

ВАК 25.00.15, 25.00.09, 02.00.13

УДК 622.276.63

**Сравнительный анализ эффективности различных кислотных составов деэмульгаторов добывающих скважинах
Исаев А. А.¹, Тахаутдинов Р. Ш.², Малыхин В. И.³,
Шарифуллин А. А.⁴**

ООО УК «Шешмаойл», г. Альметьевск

Проведены эксперименты по оценке эффективности растворения карбонатных отложений. Изучено влияние реагента на изменение фильтрационных характеристик карбонатной пористой среды. Осуществлён подбор компонентов в состав нефтекислотной композиции на основе химпродукта «Сульфойл-К» для проведения кислотного ГРП на высокотемпературных скважинах. Показана возможность использования химпродукта «Сульфойл-К» в качестве основы для создания кислотных составов для проведения процедур очистки глубинно-насосного оборудования скважин от отложений карбонатных солей, а также добавки для создания композиции-разглизатора на основе пероксида водорода. Проведён сравнительный анализ деэмульгаторов «Реапон OFC-D» и «Дивойл».

Ключевые слова: *растворение карбонатных отложений, «Сульфойл-К», пероксид водорода, деэмульгатор «Дивойл».*

Comparative analysis of the efficiency of various acid compositions and demulsifiers in production wells

Isaev A. A., Takhautdinov R. Sh., Malykhin V. I., Sharifullin A. A.

Sheshmaoil Management Company LLC, Almetьевsk

Experiments have been carried out to evaluate the efficiency of dissolving carbonate deposits. The effect of the reactant on the change in the filtration characteristics of a carbonate porous medium has been studied. The selection of components for an oil-acid compound based on the chemical product Sulfoil-K for acid fracturing in high-temperature wells was carried out. We showed the possibility of using the Sulfoil-K chemical product as a basis for preparation of acid compounds for cleaning the downhole pumping equipment from deposits of carbonate salts, as well as and additive for preparation of a filter cake removal compound based on hydrogen peroxide. A comparative analysis of the demulsifiers Reapon OFC-D and Divoil was carried out.

Keywords: *dissolution of carbonate deposits, Sulfoil-K, hydrogen peroxide, demulsifier Divoil.*

¹ Исаев Анатолий Андреевич – ведущий инженер отдела инноваций и экспертизы ООО УК «Шешмаойл», isaeff-oil@yandex.ru.

² Тахаутдинов Рустем Шафагатович – генеральный директор ООО УК «Шешмаойл».

³ Малыхин Владимир Иванович – главный специалист по инновационной деятельности ООО УК «Шешмаойл», mvi@shoil.tatais.ru.

⁴ Шарифуллин Алмаз Амирзянович – канд. техн. наук, начальник отдела инноваций и экспертизы ООО УК «Шешмаойл», almaz@shoil.tatais.ru.

Введение

Химический продукт «Сульфойл-К» является многокомпонентной смесью различных ПАВ, основными из которых являются алкилбензол- и олефинсульфо кислоты C_{12} – C_{14} и выше [1]. Особенности влияния химпродукта «Сульфойл-К» на водонефтенасыщенные карбонатные системы связаны с его повышенной поверхностной активностью и кислотными свойствами. Особенности состава химпродукта «Сульфойл-К» предполагают его многофункциональное и комплексное действие в различных процессах повышения нефтеотдачи пластов и интенсификации добычи нефти. Высокая поверхностная активность и кислотные свойства химпродукта «Сульфойл-К» позволяют использовать его в качестве основы или добавки для различных кислотных составов с целью обработок призабойной зоны и проведения кислотного гидроразрыва пластов. В случае использования химпродукта «Сульфойл-К» как основы для создания кислотных составов замедленного действия возможно проведение процедур очистки глубинно-насосного оборудования скважин от отложений карбонатных солей.

Экспериментальные работы

Проведённые эксперименты по оценке эффективности растворения карбонатных отложений показали хорошую результативность 10 % водных растворов химпродукта «Сульфойл-К» по сравнению с 12 % ингибированной соляной кислотой, а также водными растворами уксусной и сульфаминовой кислотами 10 % концентрации. Дополнительным фактором повышенной эффективности кислотных составов на основе химпродукта «Сульфойл-К» является его высокая нефтеотмывающая способность, что позволяет интенсифицировать доступ кислоты к породе, которая в реальных условиях пласта зачастую покрыта плёнкой нефти.

