

ИССЛЕДОВАНИЯ АДсорбЦИОННО-ДЕсорбЦИОННЫХ СВОЙСТВ СОСТАВА ДЛЯ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ СОЛЕОТЛОЖЕНИЙ В СКВАЖИННОМ ОБОРУДОВАНИИ

Шангараева Л.А.¹, Петухов А.В.¹

¹ФГБОУ ВПО «Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург, Россия (199106, Санкт-Петербург, 21-я линия В.О., д.2), e-mail: l.shangaraeva@mail.ru

Проблема отложений солей является постоянным спутником эксплуатации скважинного и подземного оборудования, как на начальных, так и на завершающих стадиях разработки нефтяных месторождений. Несмотря на различные причины процесса солеотложения в зависимости от длительности разработки залежей, его последствия одинаково негативно влияют на эффективность добычи нефти. В работе представлены результаты лабораторных экспериментов по определению адсорбционно-десорбционных свойств разработанных и существующих ингибиторов солеотложений, которые проведены на образцах керна. Исследованы различные составы и показана их эффективность. Разработан ингибирующий состав для закачки в добывающие скважины, который хорошо адсорбируется в терригенных коллекторах и достаточно медленно десорбируется в процессе эксплуатации скважин, предотвращая отложение неорганических солей в скважинном оборудовании.

Ключевые слова: солеотложения, ингибитор солеотложений, адсорбционно-десорбционные свойства.

RESEARCH OF THE SCALE INHIBITOR'S ADSORPTION-DESORPTION PROPERTIES IN THE DOWN-HOLE EQUIPMENT

Shangaraeva L.A.¹, Petukhov A.V.¹

¹National mineral resources university «Mining», Saint-Petersburg, Russia (199106, Saint-Petersburg, 21st line V.O., 2), e-mail: l.shangaraeva@mail.ru

The problem of scale is very common in the process of oil production at the initial and the final stages of field development. Despite the different causes scale depending on the stage of development, its consequences are equally negative impact on the process of oil production. The results of laboratory experiments to determine the adsorption-desorption properties of the developed and the existing scale inhibitor on drill core formation model are presented. Different compositions are investigated and their effectiveness is shown. Chemical compositions, which have the property to adsorb quickly and to desorb slowly during the operation of the well and to prevent scale, are worked out.

Key words: scale, scale inhibitor, adsorption-desorption properties.

Введение

Одним из видов осложнений, возникающих при разработке нефтяных и газовых месторождений, являются отложения различных неорганических солей. Данному процессу подвержены скважинное (эксплуатационная колонна, НКТ, ЭЦН) и наземное оборудование промысловые коммуникации, а также призабойная зона пласта. Это нередкое явление, особенно на заключительных стадиях разработки, приводит к преждевременному отказу скважинных насосов, снижению выработки запасов нефти из-за уменьшения дебита скважины и другим негативным явлениям.

В настоящее время наиболее распространенным в практике разработки месторождений является метод реагентной защиты поверхности нефтепромыслового оборудования от образования отложений неорганических солей (в основном карбонатов кальция, а также сульфатов кальция и бария). В промысловой практике наиболее

эффективным считается метод закачки водного раствора ингибитора солеотложений в ПЗП для его последующего достаточно продолжительного выноса в ствол скважины при ее эксплуатации. Существующая практика выбора эффективного реагента для конкретных скважин основана на подборе марки ингибитора, закачиваемого в ПЗП исходя только из его ингибирующей способности при его взаимодействии с попутными водами определенного химического состава. Однако при этом адсорбционно-десорбционные характеристики ингибитора, от которых зависит эффективность и длительность действия выбранного раствора величина адсорбции реагента на породе и последующая его десорбция, как правило, не учитываются [1]. В то же время известно, что нефтегазоносные породы обладают различной смачиваемостью и разной сорбционной способностью. Поэтому к ингибитору солеотложений необходимо предъявлять достаточно жесткие требования. Он должен быстро и в большом количестве адсорбироваться на поверхности продуктивных пород при закачке, и достаточно медленно десорбироваться с поверхности породы при эксплуатации скважины в объемах, достаточных для предотвращения солеотложений.

