

КАЧЕСТВЕННЫЕ ПОСОБИЕ

Кислотные
обработки
пластов
и методики
испытания
кислотных
составов



НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ



РГУ нефти и газа
им. И.М.Губкина

**Силин М.А., Магадова Л.А., Цыганков В.А.,
Мухин М.М., Давлетшина Л.Ф.**

**КИСЛОТНЫЕ ОБРАБОТКИ ПЛАСТОВ
И МЕТОДИКИ ИСПЫТАНИЯ КИСЛОТНЫХ СОСТАВОВ**

Допущено учебно-методическим объединением вузов
Российской Федерации по нефтегазовому образованию в качестве учебного
пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся
по направлению подготовки магистров 131000 «Нефтегазовое дело»

Силин М.А., Магадова Л.А., Цыганков В.А., Мухин М.М., Давлетшина Л.Ф.
«Кислотные обработки пластов и методики испытания кислотных составов»
Учебное пособие. – М.: РГУ нефти и газа имени И.М.Губкина, 2011 – 142 с.

Изложены основы технологии и рецептуры кислотных составов, применяемых при обработке карбонатных и терригенных коллекторов. Рассмотрены осложнения, происходящие в процессе кислотных обработок и пути решения этих проблем. Представлены кислотные составы, разработанные в НОЦ «Промысловая химия» при РГУ нефти и газа имени И. М. Губкина, особенности этих систем и технологии их применения.

Подробно освещены известные методики испытаний кислотных составов, а так же методики, применяемые на производстве в процессе подбора рецептуры состава и технологии кислотной обработки под конкретные условия.

Учебное пособие предназначено для студентов, обучающихся по программам магистерской подготовки: 131000.06 «Управление разработкой нефтяных месторождений», 131000.07 «Эксплуатация скважин в осложненных условиях» и 240100.04 «Нефтепромысловая химия». Пособие может оказаться полезным инженерно-техническим работникам нефтяных промыслов.

Рецензенты:

С.И.Грачев – д.т.н., профессор, заведующий кафедрой «Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений» Тюменского государственного нефтегазового университета.

В.Е. Ступоченко – д.т.н., технический директор ООО «НТЦ «Корнтех».

В.Н. Хлебников - д.т.н., профессор кафедры физической и коллоидной химии РГУ нефти и газа имени И.М.Губкина.

Содержание

ВВЕДЕНИЕ	5
I. ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ДОБЫЧИ НЕФТИ В КАРБОНАТНЫХ КОЛЛЕКТОРАХ	10
1.1 Общие представления о кислотных обработках в карбонатных коллекторах.....	10
1.2 Технологии кислотных обработок в карбонатных коллекторах.....	14
1.2.1 Применение соляной кислоты в широком диапазоне концентраций.....	14
1.2.2 Применение вспененных кислот	15
1.2.3 Применение кислотных эмульсий.....	15
1.2.4 Применение гелированных и загущенных кислотных систем.....	16
1.2.5 Направленные кислотные обработки.....	17
1.2.6 Применение каверн-накопителей.....	19
1.2.7 Кислотный гидравлический разрыв пласта (КГРП).....	20
1.2.8 КГРП с применением загущенного раствора кислоты	21
1.2.9 КГРП с применением обратных нефтекислотных эмульсий	21
1.2.10 КГРП с применением высоковязких материалов и растворов кислот	23
1.2.11 КГРП в сочетании с изоляцией водопритоков.....	24
II. ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ДОБЫЧИ НЕФТИ В ТЕРРИГЕННЫХ КОЛЛЕКТОРАХ	26
2.1 Общие представления о кислотных обработках в терригенных коллекторах.....	26
2.2 Кислотные составы на основе грязевой кислоты	31
III. ПРОБЛЕМА ОСАДКООБРАЗОВАНИЯ В ПРОЦЕССЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГРЯЗЕВОЙ КИСЛОТЫ С ПОРОДАМИ ПЛАСТА ...	35

IV. ПРОБЛЕМА КОРРОЗИИ ПРИ КИСЛОТНЫХ ОБРАБОТКАХ.....	43
V. ДОБАВКИ К КИСЛОТАМ И КИСЛОТНЫМ СОСТАВАМ	49
VI. РЕАГЕНТЫ ДЛЯ КИСЛОТНЫХ ОБРАБОТОК СКВАЖИН И ТЕХНОЛОГИИ НА ИХ ОСНОВЕ, РАЗРАБОТАННЫЕ В РГУ НЕФТИ И ГАЗА ИМЕНИ И. М. ГУБКИНА.....	64
VII. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КИСЛОТНЫХ СОСТАВОВ	85
7.1 Плотность.....	85
7.2 Температурная стабильность.....	86
7.3 Растворимость карбонатной породы.....	87
7.4 Растворимость кварца.....	90
7.5 Растворимость бентонитовой глины.....	92
7.6 Набухание глин	94
7.7 Межфазное натяжение.....	95
7.8 Коррозионная активность	110
7.9 Совместимость с пластовыми флюидами.....	112
7.10 Вторичное осадкообразование после нейтрализации кислоты.....	114
7.11 Испытания кислотных составов по методике ТНК-ВР.....	115
7.12 Фильтрация через пористую среду при термобарических условиях пласта.....	121
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	127
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	128

*Посвящается техническому
директору ЗАО «Химеко-ГАНГ»
Магадову Рашиду Сайпуевичу*

Введение

Начиная с конца XIX в., инженеры-промысловики, нефтяники стали задумываться о том, как интенсифицировать добычу нефти. Одним из найденных ими решений было применение кислотных составов для обработки продуктивных горизонтов нефтеносных пластов.

В те времена интерес к кислотным обработкам то угасал, то набирал силу, но уже к середине XX в. ситуация изменилась и кислотные обработки получили большое распространение по всему миру. Актуальность проблемы кислотных обработок скважин, бесспорно, прослеживалась с момента начала их промышленного применения, т.к. обработки кислотой решают целый ряд проблем на всех этапах разработки месторождения и спектр их использования достаточно велик: очистка призабойной зоны пласта (ПЗП) от загрязнения, вызванного использованием широкого спектра химических веществ, закачиваемых в пласт на всех стадиях работы со скважиной, как в новых скважинах после вскрытия пласта, так и после капитального ремонта скважины; повышение продуктивности добывающих (нефтяных) и приемистости нагнетательных скважин; выравнивание профиля приемистости продуктивных пластов при закачке воды с целью поддержания пластового давления.

В результате кислотной обработки повышается дебит добывающих или приемистость нагнетательных скважин за счет восстановления первоначальной проницаемости пласта в терригенных коллекторах или за счет создания новых высокопроницаемых каналов в карбонатных коллекторах.

Первый патент на кислотную обработку известняка соляной кислотой был получен в 1896 году компанией «Стандарт Ойл», а сама техника кислот-

ной обработки была впервые опробована годом ранее компанией «Огайо Ойл».

Как сообщалось, продуктивность нефтяных скважин возросла в три раза, а газовых – в четыре раза. Однако, возникло неожиданное препятствие – кислота сильно корродировала обсадную колонну скважины. В результате этого, технология кислотной обработки утратила популярность и не использовалась в течение 30 лет. Таким образом, данное явление подвигло компанию «Дау Кемикл» на запуск проекта по разработке первого ингибитора кислотной коррозии.

В 1931 году компанией «Дау Кемикл» было обнаружено, что мышьяк замедляет воздействие соляной кислоты на металл. В следующем году компания «Дау Кемикл» образовала дочернюю компанию, впоследствии получившую название «Дауэлл», поручив ей оказание услуг по закачке соляной кислоты с использованием мышьяка в качестве ингибитора (замедлителя) коррозии. Впоследствии были найдены органические ингибиторы кислотной коррозии, превосходившие мышьяковые по эксплуатационным характеристикам, а поскольку мышьяк еще и токсичен, то это обусловило скорый отказ от ингибиторов данного типа.

В то время основным конкурентом компании «Дауэлл» была компания «БиДжей Сервисез», которая также оказывала услуги по кислотным обработкам [1]. Спустя еще три года, коммерческие услуги по кислотной стимуляции начала предоставлять компания «Халлибуртон Ойл Велл Сементинг».

В нашей стране лишь в середине тридцатых годов двадцатого века, в основном в связи с вводом в эксплуатацию первых нефтяных месторождений Предуралья и Поволжья, при осуществлении процессов добычи нефти начинает участвовать химия. Разработанный в 1935 г. ЦНИЛ ПО «Башнефть» метод обработки скважин соляной кислотой явился одним из крупнейших факторов химизации нефтедобычи в СССР. Позднее, в 60-е годы, в связи с открытием залежей в девонских отложениях, сфера распространения кислотных обработок значительно расширилась за счет месторождений, нефтенос-

ные пласты которых представлены кварцево-песчаными, песчано-глинистыми и песчаными породами с различной степенью карбонизации [2].

Среди советских ученых, внесших значительный вклад в развитие кислотных обработок, можно отметить следующих: П.М. Усачева, Ш.К. Гиматудинова, Ю.В. Зайцева, В.С. Кроля, В.А. Амияна, В.С. Уголева, Б.Г. Логинова, Л.Г. Малышева, Ш.С. Гарифуллина, Ю.А. Балакирова, С.Г. Маряка, С.М. Гадиева, И.С. Лазаревича, В. М. Березина, М.А. Мархасина, В.А. Блажевича, Г.А. Бабаляна, М.М. Максимова, Л.И. Чемберлена, Г.З. Ибрагимова, А.Ш. Абдуллина, Ш.С. Гарифуллина, И.М. Голлямова, У.М. Байкова и ряд других исследователей.

Кислотная обработка песчаников плавиковой кислотой была запатентована компанией «Стандарт Ойл» в 1933 году, однако, эксперименты, проведенные в том же году в штате Техас основателем этой методики, привели к закупорке проницаемого пласта.

С промышленным использованием плавиковой кислоты пришлось ждать до 1940 года, когда у компании «Дауэлл» возникла идея совмещения плавиковой кислоты с соляной для уменьшения возможности выпадения продуктов реакции из раствора и закупоривания пласта. Эта смесь, названная грязевой кислотой, была впервые применена на побережье Мексиканского залива для устранения загрязнения пласта глинистой коркой, образованной буровым раствором. Впоследствии применение кислотных обработок в песчаных коллекторах начало стремительно расти [3].

Следует отметить, что уже в то время инженеры-промысловики осознавали важность правильного диагностирования скважины для того, чтобы добиться успеха в кислотных обработках матрицы пласта. В настоящее время диагностика скважины является ключевым моментом в процессе кислотного воздействия на пласт.

Наряду с тем, как рос круг применения кислотных составов, возник ряд трудностей химического и механического характера, которые надо было преодолеть. Было разработано большое количество кислотных добавок и систем

для решения проблем, связанных с образованием кислотных эмульсий, очисткой пласта от прореагировавшей кислоты, более глубоким проникновением непрореагировавшей кислоты вглубь пласта и проблемой миграции мельчайших частиц.

В истории прогрессивного развития кислотных обработок условно можно выделить следующие этапы:

1950 гг. – 1960 гг. – В этот период основной упор был сделан на разработку добавок, предотвращающих образование эмульсий пластовых флюидов с кислотой, добавок, помогающих вымыванию отработанной кислоты из пласта, а также на разработку отклоняющих агентов для лучшего и более точного покрытия зоны обработки [4, 5]. Также проводились работы по физике кислотных обработок и по определению вторичных и третичных химических реакций, происходящих в результате кислотной обработки матрицы в песчаниках. Более подробно реакции по вторичному и третичному осадкообразованию рассмотрены в Главе III. Относительно проблем, связанных с глиной, взгляды переместились с проблемы набухания глин на проблему миграции глин, в связи с чем был разработан целый ряд веществ и систем по контролю за миграцией глин, совершенствующиеся и по сей день [6]. Помимо всего перечисленного, в этот период были также представлены в качестве отклоняющего агента нефтерастворимые смолы для лучшего покрытия зоны обработки.

