эмульсия		
«средняя» нефть Апугайское месторождение: 20=0,892 г/см ³ , 20=43,2 мПа·с, 50=11,6 мПа·с;	Солинг м.З, 0,3%	Расслоение ~95% от первоначального объема кислоты	45,1	12,6
	ВНПП-2-В, 0,3%	Расслоение ~65% от первоначального объема кислоты	47,1	12,9
«тяжелая» нефть Аскульское месторождение: 20=0,915 г/см ³ , 20=117,1 мПа·с, 50=19,7 мПа·с;	Солинг м.З, 0,3%	Расслоение ~90% от первоначального объема кислоты	125,3	21,8
	ВНПП-2-В, 0,3%	Расслоение ~70% от первоначального объема кислоты	124,6	22,3