Для изучения влияния реагента на изменение фильтрационных характеристик карбонатной пористой среды были использованы насыпные линейные модели длиной от 3,0 до 3,5 см и поперечным сечением 1,54 см². В качестве исходного материала для создания пористой среды использовался молотый кварцевый песок, фракционированный на ситах с различными ячейками с добавлением 10 % карбоната кальция. При этом моделировались пористые среды с проницаемостью от 0,10 до 0,32 мкм². В качестве насыщающих флюидов использовалась минерализованная вода 130 и 270 г/л и девонская нефть. Эксперименты проводились при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Закачка и вытеснение флюидов из пористой среды моделей осуществлялась при постоянном давлении 0,2 атм с помощью насоса марки КВ-10, подключённого к ресиверу, снабжённому манометром марки МТП-1М. Ресивер подсоединялся к расходной ёмкости с жидкостью для закачки в пористую среду модели. За скоростью фильтрации следили по изменению времени истечения 1 см³ жидкости при постоянном давлении. Относительную скорость фильтрации рассчитывали по формуле:

$$W = W_{\phi}/W_{\text{в}} \text{ или } W = W_{\phi}/W_{\text{н}},$$

где $W_{\phi} = v/t$ – скорость фильтрации жидкости; v – объём жидкости ($v = 1 \text{ см}^3$); t – время истечения 1 см^3 (мин); $W_{\text{в}} = v/t$ – скорость фильтрации воды до закачки оторочки; $W_{\text{н}} = v/t$ – скорость фильтрации нефти до закачки оторочки.

Во всех экспериментах композиция закачивалась в объёме одного порового объёма модели и выдерживалась 24 часа, после чего вытеснялась минерализованной водой (130 г/л) или нефтью. Результаты исследования представлены на рисунках. На рисунке 1 показаны изменения относительной скорости фильтрации на нефтенасыщенных моделях (схема закачки: вода → нефть → оторочка → нефть). Полученные результаты свидетельствуют, что уже при закачке первого порового объёма нефти «Сульфойл-К» показывает существенное увеличение относительной скорости фильтрации по сравнению с композицией СНПХ-9010Ж, через 10 объёмов пор скорость фильтрации стабилизируется и становится примерно одинаковой.

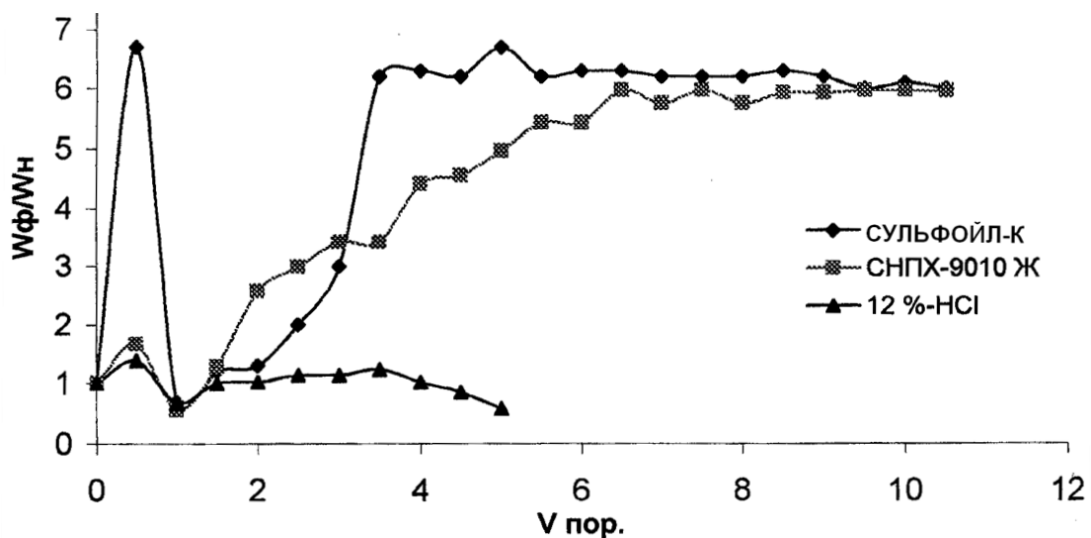


Рисунок 1. Изменение относительной скорости фильтрации по нефтенасыщенной модели (добывающая скважина)