1970 гг. – Необходимость более глубокого продвижения грязевой кислоты в пласт привела к созданию различных систем, включающих чередование стадий HCl и грязевой кислоты, борфтористоводородной кислоты и смеси метилформиатов и HF [7-9].

1980 гг. – Были представлены новые технологии с использованием пенных отклоняющих агентов и гибких насосно-компрессорных труб (ГНКТ) для улучшения охвата зоны обработки [10]. Анализ производственной системы становится основным инструментом для дизайна кислотной обработки. На всех стадиях процесса кислотной обработки начинает использоваться

компьютер в помощь инженеру, включая стадию выбора кандидата для кислотной обработки, стадию разработки дизайна обработки, стадию мониторинга выполнения обработки (оценка скин-эффекта в реальном времени), а также оценку результатов кислотного воздействия [11-13].

1990 гг. – Продолжается эволюционирование компьютеров, они становятся быстрее, мощнее и представляют более удобные для пользователя программы, которые обладают улучшенными возможностями по предсказанию добычи после обработки, экономическое программное обеспечение, геохимические модели и методы оценки продуктивных пластов [14-19]. Также в этот период были представлены новые безопасные для окружающей среды добавки к кислотным составам для удовлетворения нужд природоохранных комитетов и требований правительства. Помимо этого было улучшено понимание химических процессов, происходящих при кислотной обработке терригенных коллекторов [20]. Все шире проявляется интерес к использованию вязкоупругих систем при кислотных воздействиях на пласт [21-23]. Становится возможным обработка горизонтальных скважин и скважин со сложной геометрией при помощи усовершенствования систем ГНКТ [24].

С момента первой кислотной обработки были достигнуты большие успехи в сфере обработок матрицы пласта кислотой. Но, несмотря на все успехи, достигнутые в этой области, инженеры-нефтяники до сих пор должны четко представлять, породы какого минералогического состава они хотят обрабатывать и какую жидкость использовать. Даже малейшая ошибка при определении температуры и проницаемости коллектора, минералогии пород или правильного подбора жидкости может привести к негативному результату от обработки.

I. Интенсификация добычи нефти в карбонатных коллекторах

1.1 Общие представления о кислотных обработках в карбонатных коллекторах

Как известно, карбонатные коллекторы в основном представлены солями угольной кислоты кальцитом (CaCO_3), доломитом ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) и реже сидеритом (FeCO_3).

Наиболее широко для обработки карбонатных коллекторов используется соляная кислота, реакция которой с породой протекает по известным уравнениям (1-3):



Выделяющийся при этом CO_2 оказывает положительное влияние на эффективность обработки, поскольку обладает хорошими нефтевытесняющими свойствами [25].

Преимуществами соляной кислоты являются относительно невысокая стоимость и широкая доступность.

К недостаткам относится высокая скорость реакции с породой при пластовых температурах, которая не позволяет кислоте проникнуть глубоко в пласт, высокая скорость коррозии стали, приводящая к преждевременному износу оборудования, образование осадков при контакте с пластовыми флюидами, а так же вторичное осадкообразование с ионами трехвалентного железа и высокое межфазное натяжение кислотных составов на границе с углеводородной фазой.

Скорость реакции соляной кислоты с карбонатной породой сильно возрастает при повышении температуры реакции, поэтому обычную соляную кислоту не используют при температурах выше 80 °С. Высокая скорость реакции негативно сказывается на эффективности обработки, поскольку вся кислота расходуется в непосредственной близости от ствола скважины и не увеличивает проницаемость ПЗП в должной мере. Для снижения скорости реакции с породой в рабочие растворы соляной кислоты добавляют поверхностно-активные вещества (ПАВ), которые ингибируют поверхность породы от интенсивного воздействия соляной кислоты, препятствуют ее преждевременной выработке и способствуют более глубокому проникновению в пласт.

Товарная соляная кислота, поступающая на промысел с химических заводов содержит ингибитор коррозии, однако при длительной транспортировке и хранении, кислота неизбежно накапливает ионы железа, а эффективность действия заводского ингибитора снижается до неприемлемых значений. Поэтому при приготовлении интенсифицирующих кислотных составов для обработки скважин в них следует добавлять дополнительный ингибитор коррозии.

Максимальная растворимость хлористого водорода в воде при стандартных условиях (20 °С, 760 мм рт. ст.) составляет 41,9% масс. [26]. По понятным причинам концентрация товарной соляной кислоты, выпускаемой промышленностью ниже. Согласно ГОСТ 857-95, для соляной кислоты марки А содержание HCl должно составлять не менее 35%. Для кислотных обработок концентрация HCl обычно составляет 3-24%, которая определяется минералогическим составом пород, проницаемостью и температурой коллектора и назначением обработки. При увеличении концентрации соляной кислоты выше 15-18% скорость реакции с породой начинает снижаться, поскольку равновесие в процессе диссоциации HCl смещается в сторону молекулярной недиссоциированной формы.

Помимо соляной кислоты, в качестве технологических жидкостей для обработок карбонатных коллекторов могут применяться карбоновые кислоты

(реакция 5). Одним из их преимуществ является более низкая скорость реакции с карбонатной породой в сравнении с соляной кислотой, что обеспечивает значительное увеличение длительности действия кислотного состава при повышенных температурах, способствует глубокому проникновению кислотного состава в пласт и как следствие – увеличивает эффективность кислотной обработки.

В настоящее время разработаны составы на основе сложных эфиров карбоновых кислот, медленно разлагающиеся в пластовых условиях с выделением кислоты (реакция 4):



Реакция гидролиза обратима и протекает в присутствии ионов водорода, поэтому в состав обычно добавляют 1-5% соляной кислоты.

Карбоновые кислоты, и составы, генерирующие карбоновые кислоты в пластовых условиях, используются для обработки высокотемпературных и низкопроницаемых карбонатных коллекторов, использование соляной кислоты для обработки которых оказывается неэффективным по причине слишком высокой скорости реакции с карбонатами.

Для обработки низкотемпературных коллекторов с невысокой проницаемостью используют сульфаминовую кислоту (реакция 6), чья низкая скорость реакции с породой позволяет составу проникать глубоко в пласт:



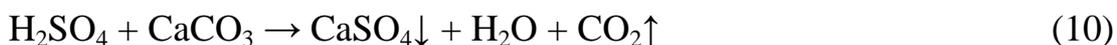
При температуре выше 60 °С происходит гидролиз сульфаминовой кислоты с образованием гидросульфата аммония (реакция 7), который, в ходе дальнейших превращений образует малорастворимый сульфат кальция (реакция 8), переходящий в гипс в результате гидратообразования (реакция 9):



Помимо более низкой скорости реакции с карбонатами, преимуществами карбоновых и сульфаминовой кислот является их более низкая коррозионная активность. Сульфаминовая кислота выпускается в виде порошка, что значительно облегчает ее транспортировку и хранение.

Использование серной кислоты для обработки карбонатных коллекторов связано с рядом моментов, которые следует учитывать при обработке.

С одной стороны, серная кислота достаточно активно реагирует с углеводородами ароматического ряда, в результате чего в пористой среде образуются анионоактивные ПАВ: алкилсульфокислоты, алкиларилсульфокислоты, которые способствуют улучшению нефтеотмывающих свойств закачиваемой вслед за H_2SO_4 воды [27].



С другой стороны, применение серной кислоты приводит к выпадению гипса в скважине и промышленном оборудовании (реакции 10, 11) и повышенному коррозионному разрушению отдельных узлов оборудования и цементного камня. Кроме того, H_2SO_4 в 1,5 раза тяжелее HCl , что затрудняет ее транспортировку. Принципиальное условие применимости закачки H_2SO_4 с точки зрения коррозии – недопустимость поступления разбавленной кислоты к забоям добывающих скважин [28].

1.2 Технологии кислотных обработок в карбонатных коллекторах

Для интенсификации кислотных обработок в карбонатных коллекторах возможны различные технологические приемы, в т.ч. применение составов с регулируемыми физико-химическими характеристиками. Например, в зависимости от пластовой температуры, используются различные концентрации кислот, а также замедление скорости реакции кислотного состава с породой, с целью увеличения охвата кислотой зоны обработки, за счет использования дисперсных систем (пен, гидрофобных эмульсий, гелей) или за счет применения замедлителей скорости реакции кислоты с породой.

1.2.1 Применение соляной кислоты в широком диапазоне концентраций

При кислотных обработках используются различные концентрации соляной кислоты. При пластовых температурах до 60 °С возможно применение соляной кислоты в любом диапазоне концентраций (от 6 до 24%), в то время как при более высоких температурах обычно используется более концентрированная кислота, например 24%-ная, поскольку часть этой кислоты находится в недиссоциированном виде, то и скорость реакции такой кислоты с породой будет ниже, чем у менее концентрированных кислот.

Концентрация кислоты определяется следующими факторами:

1) чем выше концентрация кислотного раствора, тем более тяжелый и вязкий раствор солей отработанной кислоты получается при нейтрализации кислотного раствора породой коллектора, а чем выше концентрация солей в отреагировавшем растворе, тем труднее его извлечь из ПЗП;

2) при низких концентрациях кислоты увеличивается объем закачиваемого в пласт раствора и тем самым затрудняется его обратное извлечение из пласта после окончания реакции с породой.

1.2.2 Применение вспененных кислот

Пеннокислотные обработки обладают рядом преимуществ по сравнению с обычными кислотными обработками. Во-первых, в пласт закачивается значительно меньше жидкости, что уменьшает опасность загрязнения ПЗП, во-вторых, пеннокислота обладает большей вязкостью, что обеспечивает более глубокое проникновение кислоты в пласт за счет снижения скорости реакции вспененной кислоты с породой, в-третьих, скважины легче осваиваются за счет низкой плотности пенно-кислотного состава, в-четвертых пеннокислота производит более интенсивное вымывание загрязнений из ПЗП, так как твердые частицы загрязнений хорошо выносятся пеной [29].

Качество пены определяется объемным содержанием в ней газа. В качестве газовой фазы используется азот, получаемый с азотной или бустерной установок, или двуокись углерода.

Пенообразующий агент должен отвечать следующим требованиям: обеспечивать быстрое образование стабильной пены при закачке газа; быть химически совместимым с пластовой жидкостью и породой, не вызывать снижения проницаемости коллектора; обладать противоземulsionными свойствами; быть стабильным при пластовой температуре.

Технология пеннокислотной обработки, впервые разработанная во ВНИИнефть под руководством В.А. Амiana, получила свое развитие.

Пена готовится на поверхности путем смешения газа и кислоты, обработанной пенообразующим агентом. Качество пены регулируется скоростями подачи жидкой и газовой фаз [30].

1.2.3 Применение кислотных эмульсий

Еще одним методом замедления реакции взаимодействия кислоты с карбонатной породой и увеличения глубины обработки является использование гидрофобных эмульсий. Пока кислота находится в составе обратной эмульсии, она почти не реагирует со стенками пор и трещин, поэтому рас-

твор кислоты с необходимой концентрацией можно закачать в пласт на значительную глубину. Эмульсию готовят при помощи добавления специальных эмульгаторов таким образом, чтобы по истечении определенного времени она разрушалась и освобождала кислоту.