Исследования адсорбционно-десорбционных свойств реагентов, используемых для ингибирования солеотложений

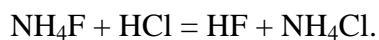
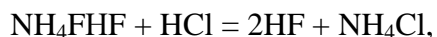
Применение кислотосодержащих добавок позволяет улучшить адсорбционно-десорбционные свойства ингибиторов солеотложения, приготовленных на основе органических фосфатов. Так, например, нитрилотриметилфосфоновую кислоту (НТФ) применяют совместно с соляной кислотой [4]. Обработка поверхности продуктивных пород ингибирующей композицией, содержащей соляную кислоту, снижает поверхностное натяжение на границе «порода-нефть-ингибирующий раствор» и позволяет лучше подготовить поверхность породы к адсорбции за счет отторжения пленочной нефти и гидрофилизации поверхности. При этом также происходит увеличение шероховатости породы за счет химического взаимодействия соляной кислоты с карбонатными минералами.

Известно, что в Волго-Уральской провинции, основная добыча нефти осуществляется из девонских залежей, связанных с терригенными коллекторами, представленными песчаниками, в состав которых входят карбонатные минералы. Исходя из этого, для улучшения адсорбционно-десорбционных характеристик ингибитора необходимо использовать реагенты, снижающие поверхностное натяжение на границе «нефть-порода-ингибирующий раствор» и позволяющие увеличить поверхность контактирования как с силикатными и алюмосиликатными минералами, так и карбонатной составляющей.

Такими свойствами обладает разработанный состав, содержащий оксиэтилидендифосфоновую кислоту (ОЭДФ), бифторид аммония, соляную кислоту, изопропиловый спирт и неионогенный ПАВ. Бифторид аммония, растворяясь в соляной

кислоте, частично ее нейтрализует и в результате этой реакции образуется плавиковая кислота.

Реакция происходит по следующей схеме:



Плавиковая кислота способна реагировать с силикатными и алюмосиликатными минералами. Наиболее активно реагирует HF с алюмосиликатами, присутствующими в каолиновых глинах, аргиллитах и других горных пород. Образовавшийся в результате реакции плавиковой кислоты и такой горной породы фтористый кремний, реагируя с водой, в свою очередь образует гидрат окиси кремния, который по мере снижения кислотности раствора переходит из золя в студнеобразный гель, запечатывающий поровое пространство. Для предупреждения образования в поровом пространстве геля кремниевой кислоты плавиковая кислота при обработке терригенных коллекторов применяется только в смеси с соляной. Соляная кислота в растворе обеспечивает повышенную кислотность среды и предотвращает образование геля из гидрата окиси кремния, так как практически не вступает в реакцию с кремнистыми соединениями. Кроме того, соляная кислота способна очищать поверхность породы от пленочной нефти, изменяя ее смачиваемость и тем самым обеспечивая равномерную и полную адсорбцию ингибитора солеотложений.

Взаимодействие плавиковой кислоты с кварцем и каолином, входящими в состав терригенных коллекторов происходит по следующей схеме:



Разработка и испытания ингибирующего солеотложения раствора на основе ОЭДФ в лабораторных условиях осуществлялась в четыре этапа. Вначале подбиралось оптимальное содержание в растворе соляной кислоты и бифторида аммония по результатам определения поверхностного натяжения на границе нефть - кислотные растворы. В лабораторных экспериментах использовали нефть из скважин Миннибаевской площади Ромашкинского месторождения. На втором этапе определялась концентрация ОЭДФ, обеспечивающая необходимое снижение поверхностного натяжения на границе нефть – кислотные растворы. Затем изучалась ингибирующая способность разработанного состава. На четвертом этапе определялась адсорбционно-десорбционная характеристика ингибирующего солеотложения раствора.