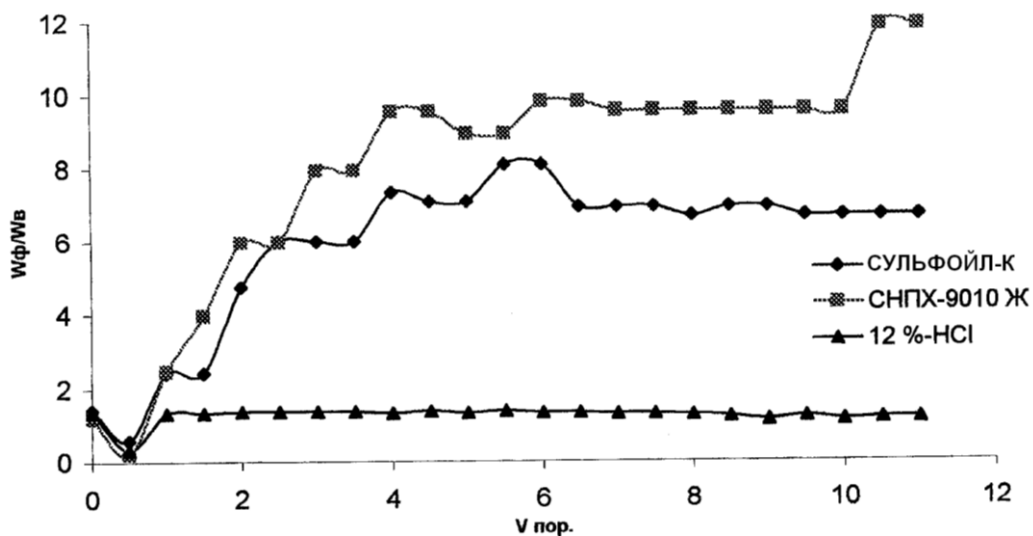


Рисунок 2. Изменение относительной скорости фильтрации по водонасыщенной модели (нагнетательная скважина)

Диаграммы на рисунке 2 показывают, что при закачке в водонасыщенную модель (схема закачки: вода → нефть → вода → оторочка → вода) химреагента «Сульфойл-К» в количестве 1–3 поровых объёма наблюдается сопоставимая с СНПХ-9010Ж динамика увеличения относительной скорости фильтрации. После прокачки примерно пяти поровых объёмов воды скорость фильтрации стабилизируется в интервале 6–7, закачка композиции СНПХ-9010Ж даёт увеличение относительной скорости фильтрации примерно в 10 раз. Использование для обработки пласта ингибированной соляной кислоты как для нефтенасыщенной, так и водонасыщенной пористой среды даёт значительно более низкие результаты по сравнению с химреагентами СНПХ-9010Ж и «Сульфойл-К». Следует обратить внимание, что данное моделирование позволяет оценить лишь растворяющее и модифицирующее действие реагентов на карбонатную часть породы и не позволяет оценить их влияние на кольматанты естественной пористой среды (АСПО, глинистых частиц буровых растворов и т. д.).

Подбор компонентов

Дополнительно осуществлялся подбор компонентов в состав нефтекислотной композиции на основе химпродукта «Сульфойл-К» для проведения кислотного ГРП на высокотемпературных скважинах. При использовании в качестве кислоты 10 % водного раствора химпродукта «Сульфойл-К» и соотношении нефть: кислота около 60:40 соответственно, образуется устойчивая при температурах 20–30°C нефтекислотная эмульсия. Время полного расслоения эмульсии составляет около 12 часов. С увеличением температуры до 80–90°C устойчивость эмульсии резко падает и не превышает 0,5 часа. Улучшение устойчивости нефтекислотных эмульсий на основе химпродукта «Сульфойл-К» возможно только при условии длительного диспергирования кислоты в нефти, при котором размер микрокапель кислоты существенно уменьшается. С этой целью могут использоваться ультразвуковые диспергаторы.

С целью оценки эффективности использования химпродукта «Сульфойл-К» в качестве добавки для создания композиции-разглинителя подобран оптимальный состав на основе пероксида водорода. Композиция испытывалась в промысловых условиях на месторождениях ООО УК «Шешмаойл» и показала достаточную эффективность.