В «ТатНИПИнефть» была разработана рецептура нефтестиллятной гидрофобной эмульсии характеризующаяся следующими параметрами: соотношение водной и углеводородной фаз – 50/50, соотношение углеводородов в дисперсионной среде нефть/дистиллят – 50/50, концентрация ПАВ-эмульгатора (реагент «ЭС-2») – 1,0 - 1,5 об.% [31, 32]. Эмульсии, являясь высоковязкими составами, повышают охват воздействием по толщине пласта. Их проникающая способность определяется степенью дисперсности, но вместе с тем, область применения эмульсий вследствие повышенной вязкости ограничивается, в основном, трещиноватыми и трещиновато-пористыми коллекторами. Этот состав обратной эмульсии получил широкое промышленное внедрение на промыслах Татарстана, Удмуртии, Западной Сибири. В последние годы данная рецептура модифицирована, путем замены реагента «ЭС-2» на современные ПАВ-эмульгаторы (типа «Нефтехим», «Ялан», «Нефтенол-НЗ» и др.). Но найденные ранее оптимальные соотношения дисперсной фазы и дисперсионной среды остаются неизменными и на сегодняшний день [32].

Известно применение гидрофобных кислотных эмульсий, приготовленных с использованием газоконденсата или дизельного топлива с добавкой соответствующих эмульгаторов, в карбонатных пластах с температурой 70-100 °С. Скорость растворения карбонатов в этом случае медленнее в 10-100 раз по сравнению с применением обычной соляной кислоты.

1.2.4 Применение гелированных и загущенных кислотных систем

За рубежом одним из эффективных средств увеличения глубины проникновения раствора кислоты в низкопроницаемые пласты является применение гелированных и загущенных кислот. Загущение кислоты предотвраща-

ет утечку кислоты в высокопроницаемые пласты и трещины и увеличивает соотношение обрабатываемой поверхности и объема закачиваемой кислоты. Применение загущенных или гелированных кислотных систем предполагает отсутствие промежуточных стадий закачки нейтрального геля. Для выбора эффективных при высоких температурах пласта (до 100 °С) загустителей соляной кислоты была испытана большая группа материалов, в которую входили ксантановые полимеры (из группы биополимеров), гуаровая смола, гидроксиэтилцеллюлоза, карбоксиметил-гидроксиэтилцеллюлоза, поливиниловый спирт, поливинилпирролидон, акриламиднатрий-2-акриамидо-2-метилпропан сульфонатный сополимер, а также катионные ПАВ.

Из всех испытанных материалов наилучшими оказались ксантановые полимеры, которые очень хорошо загущали 15%-ный раствор соляной кислоты и сохраняли свои свойства при повышении температуры до 100 °С.

Применение ксантановых полимеров в качестве загустителей упрощает и сокращает процесс очистки призабойной зоны, позволяет создавать устойчивые высоковязкие гели кислотных растворов для различных пластовых условий. Испытания в промышленных условиях на ряде месторождений США показали эффективность новой технологии, применение которой способствует увеличению глубины проникновения кислотного состава в пласт [33, 34].

1.2.5 Направленные кислотные обработки

Основной причиной низкой эффективности кислотных обработок призабойной зоны (ОПЗ) скважин с неоднородными коллекторами является проникновение жидкости, закачиваемой в пласт, прежде всего в наиболее проницаемые прослойки. В результате кислотных обработок неоднородного коллектора увеличивается проницаемость и без того хорошо проницаемых прослоев, а в трещиноватом карбонатном коллекторе углубляются имеющиеся трещины. В свою очередь, низко проницаемые прослойки не подвергаются кислотному воздействию. Для предотвращения этого в России и за рубежом

высокопроницаемые прослойки изолируются вязким материалом на время закачки кислоты.

Авторами [32, 35, 36] экспериментально обоснована эффективность применения в качестве замедлителя реакции соляной кислоты с породой пласта технического лигносульфоната (упаренный моносulfитный черный щелок) – многотоннажного отхода целлюлозно-бумажного производства. При дозировании в кислоту 20-35% щелока скорость реакции снижается в 30-75 раз. За счет этого физико-химического эффекта двухкомпонентный состав можно закачивать глубоко в пласт без существенной потери химической активности кислоты. Экспериментальными исследованиями обосновано оптимальное соотношение ингредиентов: 24 %-ый раствор соляной кислоты – моносulfитный щелок от 1:1 до 5:1. В ОАО «Татнефть» кислотный состав получил товарное наименование – СКМД (смесь кислотная медленного действия).

Технология направленной кислотной обработки включает в себя последовательную закачку в скважину (с последующей продавкой в пласт) временно блокирующего высокопроницаемые прослойки состава СКМД и соляной кислоты. Временно блокирующий состав заполняет дренированные (работающие) пропластки с большей проницаемостью, тем самым предотвращая поступление соляной кислоты в эти пропластки. Закачиваемая следом соляная кислота вынужденно отклоняется в неработающие пропластки с меньшей проницаемостью и обрабатывает их. При освоении скважины временно блокирующий состав разжижается поступающей из пласта нефтью и деблокирует дренированные участки пласта.

В «ТатНИПИнефть» разработана технология обработки карбонатных коллекторов, включающая последовательную закачку в скважину обратной эмульсии, смешанной с мелом, обратной эмульсии и кислоты. Меловая эмульсия заполняет перфорационные каналы по всей толщине пласта, обратная эмульсия в трещинных зонах оттесняет меловую эмульсию вглубь пласта, а в малопроницаемых остается в перфорационных каналах. В результате

к моменту закачки кислоты, работающие участки пласта и перфорационные каналы в них заполняются инертной к кислоте обратной эмульсией, перфорационные каналы в малопроницаемых зонах – меловой эмульсией, которая, реагируя с кислотой, быстро разрушается, освобождая проходы для кислоты только в малопроницаемые пропластки.

Усложненные технологии направленной кислотной обработки различаются главным образом материалом для блокирования высокопроницаемых пропластков, в качестве которого используют высоковязкие растворы на водной и углеводородной основе, например растворы на основе ПАА, силикатов щелочных металлов, а также углеводородные растворы, загущенные солянокислыми солями жирных аминов.

1.2.6 Применение каверн-накопителей

Искусственное кавернообразование в ПЗП, осуществляемое путем применения кислотных ванн, является одним из способов обработки ПЗП. Назначение кислотной ванны – очистка поверхности забоя от загрязняющих материалов – остатков цементной и глинистой корки, продуктов коррозии, кальцитовых отложений из пластовых вод и пр.

При создании забойных каверн достигается существенное увеличение площади фильтрации, а также растворение наименее проницаемой части ПЗП, загрязненной в процессе первичного и вторичного вскрытия продуктивного пласта. Рабочий раствор соляной кислоты должен содержать все необходимые добавки. В качестве продавочной жидкости используют обычно минерализованную воду. Одним из недостатков можно отметить неглубокое проникновение кислотного состава в коллектор. Что требует многократного применения данного воздействия на призабойную зону.

1.2.7 Кислотный гидравлический разрыв пласта (КГРП)

Обычная кислотная обработка не может полностью удалить эффект кольтматации, вызванный загрязнением призабойной зоны и привести к достижению потенциально возможного дебита скважины. Поскольку при кольтматации загрязнения проникают на значительную глубину ПЗП, то для их растворения и выноса из скважины продуктов реакции, предпочтительно было бы проникновение на такую же глубину и кислотного раствора [37].

Общеизвестно, что глубина проникновения активной кислоты в пласт определяется, при прочих равных условиях, темпом ее нагнетания и скоростью реагирования с породой пласта. Увеличение темпа нагнетания и объемов кислотных растворов в карбонатных породах предполагает проведение кислотного гидравлического разрыва пласта (КГРП).

Гидравлический разрыв пласта (ГРП) может быть определен как физический процесс, при котором порода разрывается по плоскостям минимальной прочности, благодаря воздействию на пласт давления, создаваемого закачкой в скважину специальной жидкости. В образованные трещины с помощью жидкостей разрыва транспортируется расклинивающий материал – проппант, который закрепляет трещины в раскрытом состоянии. В результате ГРП, за счет снижения гидравлических сопротивлений в призабойной зоне и увеличения поверхности фильтрации, значительно, в 3-5 раз, повышается продуктивность добывающих и приемистость нагнетательных скважин [38-41].

Существенное отличие кислотного гидравлического разрыва пласта от классического ГРП состоит в том, что вместо проппанта используется кислотный раствор. При закачке кислотного раствора с высоким расходом жидкости происходит раскрытие естественных или образование искусственных трещин в продуктивном пласте и, при дальнейшей закачке кислоты, - разъедание кислотным раствором образованных трещин с сохранением их высокой пропускной способности после окончания процесса и снятия избыточно-

го давления. Сохранность раскрытия трещины достигается за счет неоднородности химического состава породы пласта. В результате реакции с кислотой поверхность трещины приобретает неровную «щербатую» форму. После кислотного гидроразрыва трещина представляет собой систему сообщающихся каналов, поэтому необходимость закрепления трещины проппантом отпадает [42].

В настоящее время различают четыре основных вида кислотного ГРП.

1.2.8 КГРП с применением загущенного раствора кислоты

При использовании данного метода применяется гелеобразный раствор кислоты. Закачка гелеобразного состава вместо обычного кислотного раствора обеспечивает более глубокую обработку пласта за счет снижения скорости реакции с породой, при этом гель проникает преимущественно в высокопроницаемые зоны пласта. В высокотемпературных пластах, в которых обычные кислотные растворы быстро снижают свою активность, применение гелей наиболее эффективно. Сохранение высокой вязкости геля делает целесообразным их применение для кислотного разрыва пласта, в частности, в условиях высоких температур.

С течением времени гелеобразный состав распадается, что решает проблему удаления отработанной кислоты из пор и трещин пласта.

Область применения гелей ограничена пластовой температурой – до 135 °С.

1.2.9 КГРП с применением обратных нефтекислотных эмульсий

Сущность технологии кислотного гидравлического разрыва пласта с применением обратных нефтекислотных эмульсий (НКЭ) основана на применении двух составов жидкостей. Непосредственно разрыв пласта осуществляют нефтекислотной эмульсией. Дальнейшее развитие (расширение) тре-

щины в пласте осуществляют закачкой СКМД. Закачку твердодисперсных закрепителей трещины технология не предусматривает [43, 44].

К жидкости разрыва предъявляются два основных требования: она должна обладать регулируемой в широком диапазоне вязкостью, и низкой фильтратоотдачей. Но для кислотного разрыва эта жидкость должна быть еще и реакционно-способной по отношению к породе пласта.

В качестве жидкости разрыва используется нефтекислотная эмульсия, представляющая собой мелкодисперсную систему, где в качестве дисперсионной внешней среды выступает углеводородная жидкость (дизтопливо, широкая фракция легких углеводородов - дистиллят, нефть), а в качестве дисперсной, внутренней фазы выступает соляная кислота 20-24% концентрации. В данном случае нефть выполняет функцию компонента, содержащего природные ПАВ-эмульгаторы.

Жидкость развития трещины выполняет две функции: обеспечивает развитие трещины вглубь пласта и является активным рабочим агентом в реакции с породой пласта. Жидкость развития трещины должна обладать высокой проникающей способностью, а также должна иметь соизмеримую с соляной кислотой степень активности при взаимодействии с карбонатной породой.