В лабораторных условиях был исследован интервал концентраций бифторида аммония 0-5% в кислотных растворах, а содержание соляной кислоты изменялось от 3-15 %, т.е. в пределах значений, рекомендуемых для обработки терригенных и карбонатных

коллекторов. Результаты лабораторных определений поверхностного натяжения кислотного раствора на границе нефть - кислотные растворы приведены в табл. 1.

Таблица 1

Поверхностное натяжение на границе нефть-кислотный раствор при различных содержаниях бифторида аммония и соляной кислоты в ингибирующем растворе

Концентрация соляной кислоты, % масс.	Поверхностное натяжение (мН/м) при различной концентрации бифторида аммония, % масс.						
	0	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
3	19,79	17,19	11,91	8,83	7,47	6,92	6,81
5	14,23	8,27	7,61	7,01	6,07	5,98	5,83
7	8,37	6,89	5,91	5,39	5,13	4,99	4,85
10	5,11	4,98	4,24	3,98	3,81	3,68	3,56
12	4,65	4,05	3,81	3,64	3,57	3,52	3,49
15	4,18	3,88	3,67	3,48	3,54	3,48	3,45

Данные, представленные в табл. 1, свидетельствуют о том, что повышение концентрации обоих реагентов снижает величину поверхностного натяжения, однако большее влияние на это оказывает соляная кислота. Наиболее оптимальными концентрациями в растворе являются 0,5-2% бифторида аммония и 7-10% соляной кислоты. При таком сочетании величина поверхностного натяжения композиции на границе нефть - кислотные растворы уменьшаются до 6,89 - 3,98 мН/м.

Добавление в кислотный раствор ОЭДФ позволяет дополнительно уменьшить величину поверхностное натяжения. При закачке в призабойную зону пласта обычно рекомендуется применять 1-5% раствор ОЭДФ. Изменения поверхностного натяжения при добавлении ОЭДФ в раствор были изучены в лаборатории. Для этого были приготовлены и исследованы водные растворы с содержанием 0,5-2% бифторида аммония, 7-10% соляной кислоты и ОЭДФ в интервале 0,5-5%. В табл. 2 приведены результаты определения величины поверхностного натяжения на границе «нефть - кислотный раствор» при различном содержании ОЭДФ в композиции.

Таблица 2

Результаты измерения величины поверхностного натяжения на границе «нефть-кислотный раствор» при различном содержании ОЭДФ

Состав водного кислотного раствора, % масс.	Поверхностное натяжение (мН/м) при различной концентрации ОЭДФ, % масс.					
	0	0,5	1,0	2,0	3,0	5,0
NH ₄ F- 0,5 и HCl -5	8,27	5,83	4,57	3,15	2,33	2,08
NH ₄ F -1 и HCl -7	5,91	3,31	3,08	2,52	1,82	1,19

NH ₄ F - 2 и HCl -10	3,98	2,88	2,06	1,94	1,68	1,06
---------------------------------	------	------	------	------	------	------

Из табл. 2 видно, что даже незначительное добавление в раствор ОЭДФ приводит к существенному снижению его поверхностного натяжения. Этот эффект заметно увеличивается до величины концентраций ОЭДФ 3%. Таким образом, оптимальной концентрацией должно быть содержание ОЭДФ не менее 2-3%. Дальнейшее снижение поверхностного натяжения на границе «нефть - кислотный раствор» может быть достигнуто добавлением к ингибирующему раствору катионактивных или неионогенных ПАВ.

Оценка адсорбционной и десорбционной способности разработанного ингибирующего состава проводилась в лабораторных условиях путем проведения экспериментов по фильтрации ингибирующих растворов на установке оценки качества повреждения пласта FDES-645 компании Coretest Systems Corporation.