Разработка и проведение ОПИ химреагентов для снижения вязкости продукции скважин

Состав композиции «Дивойл» представлен многокомпонентной смесью ионогенных и неионогенных ПАВ. Основными компонентами неионогенных ПАВ являются полиэфир, используемые в химреагентах-деэмульгаторах [2]. В результате испытаний в ООО УК «Шешмаойл» показано, что в данном случае может быть использована широкая гамма различных полиэфиров или готовых деэмульгаторов – Лапрол-5003, Лапрол-6003, СНПХ-4315, LML-4312, Интекс, Рекод-758, ДИН, Реапон, Диссолван, Доуфакс. Основными компонентами ионогенных ПАВ являются олефинсульфонаты, которые в водном растворе отличаются превосходными моющими свойствами. Однако в случае водного рас-

твор (летняя форма «Дивойл») температура застывания композиции составляет 0–5°C. Проблема создания зимней формы с температурой застывания не выше минус 40–45°C связана с подбором композиции, в которой бы олефинсульфонаты находились в растворённом состоянии. Поскольку олефинсульфонаты не растворяются в традиционно используемых для химреагентов-деэмульгаторов растворителях, таких как спирт, нефрас, гликоли и др., решение проблемы создания зимней формы может быть связано только с комплексобразованием молефинсульфонатов с аминами. В результате могут быть получены композиции, устойчивые к осаждению ПАВ из раствора при низких температурах. Немаловажным фактором при этом является дешевизна и доступность исходных компонентов. В качестве основных компонентов в данном случае могут быть предложены диэтиленгликоль (ДЭГ) и метилдиэтанолламин (МДЭА). Смесь данных компонентов даже при добавлении воды 30 % имеет температуру застывания около минус 45°C. Компонирование сульфонов с вышеперечисленными компонентами в различных сочетаниях позволило выявить состав оптимальной композиции в масс. %:

сульфонаты	– 20 %;
неионогенные ПАВ	– 10 %;
дЭГ	– 25 %;
МДЭА	– 25 %;
вода	– 20 %.

Необходимо отметить, что использование МДЭА в комплексе с олефинсульфонатами приводит к образованию соединений, проявляющих свойства ингибиторов коррозии.

Для оценки перспективности использования композиции «Дивойл» для снижения вязкости продукции скважин, эксплуатирующих пермские отложения с битумными нефтями, проведены лабораторные испытания на пробах из скважин Мордово-Кармалевского месторождения. В настоящее время месторождение разрабатывается с использованием тепловых методов, в результате чего добываемая продукция имеет повышенную температуру. Кроме того, в составе добываемой битумной нефти присутствует значительное количество воды (до 50 %), что значительно повышает общую вязкость. В результате проведённых экспериментов выявлено, что при низких температурах, в результате застывания битумных нефтей, использование композиции «Дивойл» даже при повышенных дозировках является недостаточным для достижения требуемых величин по вязкости. Возможным решением в данном случае является совместное использование композиции «Дивойл» с углеводородными растворителями, в качестве которых вполне подходят некоторые побочные продукты нефтехимических производств [3]. Так, например, добавка 15 % абсорбента А2 и «Дивойл» в количестве 0,01 мас. % (100 г/т) позволяет снизить вязкость и отделить основное количество воды в продукции из скважин как Мордово-Кармалевского месторождения, так и месторождений ООО УК «Шешмаойл».

Дополнительно проведено сравнение деэмульгаторов «Реапон OFC-D» и «Дивойл» в лабораторных условиях. Для анализа предоставлены химреагенты и пробы водонефтяных эмульсий с различным содержанием воды:

- эмульсия №1 – 52,5 % воды;
- эмульсия №2 – 25,5 % воды.

Сравнительный анализ деэмульгаторов проводился по стандартной методике «бутылочных проб» при комнатной температуре (23°C) и дозировке 180 грамм на тонну. Результаты представлены в таблице 1 и 2.

Таблица 1. Эмульсия № 1

Химреагент	Количество отделившейся воды % за время в мин.					
	5	15	30	60	120	180
Дивойл	25,5	57,6	78,7	89,1	95,4	98,1
Реапон OFC-D	нет	нет	10,1	23,4	56,4	85,7

Таблица 2. Эмульсия № 2

Химреагент	Количество отделившейся воды % за время в мин.					
	5	15	30	60	120	180
Дивойл	21,8	66,6	78,3	87,1	96,5	98,5
Реапон OFC-D	нет	нет	4,5	23,6	62,1	80,2

В результате проведённых сравнительных анализов отмечается более высокая эффективность химреагента «Дивойл», причём заметное разрушение эмульсии отмечается с первых минут после обработки. Дополнительно можно отметить более ровную границу раздела фаз нефть-вода в случае использования химреагента «Дивойл», при этом стенки градуированных цилиндров более чистые, отсутствуют налипания нефти.