Технология КГРП по данной методике выполняется с 1992 г. на месторождениях ОАО «Татнефть» и ОАО «Удмуртнефть». Технология позволяет в 3-4 раза увеличить радиус кислотного воздействия на нефтенасыщенные интервалы пласта по сравнению с обычной соляно-кислотной обработкой. Применение жидкостей на углеводородной основе, несомненно, является основным достоинством данной технологии КГРП [45]. Однако фактором снижения эффективности может выступить трудность получения нефтекислотных эмульсий с расчетными вязкостью и плотностью в промышленных условиях. Также одним из моментов, ограничивающих применение данной технологии, является фактор разрушения нефтяных эмульсий. Присутствие в нефти маслорастворимых высокомолекулярных ПАВ (смола, асфальтенов,

порфиринов и т.д.) вызывает образование на поверхности капель воды сильно развитого адсорбционного слоя – структурно-механического барьера, обеспечивающего высокую устойчивость нефтяной эмульсии, что может отрицательно сказаться на последующем освоении и эффективности обработок.

1.2.10 КГРП с применением высоковязких материалов и растворов кислот

Одной из высокоэффективных технологий КГРП является метод циклической закачки высоковязких материалов и кислотных растворов.

Из-за различия естественной проницаемости коллекторов, имеют место неравномерность притока пластовых флюидов в ствол скважины по высоте пласта, и наоборот, неравномерная фильтрация жидкостей вглубь пласта.

В данной технологии, для исключения попадания кислотного раствора в высокопроницаемые зоны пласта, промытые водонасыщенные пропластки карбонатного коллектора, на время закачки изолируются высоковязким материалом (гелем). При циклическом чередовании геля и кислоты, происходит обработка преимущественно низкопроницаемых пропластков карбонатного коллектора. При дальнейшей реакции происходит разрушение этих гелей кислотой и образование неоднородной структуры поверхности трещин, что повышает продуктивность коллектора. Этот технологический прием является одним из преимуществ циклической закачки [33, 42]. В отличие от направленной кислотной обработки КГРП проводится при забойных давлениях, превышающих давление гидроразрыва пласта, при этом используются большие объемы закачиваемых технологических жидкостей и темпы закачки. Операция кислотного гидравлического разрыва пласта состоит из нескольких циклических этапов: закачка в пласт высоковязкой жидкости, закачка кислотного раствора и конечное продавливание кислоты в скважину. Для проведения этих операций заранее устанавливают качество и объем рабочей и

продавочной жидкостей, определяется концентрация основной кислоты, а также темпы закачки [46].

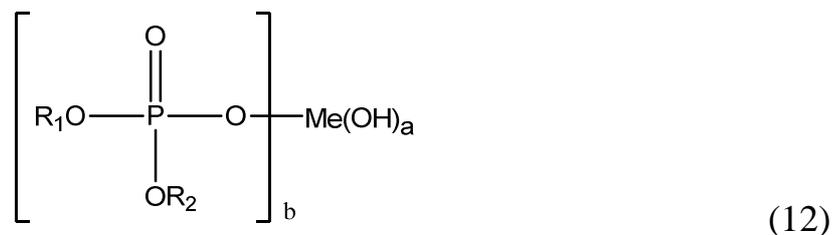
1.2.11 КГРП в сочетании с изоляцией водопритоков

В НОЦ «Промысловая химия» при РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина и РУП ПО «БелНИПИнефть» была совместно разработана технология солянокислотного гидравлического разрыва пласта в сочетании с изоляцией водопритоков (СКР с ИВП) в добывающих скважинах, вскрывающих карбонатные коллектора [47].

При взаимодействии растворов соляной кислоты с нефтью, содержащей высокое количество смол и асфальтенов, происходит образование осадков и эмульсий, кольтатирующих поровое пространство коллектора. В работе была использована способность образования таких соединений на контакте соляной кислоты и углеводородного геля, приготовленного с использованием комплекса гелирующего «Химеко-Н» на основе железных солей органических ортофосфорных эфиров и товарной нефти.

Углеводородные гели на основе железных солей органических ортофосфорных эфиров получают растворением в углеводородных жидкостях гелеобразователя, представляющего собой смесь алкилфосфорных эфиров (преимущественно диалкилфосфорных эфиров) и активатора на основе соединений железа. В результате взаимодействия между гелеобразователем и активатором образуются железные соли органических ортофосфорных эфиров, которые создают в углеводородах ассоциированные комплексы большой молекулярной массы. Наличием этих комплексов объясняется образование углеводородного геля, применяемого в процессе ГРП.

На первом этапе гелеобразователь при взаимодействии с активатором образует железные соли органических ортофосфорных эфиров:



где: $a = 0-2$;

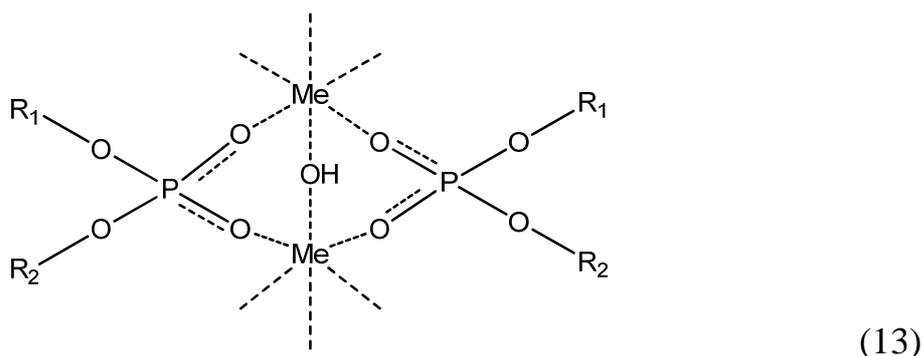
$b = 1-3$;

$a+b = 3$;

Me – атом железа.

R_1, R_2 – различные углеводородные радикалы, в качестве одного из них может быть водород;

На втором этапе происходит образование ассоциированного комплекса при растворении получаемых солей:



В результате взаимодействия углеводородного геля с соляной кислотой и получения контролируемого количества осадков асфальтенов и смол образуется слой, обладающий селективным изолирующим воздействием на водонасыщенные пропластки.

II. Интенсификация добычи нефти в терригенных коллекторах

2.1 Общие представления о кислотных обработках в терригенных коллекторах

В большинстве случаев под терригенными принято понимать коллекторы, сложенные песчаниками, цементированными глинами, однако, не исключается возможность присутствия карбонатного цемента [48].

Целью кислотной обработки матрицы пласта в терригенных коллекторах (ТК) является увеличение продуктивности за счет уменьшения величины скин-фактора в коллекторе посредством растворения загрязнений пласта, вызванных попаданием в пласт жидкостей и мелких частиц на всех этапах работы со скважиной, в пределах до одного-двух метров призабойной зоны пласта (ПЗП). Обработка пластов кислотой может уменьшить немеханический скин-фактор практически до нуля [49]. Это достигается путем закачки кислоты при относительно низком давлении, чтобы избежать разрыва пласта. В сравнении с гидрокислотным разрывом пласта под высоким давлением, кислотная обработка матрицы – это немасштабная операция при невысоких материальных затратах [50].

Одной из основных проблем кислотных обработок терригенных коллекторов является проблема совместимости минералов пласта с различными жидкостями кислотной обработки и добавками, содержащимися в этих жидкостях. Совместимость подразумевает, что проницаемость не будет уменьшаться, когда основная технологическая жидкость кислотной обработки будет взаимодействовать с породой. Данное понятие совместимости главным образом применимо к терригенным коллекторам, т.к. эти коллекторы являются потенциальными объектами для образования загрязнения в них.

Совместимость и чувствительность являются взаимосвязанными понятиями. Успешность кислотной обработки зависит от подходящего реагирова-

ния пласта на жидкость, используемую для кислотного воздействия [51]. Поэтому кислотный состав должен удалять существующие загрязнения без создания дополнительных загрязнений при взаимодействии с породой или пластовыми флюидами. Пласт считается чувствительным, если реакция между пластовыми минералами и технологической жидкостью обуславливает загрязнение пласта.

При определении чувствительности породы к данной жидкости рассматриваются все нежелательные реакции, которые могут происходить при взаимодействии жидкости с породой. Такие реакции могут включать ослабление и разрушение матрицы пласта, высвобождение мелких частиц или обуславливать осадкообразование. Некоторых осадков невозможно избежать. Во время кислотных обработок матрицы терригенного коллектора всегда стараются оттеснить загрязнения как можно дальше от ствола скважины, используя закачки дополнительных промывочных жидкостей, т.к. существует логарифмическая зависимость между перепадом давления и расстоянием от ствола скважины. Чем дальше загрязнение находится от ствола скважины, тем меньше перепад давления при добыче пластового флюида, и тем легче и интенсивнее может быть добыт пластовый флюид.

Песчаники могут быть чувствительны к кислотам в зависимости от температуры и минералогии [52]. Ионы кремния, алюминия, натрия, калия, магния и кальция реагируют с кислотой и могут образовывать осадки при пластовой температуре, как только растворимость продуктов их реакций превысит предел растворимости для данных веществ. Если выпадение этих осадков произошло вблизи скважины, они могут явиться закупоривающим материалом для пласта. Чувствительность зависит от общей реакционности формационных минералов с кислотой. Реакционность зависит от структуры породы и от распределения минералов внутри породы, то есть от вероятности взаимодействия кислоты с растворимыми материалами.

На чувствительность песчаника также влияет проницаемость пласта. Низкопроницаемые песчаники являются более чувствительными, чем высоко-

копроницаемые с одной и той же минералогией. Кислотный состав должен быть оптимизирован на основании детальной оценки пласта [53].

С минералогической точки зрения два фактора влияют на реакционную способность конкретного минерала. Первый фактор – это химический состав минерала и второй фактор – площадь поверхности минерала. Химический состав, структура и петрографические исследования породы являются важными факторами, используемыми для определения возможной чувствительности породы к основной жидкости кислотной обработки.

Характерный минералогический состав терригенного коллектора представлен в таблице 1.

Таблица 1
Наиболее часто встречающиеся минералы терригенного коллектора [54]

Группа	Минерал	Химический состав
Кварц		SiO_2
Полевые шпаты	Ортоклаз Альбит Плагиоклаз	KAlSi_3O_8 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ $(\text{Na,Ca})\text{Al}(\text{Si}_3,\text{Al})\text{Si}_2\text{O}_8$
Слюды	Биотит Мусковит	$\text{K}(\text{Mg,Fe}_2^+)_3(\text{Al,Fe}_3^+)\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Глины	Каолинит Иллит Смектит Хлорит Монтмориллонит	$\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ $(\text{H}_3,\text{O,K})_y(\text{Al}_4\text{Fe}_4\text{Mg}_4\text{Mg}_6)(\text{Si}_{8y}\text{Al}_y)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ $(\text{CaO},5\text{Na})_{0,7}(\text{Al,Mg,Fe})_4(\text{Si,Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ $(\text{Mg,Fe}_2^+,\text{Fe}_3^+)\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ $\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$
Карбонат	Кальцит Доломит Анкерит Сидерит	CaCO_3 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ $\text{Ca}(\text{Fe,Mg,Mn})(\text{CO}_3)_2$ FeCO_3
Сульфаты	Гипс Ангидрит	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ CaSO_4
Хлориды	Галит	NaCl
Металлические оксиды	Оксиды железа	$\text{FeO}, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Fe}_3\text{O}_4$

Как правило, песчаные коллекторы являются образованными из различных силикатных материалов, таких как кварц, полевой шпат, кремнистый сланец и слюда. Каркас данной породы изначально состоит из песка, вторичными минералами являются отложения в поровом пространстве, которыми

являются цементирующие материалы для зерен песка и аутигенные глины. Основными компонентами глиносодержащих минералов являются кремний и алюминий, поэтому они называются алюмосиликатами.