Первым этапом лабораторных экспериментов было насыщение керна нефтью. Затем проводилось вытеснение нефти ингибирующим раствором до постоянства концентрации ОЭДФ на входе и выходе из кернодержателя. В процессе адсорбции было прокачено до 10 поровых объемов изучаемых растворов. После выдержки на установление адсорбционного равновесия (1 сутки) начинали вытеснять ингибирующий раствор пластовой водой. С этого момента изучался процесс десорбции. Как в период адсорбции, так и в период десорбции на выходе из кернодержателя периодически отбирались пробы жидкости и определялась концентрация фосфоорганического ингибитора ОЭДФ. Пробы жидкости в процессе десорбции отбирались до полного исчезновения в их составе ингибитора.

Для сопоставления процессов адсорбции различных ингибиторов изучалось три состава:

1. 3 % ОЭДФ + 1 % NH₄F + 7% HCl + 0,1 ПАВ + вода до 100 %;
2. 2 % ОЭДФ + 2 % NH₄F + 10 % HCl + 0,1 ПАВ + вода до 100 %;
3. 5 % водный раствор ингибитора СНПХ-5314.

Таблица 3

Изменение относительной концентрации ингибитора солеотложения ОЭДФ в процессе адсорбции

Количество прокаченного состава (в объемах пор)	Относительная концентрация ОЭДФ (доли единиц)		
	3% ОЭДФ + 1% NH ₄ F + 7% HCl + 0,1 ПАВ + вода до 100%	2% ОЭДФ + 2% NH ₄ F + 10% HCl + 0,1 ПАВ + вода до 100%	СНПХ-5314
1	0,568	0,271	0,327
2	0,760	0,680	0,338

3	0,834	0,722	0,405
4	0,874	0,789	0,514
5	0,876	0,843	0,583
6	0,884	0,882	0,672
7	0,938	0,941	0,676
8	0,982	0,988	0,853
9	1	1	0,981
10	1	1	1

Учитывая то обстоятельство, что исходные концентрации ОЭДФ в ингибирующих композициях различны, то сравнивать можно только динамику относительных концентраций растворов. При этом относительная концентрация определяется отношением текущей концентрации ОЭДФ к исходной. В табл. 3 приведены результаты относительных концентраций ОЭДФ в процессе адсорбции.

Сопоставляя относительные концентрации ОЭДФ при адсорбции, можно заключить, что адсорбция протекает быстрее в случае применения ингибирующего состава № 1.

Лабораторные исследования показали, что равновесное состояние достигается при прокачке девяти поровых объемов этого ингибирующего раствора на пластовой воде.

После выдержки на адсорбционное равновесие ингибирующий раствор вытесняли водой. В табл. 4 приведены результаты определения относительной концентрации ОЭДФ в процессе десорбции.

Оптимальная концентрация ОЭДФ, рекомендуемая для промышленной практики, составляет 5 - 10 мг/л, а соответствующая относительная концентрация составляет 0,0001.

Таблица 4

Изменение относительной концентрации
ингибитора солеотложения ОЭДФ в процессе десорбции

Количество прокаченного состава (в объемах пор)	Относительная концентрация ОЭДФ (доли единиц)		
	3 % ОЭДФ + 1 % NH ₄ F + 7% HCl + 0,1 ПАВ + вода до 100 %	2 % ОЭДФ + 2 % NH ₄ F + 10 % HCl + 0,1 ПАВ + вода до 100 %	СНПХ-5314
1	2	3	4
1	0,7625	0,66000	0,48600
2	0,3225	0,42400	0,36900
3	0,1525	0,24000	0,25100
4	0,1255	0,14200	0,16800
5	0,095	0,11800	0,09600
6	0,0725	0,07600	0,06700
7	0,038	0,03900	0,04100
8	0,015	0,01880	0,02700
9	0,01	0,01400	0,01600
10	0,004	0,01600	0,01100
11	0,0037	0,01500	0,00820