Необходимо отметить, что в большинстве случаев, при обработке высоковязкой эмульсионной продукции скважин композицией «Дивойл», наблюдается быстрое разрушение эмульсии. В данном случае, этот фактор является основным при наблюдаемом эффекте снижения вязкости. Таким образом, композиция «Дивойл» может стать основой для создания системы путевой деэмульсации и оптимизации промысловой подготовки нефти. В случае оптимального выбора скважин для обработки в перспективе можно добиться уровня подготовки 1–2 группы качества по воде и солям даже в условиях ДНС-6А АО «Шешмаойл». С этой целью проведён выбор скважин с эмульсионной продукцией для основного фонда скважин АО «Шешмаойл» и АО «Иделойл» (Республика Татарстан). Необходимо отметить, что анализ продукции скважин выполнялся с целью выявления устойчивых водонефтяных эмульсий, поскольку в большинстве случаев наличие обводнённости продукции скважин не является причиной образования трудноразрушаемых эмульсий.

В итоге выявлено, что для Северного месторождения присутствует эмульсия в 19 из 80 исследованных скважин. Для Ново-Шешминского месторождения присутствует эмульсия в 2 из 33 исследованных скважин. Для Красно-Октябрьского месторождения присутствует эмульсия в 9 из 89 исследованных скважин. Для Дачного месторождения отмечено наличие устойчивой водонефтяной эмульсии в 21 из 78 исследованных скважин.

Результаты

1. Проведён анализ химпродукта «Сульфойл-К» с учётом его многофункционального и комплексного действия в различных процессах повышения нефтеотдачи пластов и интенсификации добычи нефти. Высокая поверхностная активность и кислотные свойства химпродукта «Сульфойл-К» позволяют использовать его в качестве основы или добавки для различных кислотных составов с целью обработок призабойной зоны и проведения кислотного гидроразрыва пластов.

2. На основе проведённых сравнительных испытаний кислотных составов выявлено, что химпродукт «Сульфойл-К» не уступает по основным характеристикам более дорогим химреагентам марки СНПХ. Показана возможность использования химпродукта «Сульфойл-К» в качестве основы для создания кислотных составов для проведения процедур очистки глубинно-насосного оборудования скважин от отложений карбонатных солей, а также добавки для создания композиции-разглинителя на основе пероксида водорода.

3. Проведён анализ и подбор компонентов в составе химреагента «Дивойл» для использования в зимних и летних условиях. Существенное снижение температуры застывания химреагента «Дивойл» может быть достигнуто за счёт введения в состав композиции диэтиленгликоля (ДЭГ) и метилдиэтанолamina (МДЭА). В данном случае не происходит удорожания композиции.

4. Лабораторные испытания композиции «Дивойл» для снижения вязкости «битумной» продукции скважин Мордово-Кармальского месторождения показали возможность использования только в смеси с растворителем (например, абсорбент А2).

5. Анализ продукции скважин месторождений АО «Шешмаойл» и Дачного месторождения АО «Иделойл» свидетельствует о значительном количестве устойчивых водонефтяных эмульсий в объёме добываемой продукции. Работы по обеспечению устойчивой промысловой подготовки применительно к условиям ДНС-6А АО «Шешмаойл» должны включать постоянный мониторинг наличия устойчивых водонефтяных эмульсий на скважинах.

Список литературы

1. Петров Н. А., Юрьев В. М., Хисаева А. И. Синтез анионных и катионных ПАВ для применения в нефтяной промышленности : учеб. пособие. Уфа : УГНТУ, 2008. 54 с.
2. Ланге К. Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение / под науч. ред. Л. П. Зайченко. СПб. : Профессия, 2004. 240 с.; ил.
3. Стекольников М. Н. Углеводородные растворители: свойства, производство, применение. : справочное изд. М. : Химия, 1986. 120 с.

List of reference

1. Petrov, N. A., Yuriev, V. M., Khisaeva, A. I., *Synthesis of anionic and cationic surfactants for use in the oil industry*, textbook, Ufa, Ufa State Petroleum Technological University, 2008, 54 p.

2. Lange, K. R., under scientific ed. by Zaichenko, L. P., *Surfactants: synthesis, properties, analysis and application*, St. Petersburg, Professiya Publ., 2004, 240 p., illustrated.

3. Stekolshchikov, M. N., *Hydrocarbon solvents: their properties, production and application*, reference book, Moscow, Khimiya Publ., 1986, 120 p.