Реальная растворимость различных минералов в песчаном коллекторе зависит, главным образом, от их месторасположения в структуре породы. Ведь только та поверхность минерала, которая может контактировать с жидкостью кислотной обработки, будет растворена. Общая удельная поверхность минерала влияет на его реакционную способность. Чем больше площадь взаимодействия, тем более реакционноактивным является минерал. Из-за своей большой площади удельной поверхности глины реагируют с кислотой (реакция 15) намного быстрее, чем полевые шпаты (реакция 16), а полевые шпаты, в свою очередь, реагируют намного быстрее, чем кварц (реакция 14), особенно в присутствии высокой концентрации ионов водорода [55].



Поскольку глины являются наиболее реакционноактивными компонентами, очень важно знать количество различных глинистых минералов в породе.

Также в породе может присутствовать карбонатная составляющая, для определения которой используется показатель растворимости в HCl.

Другие минералы, такие как оксидные, сульфидные и хлоритные глины, являются также частично растворимыми в соляной кислоте.

Увеличение количества карбонатов в терригенном коллекторе будет влиять на выбор жидкости для кислотной обработки, потому что одностадийная обработка фторсодержащими кислотами не используется в терригенных коллекторах с повышенным содержанием карбонатов (с содержанием карбонатов более 5% масс.). Если же содержание кальцита и доломита в ТК

доходит до 20% масс., то применение фторсодержащих кислот неприемлемо [56]. Учет карбонатной составляющей пласта является необходимой мерой, для того, чтобы избежать осадкообразования фторида кальция, который образуется при реакции HF с карбонатами. Пласты с повышенным содержанием кальцита обрабатываются соляной или органической кислотой, которая является неэффективной в растворении глин и других мелких силикатсодержащих частиц. Если растворенного в HCl минерала оказывается слишком много, тогда для обработки выбирается жидкость отличная от плавиковой кислоты.

Основным различием между типами глин в большей степени является количество атомов в их кристаллической решетке, нежели отличия в их химическом составе. Однако небольшие различия в химическом строении, такие как присутствие железа, могут привести к большим проблемам в процессе обработки. Структурные особенности глин определяют площадь поверхности, которая подвержена воздействию пластовых флюидов. Реакционная активность глин является функцией их площади поверхности, но расположение глин в породе так же является очень важным. Однако тот факт, что глина содержится в породе, еще не говорит о том, что она является реакционноактивной.

Глины, которые растут в порах из минералов пластовой воды, аутигенные глины, могут заполнять или выстилать собой поры породы [57]. Аутигенные глины имеют очень большую площадь поверхности и могут быть реакционноактивными. Обломочные глины являются частью строительного материала матрицы пласта, они обычно менее реакционные, чем аутигенные глины, так как они имеют меньшую площадь контакта с пластовыми водами в порах. Глины могут также служить цементирующим материалом, поддерживая частицы матрицы вместе. Выступая в роли цементов, глины могут реагировать с жидкостями, такими как кислота и вода, и приводить к ослаблению прочности формации. Если глинистый цемент является экранированным

кварцем, как это обычно бывает во многих терригенных коллекторах, то такая глина не будет являться реакционноактивной.

Аутигенные глины, незащищенный глинистый цемент и некоторые обломочные глины могут быть потенциальными причинами загрязнения пласта. Обычно глинами, вызывающими проблемы при обработках, являются: каолинит, смектит, иллит и хлорит.

К счастью, эти минералы могут быть растворены в плавиковой кислоте, так что загрязнения, вызванные этими типами глин, могут быть удалены. Если в результате обработки происходит разрушение пластовой породы, это обычно свидетельствует о незащищенном глинистом цементе. В этом случае следует тщательно подбирать концентрацию обрабатывающей кислоты [58].

В последние годы стало все больше уделяться внимания проблеме совместимости глин с соляной кислотой. Все глины обладают температурой, при которой они становятся нестабильными. Нестабильные глины разлагаются быстрее и потребляют всю доступную соляную кислоту. Осадки силикагеля, которые повреждают пласт, являются продуктами разложения таких глин. Следовательно, присутствие таких глин может оказывать значительное влияние на окончательное решение по выбору жидкости для обработки [59].

2.2 Кислотные составы на основе грязевой кислоты

Загрязнение пласта терригенного коллектора может быть обусловлено наличием силикатных материалов (кварца, полевого шпата, глин и т.д.). Для удаления таких загрязнений и увеличения проницаемости ПЗП используют обработки грязевой кислотой. Грязевая кислота представляет собой смесь соляной и фтористоводородной кислот, при различной их концентрации. Обычно эти концентрации не превышают 12% масс. для HCl и 3% масс. для HF [60].

Использование смеси кислот вызвано необходимостью, т.к. фтористоводородная (плавиковая) кислота предназначена для разрушения силикатных

породообразующих минералов, в частности глин и полевых шпатов, однако, отличительной ее особенностью является образование многочисленных продуктов реакции, большинство из которых по мере повышения рН (по мере расходования кислоты) могут выпадать в качестве нерастворимых или мало-растворимых осадков [61]. Применение соляной кислоты в смеси с плавиковой кислотой помогает поддерживать рН в нужном интервале (ниже граничного значения, которое обычно не должно превышать рН = 2). Необходимо избегать выпадения нежелательных осадков, поскольку они могут свести на нет или ухудшить состояние матрицы пласта после кислотной обработки из-за дополнительной закупорки поровых каналов [62].

Все побочные реакции, происходящие при взаимодействии фтористоводородной кислоты с силикатами, влияют на общую стехиометрию реакции и приводят к бесполезному расходованию кислоты. Например, при взаимодействии HF с кварцем (SiO₂), основной является реакция 12. В результате такой реакции образуется тетрафторид кремния (SiF₄) и вода. Стехиометрия реакции показывает, что для растворения 1 моль SiO₂ необходимо 4 моль HF. Однако образующийся SiF₄ может также реагировать с HF с образованием гексафторкремниевой кислоты (H₂SiF₆), по уравнению реакции 17:



Если эта побочная реакция пройдет полностью, на растворение 1 моль кварца будет израсходовано 6 моль HF вместо 4 моль. Также необходимо учитывать, что фторсиликаты могут существовать в различных формах, то есть полное количество HF, необходимое для растворения заданного количества кварца, зависит от концентрации кислот, входящих в грязевую кислоту [63].

Наиболее типичные реакции в процессах кислотной обработки терригенного коллектора объединены в таблице 2. Из всего перечня реакций между HF и силикатами приведены только основные реакции.

Таблица 2
Основные химические реакции, протекающие при кислотной обработке терригенного коллектора грязевой кислотой [64-69]

Кварц: $4\text{HF} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{SiF}_4\uparrow$ (тетрафторид кремния) + $2\text{H}_2\text{O}$ $\text{SiF}_4 + 2\text{HF} \leftrightarrow \text{H}_2\text{SiF}_6$ (гексафторкремниевая кислота)
Альбит (натриевый шпат): $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + 14\text{HF} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Na}^+ + \text{AlF}_2^+ + 3\text{SiF}_4\uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$
Ортоклаз (калиевый шпат): $\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + 14\text{HF} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{K}^+ + \text{AlF}_2^+ + 3\text{SiF}_4\uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$
Каолинит: $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 + 24\text{HF} + 4\text{H}^+ \rightarrow 4\text{AlF}_2^+ + 4\text{SiF}_4\uparrow + 18\text{H}_2\text{O}$
Монтмориллонит: $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 40\text{HF} + 4\text{H}^+ \rightarrow 4\text{AlF}_2^+ + 8\text{SiF}_4\uparrow + 24\text{H}_2\text{O}$

Более удобным является способ выражения стехиометрии реакции с использованием понятия растворяющей способности [70]. Растворяющая способность представляет собой количество минерала, которое может быть растворено данным количеством кислоты (масса или объем). Сначала определяется гравиметрическая растворяющая способность по уравнению 18. Она представляет собой массу минерала, растворяемую определенной массой кислоты, и определяется как:

$$\beta = \frac{\nu_{\text{минерал}} MW_{\text{минерал}}}{\nu_{\text{кисл}} MW_{\text{кисл}}}, \quad (18)$$

где β – гравиметрическая растворяющая способность кислоты;
 ν – стехиометрические коэффициенты реакции взаимодействия минерала и кислоты;
 MW – молекулярные массы минерала и кислоты.

Стехиометрические коэффициенты для типичных реакций, протекающих при кислотной обработке терригенных коллекторов, определяются из уравнений реакций, приведенных в таблице 2.

Объемная растворяющая способность определяется как объем минерала, растворяемый данным объемом кислоты, и связан с гравиметрической растворяющей способностью уравнением 19:

$$X = \beta \frac{\rho_{\text{раствора кислоты}}}{\rho_{\text{минерала}}}, \quad (19)$$

где: X – объемная растворяющая способность;
 ρ – плотности минерала и кислоты.

Растворяющая способность HF различной концентрации для кварца и альбита приведена в таблице 3.

Таблица 3
Растворяющая способность для фтористоводородной кислоты [64]

Концентрация кислоты, %масс.	Кварц (SiO ₂)		Альбит (NaAlSi ₃ O ₈)	
	β	X	β	X
2	0,015	0,006	0,019	0,008
3	0,023	0,010	0,028	0,011
4	0,030	0,018	0,037	0,015
6	0,045	0,019	0,056	0,023
8	0,060	0,025	0,075	0,030

где: β – соотношение массы растворенной породы
и массы прореагировавшей кислоты.
 X – соотношение объема растворенной породы
и объема прореагировавшей кислоты.

Как уже было сказано выше, помимо основных реакций, протекающих в процессе кислотного воздействия на породу, протекает ряд побочных реакций, вызванных различными факторами. Побочные реакции обуславливают одну из проблем, называемых вторичным или третичным осадкообразованием [61]. Другой немаловажной проблемой, связанной с кислотными обработками является проблема коррозии наземного и подземного оборудования. Проблемы, возникающие при кислотных обработках терригенных коллекторов, будут рассмотрены подробно в следующих разделах.

III. Проблема осадкообразования в процессе взаимодействия грязевой кислоты с породами пласта

Большое значение при кислотных обработках, в особенности для терригенных коллекторов, имеет закупорка пор за счет осаждения продуктов реакции минерал-кислота. При кислотной обработке терригенных пластов с помощью грязевой кислоты образование ряда осадков практически неизбежно. Однако величина ущерба, наносимого продуктивности скважины, зависит от количества и расположения осадков. Эти факторы могут в какой-то мере контролироваться правильным планированием обработки [71, 72].

Обычно принято выделять три класса реакций взаимодействия между минералами песчаников и плавиковой кислотой: первичные, вторичные и третичные реакции.

Первичные реакции происходят, когда непрореагировавшая кислота контактирует с породой, это обычно происходит в области ПЗП. По мере продвижения нейтрализующейся кислоты сквозь матрицу пласта начинают происходить вторичные и третичные реакции [61]. Они происходят из-за взаимодействия продуктов первичных реакций с кислотой или другими ионами, содержащимися в пластовом флюиде, кислоте или минералах.

Все классы реакций могут обуславливать образование осадков. При этом следует отметить, что очень важным технологическим приемом при обработке терригенных пластов, является вытеснение прореагировавшей кислоты вглубь пласта, для того чтобы продукты реакции были удалены как можно дальше от ПЗП [73].

Первичные реакции. Наиболее распространенные закупоривающие осадки, которые могут появиться на стадии первичных реакций при кислотной обработке песчаников – это фториды кальция и алюминия CaF_2 , AlF_3 , а

также фторосиликаты и фторалюминаты калия и натрия (K_2SiF_6 , Na_2SiF_6 , Na_3AlF_6 , K_3AlF_6).