12	0,0035	0,00950	0,00780
13	0,0031	0,00630	0,00520
14	0,0029	0,00320	0,00330
15	0,0025	0,00118	0,00210
16	0,0021	0,00117	0,00200
17	0,0015	0,00116	0,00140
18	0,001	0,00103	0,00130
19	0,0012	0,00100	0,00120
20	0,0017	0,00092	0,00094
21	0,001	0,00085	0,00073
22	0,00065	0,00064	0,00062
23	0,00054	0,00042	0,00037
24	0,00041	0,00024	0,00029
25	0,00033	0,00015	0,00017
26	0,00022	0,00013	0,00014
27	0,00022	0,00012	0,00013
28	0,00021	0,00012	0,00015
29	0,00023	0,00011	0,00011
30	0,00017	0,00011	0,00010
31	0,00015	0,00010	0,00010
32	0,00015	0,00010	0,00011
33	0,00012	0,00011	0,00011
34	0,00011	0,00011	0,00012
35	0,00015	0,00010	0,00011
36	0,00011	0,00010	0,00009
37	0,00012	0,00009	0,00008
38	0,00012	0,00010	0,00009
39	0,00012	0,00007	0,00008
40	0,00011	0,00006	0,00006
41	0,00012	0,00006	0,00002
42	0,00011	0,00005	0,00001
1	3	2	4
43	0,00011	0,00004	0
45	0,00012	0,00003	0
46	0,00011	0,00003	0
47	0,00009	0,00002	0
48	0,00010	0	0
49	0,00007	0	0
50	0,00005	0	0
51	0,00002	0	0
52	0,00002	0	0
53	0	0	0

Из табл. 4 видно, что при прокачке 30 поровых объемов воды обеспечивается вынос реагента, достаточный для эффективной защиты от отложения солей при использовании ингибитора СНПХ-5314. При использовании разработанного ингибирующего состава под № 1 эффективная защита от солеотложений при добыче нефти из аналогичных пород обеспечивается при прокачке 48 поровых объемов воды, а состава под № 2 при прокачке 38 поровых объемов воды. Это указывает на то, что применение разработанного состава солеотложения под № 1 позволяет в 1,6 раза увеличить продолжительность десорбции по сравнению с применением широко используемого ингибитора солеотложений СНПХ-5314.

Заключение

Разная эффективность исследуемых составов объясняется различным механизмом воздействия на продуктивные породы вводимыми кислотными добавками. Лабораторные исследования показали, что десорбция с породы при использовании разработанного

ингибирующего состава значительно продолжительнее, чем при применении существующих аналогов, таких как СНПХ-5314.

Список литературы

1. Ибрагимов Н.Г., Хафизов А.Р., Шайдаков В.В. Осложнения в нефтедобыче/ Под ред. Н.Г.Ибрагимова, Е.И. Ишемгужина. - Уфа: Монография, 2003. – 302 с.
2. Кашавцев В.Е. Солеобразование при добыче нефти/ В.Е. Кашавцев, И.Т. Мищенко. – М.: 2004. – 432 с.
3. Крабтри М., Эслингер Д., Флетчер Ф., Миллер М. Борьба с солеотложениями - удаление и предотвращение их образования.// Нефтегазовое обозрение. - 2002. - №2. С. 52-73.
4. Лялина Л.Б., Усикова Т.П. Адсорбция ингибитора отложения солей НТФ и композиций на его основе // Нефт. хозяйство. - 1983. - № 11. - С.59-61.
5. Рагулин В.В. Перспективная технология предупреждения солеотложения в добывающих скважинах / В.В. Рагулин, А.И. Волошин, И.М. Ганиев и др. // Нефтяное хозяйство. - 2008. - № 11. - С.62 – 65.

Рецензенты:

Николаев Н. И., доктор технических наук, профессор кафедры РНГМ Национального минерально-сырьевого университета «Горный», г.Санкт-Петербург.

Макаревич В.Н., доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник ФГУП ВНИГРИ, г.Санкт-Петербург.