Фторид кальция обычно образуется в результате реакции кальцита с HF, но, кроме того, он может образовываться при взаимодействии кислоты с пластовой жидкостью, содержащей ионы кальция или же при взаимодействии со скважинной жидкостью глушения, содержащей хлорид кальция. Данное взаимодействие происходит в соответствии с реакцией 20:



Фторид кальция очень малорастворим, так что осаждение CaF_2 является высоковероятным, в случае возможной реакции кальцита с HF [74, 75].

Образование фторосиликатов и фторалюминатов натрия и калия, как правило, происходит, когда натрий или калийсодержащие минералы пласта или солевые растворы данных металлов реагируют соответственно с гексафторкремниевой кислотой (реакции 21, 22), которая, в свою очередь, получается по реакции 17, или гексафторалюминиевой кислотой (реакции 23, 24), получающейся при реакции плавиковой кислоты с полевым шпатом, глинистыми сланцами или глинами:



Приведенные выше осадки достаточно объемные, поэтому они обуславливают большее снижение проницаемости пласта, чем мелкозернистый осадок фтористого кальция. Высокая концентрация плавиковой кислоты способствует образованию таких осадков. Эти условия обычно свойственны начальному периоду контактирования кислоты с глиной. Когда предел раство-

римости будет превышен, фторсиликаты и фторалюминаты выпадут в осадок. По мере расходования кислоты происходит снижение ее концентрации, что снижает возможность образования осадков фторсиликатов и фторалюминатов натрия и калия [76].

Формирование осадка фторида алюминия обусловлено высокой степенью сродства алюминия к фтору и наблюдается при взаимодействии фтороводородной кислоты с алюминийсодержащими минералами.

Такую реакцию можно записать следующим образом (реакция 25):



Количество данных осадков может быть понижено путем поддержания высокого соотношения соляной и плавиковой кислот [58]. Соляная кислота переводит малорастворимую соль AlF_3 в хорошо растворимую соль AlCl_3 по реакции 26:

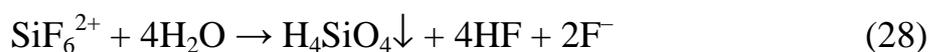


Вторичные реакции. Вторичные реакции описывают взаимодействие гексафторкремниевой кислоты с породами в соответствии с реакцией 27. В общем виде данная реакция будет выглядеть следующим образом [77]:



Эта реакция более медленная, чем первичные реакции. Ее движущей силой является большее сродство фтора к алюминию, чем к кремнию. Образование силикагеля происходит, когда израсходована почти вся плавиковая кислота. Гексафторид кремния взаимодействует с водой и получается коллоидный гидроксид кремния, который в нейтральной среде выпадает в осадок в

виде студенистого геля, который может закольматировать поры пласта. Реакция 28 отражает эти превращения [78]:



Введение в вышеизложенную систему соляной кислоты предотвращает выпадение геля.

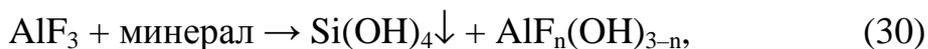
При кислотной обработке песчаников практически невозможно избежать появления некоторого количества осадка коллоидного кремнезема [79]. Ранее проведенные опыты показали, что практически всегда будут существовать зоны в пласте, где коллоидный кремнезем будет стремиться к осаждению из нейтрализованной кислоты [58]. Однако более поздние лабораторные испытания на кернах показывают, что осаждение не идет постоянно, и на самом деле может проходить с достаточно малой скоростью [80]. Для уменьшения закупорки пор, обусловленной коллоидным кремнеземом, наиболее предпочтительна закачка кислотной технологической жидкости при относительно высоких скоростях, так, чтобы потенциальная зона осаждения быстро вытеснялась как можно дальше от ствола скважины [81-83]. Также, нейтрализованная кислота должна быть удалена сразу после завершения закачки в пласт, так как пребывание в пласте даже в течение небольшого периода времени может привести к заметному осаждению коллоидного кремнезема в ПЗП [84].

В результате вторичных реакций также может происходить образование фторида алюминия благодаря реакциям обмена, происходящим на поверхности глин. Упрощенно эта реакция представлена уравнением 29:



Третичные реакции. Третичные реакции показывают взаимодействие фторида алюминия с минералами, в результате чего получается силика-

гель и комплексы алюминия. Данные превращения описываются следующей реакцией 30:



где $n < 3$

Движущей силой этого процесса является большая стабильность $\text{AlF}_n(\text{OH})_{3-n}$, чем AlF_3 , что ведет к последующему понижению отношения фтора к алюминию. Представленная реакция является незначительной при температурах ниже 90 °С. По мере снижения концентрации соляной кислоты комплексы алюминия будут выпадать в осадок [85].

Для того чтобы контролировать выпадение осадков при использовании грязевой кислоты в процессе кислотной обработки терригенных коллекторов, прибегают к постадийной закачке различных технологических жидкостей [86]. Существует пять основных стадий такой обработки:

1. Закачка раствора хлорида аммония (NH_4Cl) в качестве предварительной промывочной жидкости;
2. Закачка раствора соляной кислоты в качестве основной промывочной жидкости;
3. Закачка грязевой кислоты в качестве основной рабочей жидкости;
4. Закачка продавочной жидкости;
5. Удаление закачанных жидкостей из скважины.

Жидкости для каждой стадии выбираются с учетом следующих параметров: растворение загрязнения, совместимость с породой и пластовыми флюидами, а также совместимость с продуктами реакции нейтрализованной кислоты [87].

Закачка предварительной промывочной жидкости. Основной причиной, по которой используется предварительная промывочная жидкость, - это вытеснение из зоны обработки пластовой воды, которая может содержать ионы Na, K или Ca, обуславливающие осадкообразование при взаимодействии с плавиковой кислотой с образованием фторидов и фторсиликатов. При-

чиной, по которой в качестве солевого раствора выбирается раствор хлорида аммония, является то, что фториды аммония представляют собой наиболее растворимые соли, которые могут образовываться при контакте плавиковой кислоты с солевым раствором.

Данный раствор соли закачивается только в самом начале работы. Его функцией также является уточнение приемистости скважины до закачки основной рабочей технологической жидкости (грязевой кислоты).

Помимо раствора соли на стадии предварительной закачки могут закачиваться органические растворители, такие как ксилол или толуол для отмыва пленки нефти с поверхности породы. Это делается для того, чтобы кислота могла беспрепятственно достичь поверхности породы и прореагировать с ней [88].

Закачка основной промывочной жидкости. В качестве рабочей жидкости на этой стадии используется соляная кислота. Как известно терригенные породы могут содержать карбонатный материал, который будет вступать в реакцию с фтористоводородной кислотой и образовывать осадки. Концентрация кислоты зависит от пластовых условий и от минералогии.

В пластах, чувствительных к воздействию соляной кислоты (цеолит содержащих пластах), наряду с соляной кислотой или вместо нее могут использоваться органические кислоты [89]. Они же могут применяться и в пластах с высокой пластовой температурой. Кроме того, органические кислоты могут выступать в качестве буферной жидкости, поддерживающей низкий рН среды и как комплексообразующие агенты, препятствующие выпадению в осадок солей железа [90, 91].

Закачка основной рабочей жидкости. Основная технологическая жидкость в кислотных обработках песчаников – это жидкость, используемая для удаления загрязнений порового пространства породы. Обычно это смесь

плавиковой и соляной кислоты [89]. Иногда органическая кислота может добавляться в смесь или заменять собой соляную кислоту.

В качестве основной кислоты используется плавиковая кислота, так как это единственная обычно используемая недорогая минеральная кислота, способная растворять силикатные минералы. Она смешана с соляной или органической кислотой, для того чтобы поддерживалось низкое значение рН в процессе обработки. Низкое значение рН помогает избежать образования многочисленных нежелательных осадков. Такие смеси кислот называются грязевой кислотой, потому что изначально они были разработаны для удаления повреждений, оставленных кремнийсодержащими буровыми растворами.

Плавиковая кислота не должна использоваться в пластах с повышенным содержанием карбонатов, – слишком велик риск образования осадков фторида кальция – до обработки такого пласта значительным количеством соляной кислоты. Максимальное значение содержания кальцита и доломита при которых допускается использование плавиковой кислоты при многостадийных обработках составляет 20% масс. [56].

Закачка продавочной жидкости. Целью данной стадии является вытеснение основной кислоты в глубь пласта, а также поддержание низкого значения рН основной технологической жидкости. Если данная стадия не будет произведена, высока вероятность выпадения осадков из нейтрализованной кислоты.

Рекомендуемыми жидкостями для таких закачек являются: NH_4Cl после HCl пониженной концентрации (5,0-7,5 % масс.).

Наиболее глубокое вытеснение продуктов реакции кислоты из ПЗП повышает шанс успешности кислотного воздействия на пласт. Закачка продавочной жидкости является важной частью кислотных обработок в терригенных коллекторах [92].

Удаление закачанных жидкостей. При обработках пласта грязевой кислотой, закачанные в процессе обработки жидкости, должны быть удалены из пласта сразу же после завершения закачки запланированного объема технологических жидкостей. Это делается для того, чтобы понизить время контакта прореагировавшей грязевой кислоты с породами пласта. Продолжительное время контакта может привести к образованию осадков. Стоит отметить тот факт, что в отличие от добывающих скважин в нагнетательных скважинах не рекомендуется делать откачку прореагировавшей кислоты. В таких скважинах целесообразно сразу после окончания кислотной обработки запускать нагнетательную скважину в действие [93].

Ниже приведены таблицы 4 и 5, в которых обобщаются причины выпадения осадков и методы предотвращения осадкообразования.

Таблица 4
Причины образования осадков при кислотных обработках терригенных коллекторов

Осадок	Причина происхождения
Фторид кальция	Образуется при взаимодействии карбоната кальция с плавиковой кислотой. Данные осадки могут быть обусловлены недостаточной предварительной промывкой пласта соляной кислотой, цель которой удалить ионы кальция из цементирующих материалов карбонатного типа, а также вытеснить растворы на основе хлорида кальция из ПЗП.
Аморфный кварц	Образуется при растворении глин или силикатов плавиковой кислотой. Аморфный кварц получается в результате как вторичных, так и третичных реакций.
Фторсиликаты калия и натрия	При растворении иллита и полевого шпата в плавиковой кислоте происходит образование этих продуктов первичных реакций. Они могут также образовываться, в случае смешения солевого раствора, содержащего ионы калия или натрия с прореагировавшей кислотой.
Фторалюминаты калия и натрия	Фторалюминаты, как и фторисиликаты возникают, при взаимодействии прореагировавшей грязевой кислоты с минералами пласта. Они могут также образовываться, при смешении нейтрализованной в результате реакции кислоты с соевым раствором, содержащим ионы калия или натрия.
Фторид и гидроксид алюминия	Растворение глин и полевых шпатов при помощи фтористоводородной кислоты может послужить причиной образования таких осадков.

Таблица 5**Контроль над выпадением осадков продуктов реакции плавиковой кислоты с минералами терригенного коллектора**

Минерал	Осадок	Превентивная мера
Известняк, доломит	CaF ₂ , MgF ₂	Закачка промывочной жидкости (HCl)
Солевой раствор на основе силикатсодержащих материалов	Na ₂ SiF ₆	Закачка предварительной промывочной жидкости (HCl, NH ₄ Cl)
Глины (монтмориллонит, каолинит)	Si(OH) ₄	Закачка продавочной жидкости
Калиевый полевой шпат (Ортоклаз)	K ₂ SiF ₆	Максимальная концентрация используемой плавиковой кислоты – 1,5% масс.
Натриевый полевой шпат (Альбит)	Na ₂ SiF ₆	Максимальная концентрация используемой плавиковой кислоты – 3% масс.
Глина (Иллит)	K ₂ SiF ₆ , MgF ₂ , Si(OH) ₄	Использование слабых растворов грязевой кислоты
Глина (Хлорит)	Fe(OH) ₃	Использование уксусной кислоты в качестве комплексообразующего агента

IV. Проблема коррозии при кислотных обработках

Помимо проблемы осадкообразования кислотные обработки сопряжены еще с одной проблемой, которая может приводить к негативным последствиям. Таковой является коррозия [94].

Коррозия представляет собой деструктивный процесс, который может приводить к разрушению металлических скважинных конструкций (насосно-компрессорные трубы (НКТ), обсадная колонна) в процессе кислотной обработки посредством электрохимических реакций [95, 96].

Пока металл остается сухим местные электрические заряды и коррозия не наблюдаются, как только поверхность металла контактирует с водным раствором водородсодержащей кислоты, образуются местные электрические заряды, приводящие к химическому превращению металла в продукты коррозии. Происходящую электрохимическую реакцию, можно записать в суммарном виде следующим образом (реакция 31):



Приведенная реакция является достаточно быстрой, и скорость ее увеличивается при повышении температуры и концентрации кислоты [94]. Таким образом, если к кислоте не было добавлено никакого ингибитора коррозии, вещества, замедляющего скорость коррозии, то металлические трубы в скважине или металлические конструкции на поверхности, контактирующие с кислотой, могут быть частично растворены, что резко снижает экономический эффект от обработки [97].

Ингибиторами коррозии, применяемыми сегодня, являются органические соединения. В большинстве своем это маслорастворимые поверхностно-активные вещества (ПАВ) [98].

Органические ингибиторы коррозии состоят из полярных органических компонентов, способных адсорбироваться на металлической поверхности. Они создают защитную пленку, которая действует как барьер между металлом и раствором кислоты [99, 100]. Ингибиторы коррозии обычно служат в качестве катодных поляризаторов, ограничивая подвижность ионов водорода на катодных участках металлической поверхности. Органические ингибиторы имеют сложный состав и содержат одну или более полярных групп, включающих в себя серу, кислород или азот [101].

Преимуществами органических ингибиторов являются:

- 1) Возможность использования в присутствии сернистого газа без образования нерастворимых солей, таких как сульфид мышьяка (которые могут забить ствол скважины);
- 2) Не отравляют катализаторы переработки нефти и газа;
- 3) Действуют эффективно при различных концентрациях кислоты.

Эффективный ингибитор коррозии должен понижать скорость реакции кислоты с металлом, как на анодном, так и на катодном участке металла.

Механизм работы ингибиторов следующий:

Ингибиторы анодного действия работают на анодных участках металла, а ингибиторы катодного действия – на катодных [102].

На анодных участках, электроны из анионных частей молекулы ингибитора прикрепляются к металлу и образуют пленку. Типичным представителем ингибиторов анодного действия является сульфанол.

На катодных участках электроны из катионных частей молекул ингибитора прикрепляются к металлу и образуют пленку. Типичным представителем ингибиторов катодного действия являются амины и амиды [103].

Защитная пленка образуется в результате устанавливающегося равновесия между реакциями адсорбции и десорбции.

Эффективность ингибитора определяется его способностью к формированию и поддержанию пленки на металлической поверхности.

Факторами, влияющими на эффективность ингибитора, являются: температура, скорость потока, соотношение объема кислоты и площади поверхности металла, концентрация ингибитора, концентрация и тип добавок к кислоте, концентрация и тип кислоты, тип металла и давление [104].

Температура. При повышении температуры также повышается скорость коррозии, а способность ингибитора к адсорбции на металлических поверхностях снижается. При высоких температурах следует повышать концентрацию ингибитора, однако при этом надо следить за тем, чтобы стоимость ингибитора не стала основной составляющей стоимости кислоты.

Эффективность органических ингибиторов при повышенных температурах может усиливаться при помощи различных неорганических солей, например, иодида калия, хлорида меди и муравьиной кислоты [105], которые оказывают синергетическое влияние на ингибитор.

Помимо добавок, которые помогают ингибиторам, могут встречаться добавки, которые оказывают негативный эффект на действие ингибиторов коррозии. Добавки, оказывающие негативный эффект, могут изменять склонность ингибитора коррозии к адсорбции, и, следовательно, они будут также изменять его эффективность. Например, поверхностно-активные вещества, добавленные к кислоте по разным причинам, могут создать мицеллы,

которые повышают растворимость ингибитора, таким образом, снижая склонность ингибитора к адсорбции на металлической поверхности [106]. Некоторые неорганические соли могут также мешать адсорбции ингибитора. По возможности, добавки, понижающие эффективность ингибиторов, должны быть исключены из кислотных составов.

Скорость потока. При увеличении скорости потока кислоты соприкосновение между циркулирующей жидкостью и металлической поверхностью возрастает и возрастает вероятность уничтожения защитной пленки. Это, в свою очередь, увеличит скорость коррозии [104].

Соотношение объема кислоты и площади поверхности металла. Чем больше объем используемой кислоты, тем больше ингибитора коррозии будет адсорбироваться на поверхности [104].

Концентрация ингибитора. Как правило, ингибиторы выбираются так, чтобы обеспечивать достаточную защиту при их меньших концентрациях. Чем больше добавляется ингибитора, тем меньше скорость коррозии. Однако после определенной концентрации ингибитора в растворе добавление дополнительного количества ингибитора не будет приводить к сколько-нибудь заметному эффекту [107].

Концентрация и тип добавок к кислоте. Как уже было упомянуто выше, добавки, введенные в кислоту, могут изменять эффективность действия ингибитора на процесс коррозии. Такие изменения могут приводить к быстрейшему разрушению металлических конструкций скважины. Добавками, влияющими на ингибиторы коррозии, обычно являются веществами, имеющими сильную ионную природу: деэмульгаторы и растворители [101].

Очень важно поддерживать сбалансированным состояние ионизации раствора. При тестировании ингибиторов коррозии в раствор кислоты долж-

ны быть включены все добавки, которые будут использоваться при кислотной обработке на промысле.

Концентрация и тип кислоты. Степень диссоциации кислоты на ионы водорода, а также концентрация кислоты определяют активность ионов водорода, которая прямо пропорциональна коррозионной активности металла. Относительная степень диссоциации больше для минеральных кислот и меньше для органических. Следовательно, минеральные кислоты более коррозионноактивны по отношению к металлам, чем органические кислоты. Более агрессивные кислоты сложнее ингибировать. Также более высокая концентрация кислоты требует применения большего количества ингибитора. Однако механизм воздействия кислоты на металл одинаков для всех кислот [94].

Тип металла. Тип металла, на который происходит воздействие кислоты, имеет достаточно большое значение. Разные типы металлов обладают различной коррозионной стойкостью [106].

Всегда необходимо подбирать тип ингибитора в зависимости от типа металла, с которым будет взаимодействовать кислота [108]. Более чувствительный к кислотной коррозии металл требует применения более сильного ингибитора коррозии.

Давление. При повышении давления скорость коррозии снижается.

В большинстве случаев неингибированные и ингибированные кислоты корродируют металл достаточно равномерно из-за постоянного смещения катодных и анодных участков, что распределяет коррозию однородно по всей площади поверхности металла. Однако при применении ингибированных кислот можно столкнуться с дополнительной проблемой, так называемой питтинг коррозией (точечной коррозией) [109].

Питтинг коррозия может происходить в некоторых случаях, как, например, в случае частичного разрушения пленки ингибитора, недостаточного количества ингибитора или наличия инородных металлических примесей в структуре металла.

1) Разрушение пленки ингибитора. Питтинг коррозия является несвойственной для сталей, уже покрытых слоем ингибитора. Но когда пленка ингибитора частично разрушается в силу различных факторов, это может содействовать образованию питтинг коррозии из-за отсутствия ингибитора на отдельных небольших по размеру зонах.

2) Недостаточное количество ингибитора. Независимо от типа ингибитора коррозии разрушение металла может происходить в случае, недостаточного количества ингибитора защищающего поверхность металла. Незащищенная металлическая поверхность быстро вступает в реакцию с раствором кислоты и происходит образование точечных коррозионных центров.

3) Наличие металлических примесей. Еще одним фактором, способствующим образованию локальных коррозионных очагов, является присутствие примесей или включений в структуре металла. Например, небольшие кусочки окалина, которые могут попасть в сталь при ее изготовлении или неправильной тепловой обработке, или закалке, могут образовать неоднородности в структуре металла. В случае появления таких неоднородностей они могут стать анодными участками по отношению к окружающему эти участки металлу, что ускоряет взаимодействие металла с кислотой.

Другой важной проблемой, сопутствующей коррозии, является водородное охрупчивание металла. Водородное охрупчивание происходит из-за катодных реакций, описанных выше, при которых ионы водорода переходят в атомарный водород. Атомарный водород адсорбируется на металле и может понизить пластичность металла до такой степени, что металл становится хрупким.

Помимо всех вышеперечисленных проблем, связанных с разрушением металлов, коррозия также может являться причиной выпадения вторичных

осадков железа. Осадки коллоидного гидроксида трехвалентного железа Fe^{3+} начинают образовываться в частично нейтрализованной кислоте при превышении рН системы значения 2. Ионы же двухвалентного железа осаждаются в качестве гидроксида железа $[Fe(OH)_2]$ только когда рН превышает значение 7, поэтому содержание двухвалентного железа в растворе кислоты не так критично, как трехвалентного [110].

Источниками трехвалентного железа (Fe^{3+}) не всегда являются продукты коррозии, такие, как ржавчина с труб (оксид железа), также источниками могут являться некоторые минералы (хлорит и глауконит) терригенного пласта [110].

Осаждение гидроксида трехвалентного железа в процессе закачки кислоты обычно не является проблемой, если до закачки основной кислоты была применена достаточная промывка НКТ соляной кислотой, которая удаляет большую часть растворимого оксида железа.

Все кислоты, используемые для обработок матрицы пласта, должны содержать добавки, контролирующие содержание железа. Такими добавками считаются комплексообразователи и восстановители.

V. Добавки к кислотам и кислотным составам

Современные жидкости для кислотных обработок представляют собой комплексные составы [60]. Добавки к таким жидкостям являются необходимостью в большинстве случаев, т.к. к кислотным составам предъявляются определенные технологические требования, которые обеспечивают подготавливающее проведение кислотной обработки, и нормальное функционирование скважины после обработки.

Основные технологические требования, предъявляемые к кислотным составам, заключаются в следующем:

- 1) КС должен реагировать с загрязнениями пласта и давать растворимые или дисперсные продукты;

- 2) КС должен реагировать с минералами, образующими пласт, и давать растворимые продукты реакции;
- 3) Закачка КС не должна вызывать образования осадков гидроокиси железа;
- 4) Закачка КС не должна приводить к коррозии;
- 5) КС не должен образовывать нежелательные осадки при контакте с пластовыми флюидами;
- 6) КС не должен образовывать эмульсии при контакте с пластовыми флюидами;
- 7) Закачка КС не должна вызывать образование водяных блоков;
- 8) КС не должен вызывать набухания глин;
- 9) КС должен легко вымываться из пласта после обработки;
- 10) Технология применения КС должна быть как можно более простой и соответствовать требованиям безопасности.

Для выполнения вышеперечисленных требований, в технологическую жидкость для кислотной обработки помимо раствора кислоты дополнительно вводятся следующие добавки: деэмульгатор – для предотвращения образования эмульсий водного раствора кислоты с пластовой нефтью; реагенты-стабилизаторы глин, которые предотвращают набухание и миграцию глин; понизители поверхностного и межфазного натяжения для более быстрой и полной очистки пласта и как мера предосторожности от образования водяных блоков; добавки, изменяющие смачиваемость породы, для восстановления притока пластовой жидкости к скважине; диспергирующие агенты, помогающие при очистке скважины после обработки; антишламовые агенты, которые предотвращают образование кислотных нефтешламов (высоковязких колодных систем) при взаимодействии кислоты с нефтью; ингибиторы коррозии, понижающие скорость коррозии кислоты; стабилизаторы железа, предотвращающие выпадение в осадок соединений железа в процессе кислотной обработки и другие добавки. Многие добавки могут являться мно-

гофункциональными, что способствует комплексному решению возникающих при кислотной обработке проблем.

Добавки к кислоте следует тщательно тестировать для обеспечения совместимости их с другими химикатами в растворе кислоты и с пластовыми жидкостями.

При применении несовместимых добавок теряются не только добавки, но и может быть нанесен вред обработке, или скважине.

Наибольшую часть всех добавок, применяемых при кислотных обработках, составляют поверхностно-активные вещества. ПАВ могут решать самые разные задачи и выступать в качестве добавок с широким спектром применения.

ПАВ, в основном, всегда состоят из двух частей: неполярной части (гидрофобный компонент), которая фактически является нерастворимой в воде, но растворимой в нефти, и полярной части (гидрофильный компонент), хорошо растворимой в воде. Так как имеется частичная растворимость в нефти и воде, ПАВ будут стремиться аккумулироваться на границе раздела этих жидкостей [111].

Полярная часть молекулы может быть заряжена положительно (катионоактивная), отрицательно (анионоактивная) или смешанно (амфотерная), поэтому такие поверхностно-активные вещества называют, соответственно, катионными или КПАВ (амины, четвертичные аммониевые соединения, нитрилы и др.), анионными или АПАВ (алкилбензолсульфаты, алкилбензолсульфонаты, алкилфосфаты и др.) и амфотерными ПАВ (аминсульфонаты, либо аминфосфаты). Помимо перечисленных типов существует еще один класс поверхностно-активных веществ – неионогенные ПАВ или НПАВ (оксиэтилированные высшие жирные спирты, оксиэтилированные алкилфенолы, оксиэтилированные жирные кислоты и др.) [111].

Амфотерные ПАВ имеют также как и ионогенные ПАВ гидрофильную и гидрофобную группы. Однако заряд гидрофильной группы амфотерных ПАВ меняет свойства этих ПАВ в зависимости от pH среды. Следовательно,

при росте рН амфотерные ПАВ начинают действовать вначале как КПАВ, затем как НПАВ и, достигнув наибольшего значения водородного показателя среды, как АПАВ. Другими словами, если амфотерные ПАВ растворены в кислой среде, они действуют как КПАВ, если в нейтральной среде – как НПАВ, а если в щелочной среде, – то, как АПАВ. Такие свойства проявляются из-за того, что гидрофильную часть молекулы амфотерных поверхностно-активных веществ составляют группы, обладающие противоположными зарядами.

НПАВ являются наиболее многофункциональными ПАВ. В отличие от остальных поверхностно-активных веществ их молекулы не образуют ионов, поэтому они совместимы с большинством химических добавок [111].

Большинство неионогенных ПАВ – это производные этиленоксида или смеси производных пропилен- и этиленоксидов. НПАВ растворимы в воде благодаря образованию слабых водородных связей с молекулами воды, а в нефти – благодаря своей углеводородной составляющей.

Дезэмульгаторы. Наличие водной фазы в поровом пространстве породы может обуславливать образование эмульсий при взаимодействии ее с пластовыми флюидами.

Эмульсия состоит из двух несмешивающихся жидкостей, в которой одна фаза существует в виде капель (дисперсная фаза), диспергированных внутри другой фазы (дисперсионная среда) [112].

Нефтепромысловые эмульсии являются или нефтью в воде, или водой в нефти. Вязкость эмульсии может варьировать от нескольких сантипуаз до нескольких тысяч сантипуаз. Если эмульсия образуется вблизи ствола скважины, может произойти серьезное блокирование добычи нефти [111].

Большинство нефтей содержат различные поверхностно-активные вещества природного происхождения, которые понижают межфазное натяжение между нефтью и пластовой водой, таким образом, способствуя образованию эмульсий.

В целях предотвращения образования и разрушения существующих эмульсий применяются поверхностно-активные вещества, называемые деэмульгаторами.

Из-за поверхностно-активной природы ПАВ могут действовать как деэмульгаторы или как эмульгаторы. Эффективность ПАВ как деэмульгатора в определенных системах сырой нефти и воды должна быть определена экспериментально [113].

Действие деэмульгаторов зависит от того, насколько быстро они могут концентрироваться на поверхности раздела вода-нефть. Чем быстрее они будут концентрироваться на поверхности раздела, тем скорее будет происходить разрушение эмульсии.

Для разрушения уже сформировавшейся эмульсии обычно требуется большее количество деэмульгатора, чем для предотвращения ее образования.

Так как большинство эмульсий являются эмульсиями обратного типа, деэмульгаторы должны растворяться в нефти. В случае же наличия прямых эмульсий, деэмульгаторы должны растворяться в воде. Повышенные температуры способствуют действию деэмульгатора, приводя к скорейшему разрушению эмульсий.

Обычно в качестве деэмульгаторов применяют неионогенные поверхностно-активные вещества (полиэтиленоксид или полипропиленоксид).

Тип и количество деэмульгатора, необходимые для работы, нужно определять заранее в лаборатории, поскольку в некоторых случаях передозировка деэмульгатора может привести к стабилизации эмульсии или даже к изменению типа эмульсии [114].

Суспендирующие агенты. ПАВ могут также использоваться для удаления нерастворимых в кислоте глин в процессе кислотной обработки. Добавленное к кислотному составу поверхностно-активное вещество адсорбируется на частичках глины и держит их в суспендированном состоянии при помощи силы электростатического отталкивания. При наличии такого

ПАВ нерастворимые частички загрязнения удаляются вместе с отработавшей кислотой. Если вовремя не удалить такие частички, они могут стабилизировать эмульсии или закупорить собой поровые каналы продуктивного пласта. Механизм суспендирования частичек глины при помощи ПАВ можно объяснить, используя электрохимический подход. Этот подход заключается в том, что поскольку частицы глины имеют отрицательный заряд, ПАВ подбирается катионного типа и позитивно-заряженная часть молекулы адсорбируется на поверхности минерала, в результате чего частицы смачиваются нефтью. До тех пор, пока они остаются смачиваемыми нефтью, они склонны оставаться в суспендированном состоянии в отработавшей кислоте [115].

Другими силами, помогающими в суспендировании глин, является электростатическое отталкивание. Т.к. все частички обладают одним и тем же зарядом, они отталкиваются друг от друга и склонность к агломерации снижается. Такое сочетание, как смачиваемость нефтью и электростатическое отталкивание, придает системе отличные суспендирующие свойства.

Антишламовые агенты. Когда кислота контактирует с пластовой нефтью, нестабильные коллоидные материалы коагулируются и образуют кислотные нефтешламы на поверхности раздела нефть-кислота. Образующиеся в результате смешения кислоты и пластовой нефти кислотные нефтешламы состоят из асфальтенов, смол, асфальтеновых кислот и других высокомолекулярных углеводородов [116].

Данное явление считается наиболее серьезной проблемой, когда используется кислота высокой концентрации (20% масс. и выше). Снижение концентрации кислоты приводит к понижению тенденции образования кислотных нефтешламов. Как только кислотный нефтешлам сформировался, его становится очень сложно повторно растворить в нефти. В результате, такие шламы аккумулируются на поверхности породы и снижают проницаемость пласта [117].

Образование нефтешламов может зависеть от следующих факторов:

1) Типа нефти (нефти, состоящие из более тяжелых углеводородов, имеют большую склонность к формированию кислотных шламов);

2) Типа кислоты и концентрации кислоты (слабые кислоты, такие как уксусная и муравьиная, имеют не такую высокую тенденцию к шламообразованию, как, например, минеральные кислоты. Как правило, возрастание концентрации кислоты приводит к ухудшению проблемы образования и выпадения шламов);

3) Забойной температуры (проблема шламообразования возрастает с повышением температуры);

4) Концентрации ионов железа (ионы трехвалентного железа склонны содействовать образованию кислотных шламов намного сильнее, чем ионы двухвалентного железа. В связи с этим должны быть приняты определенные меры предосторожности для понижения уровня ионов растворенного железа в непрореагировавшей кислоте).

Использование антишламовых добавок является эффективным методом предотвращения образования кислотных нефтешламов. Антишламовые агенты стабилизируют коллоидные асфальтеновые соединения, присутствующие в нефти, помимо этого они создают защитный слой на границе раздела кислота-нефть. В основном добавки этого класса состоят из алкилароматических сульфокислот в смеси с неионогенными ПАВ [118].

Тип антишламового агента, применяемого в каждом конкретном кислотном составе, обычно определяется наличием в рабочей кислоте других добавок.

Понизители поверхностного/межфазного натяжения. Межфазное натяжение – это мера работы, которую необходимо совершить, чтобы увеличить площадь поверхности между двумя несмешивающимися жидкостями на 1 см^2 (измеряется в Дин/см²).

Термин поверхностное натяжение применяется в случаях, когда речь идет о поверхности между газом и жидкостью или жидкостью и твердой поверхностью.

В чистой жидкости молекулы жидкой фазы окружены молекулами подобными себе, а силы взаимодействия между этими молекулами сбалансированы. Однако на поверхности раздела фаз силы, действующие на молекулы в двух несмешиваемых жидкостях, отличаются от сил, действующих на подобные молекулы в объеме чистой жидкости. Чем выше разница в этих силах взаимодействия, тем выше поверхностное натяжение [119].

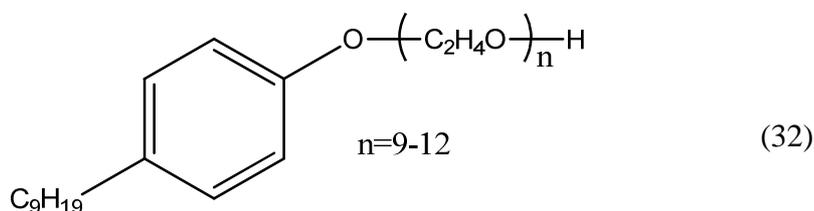
В результате реакций кислотных составов с породой пласта межфазное натяжение на границе кислотного состава с углеводородной фазой возрастает в 5 – 6 раз. При продвижении кислотного состава по поровому пространству от ствола скважины вглубь пласта с оттесняемой нефтью граничит буферный слой полностью нейтрализованной кислоты. С целью облегчения продвижения нейтрализующейся кислоты по порам пласта возникает необходимость снижения межфазного натяжения на границе двух фаз. Для этого в кислотные композиции добавляются специальные поверхностно-активные вещества, облегчающие продвижение кислоты в поровом пространстве пласта, увеличивающие коэффициент охвата действия кислоты на интервал обработки и способствующие проникновению кислоты в малопроницаемые участки пород.

Высокое поверхностное/межфазное натяжение может понизить приток нефти или газа к скважине и повысить время очистки пласта от продуктов и жидкостей кислотной обработки. Высокое поверхностное натяжение может обусловить образование водяных блоков, которые заметно снижают добычу пластового флюида, уменьшая его подвижность в пласте [120]. ПАВ, добавленные к жидкостям для кислотных обработок, адсорбируются на поверхности раздела фаз. Межфазное натяжение на границе раздела непрореагировавшей и прореагировавшей кислот, а также на границе раздела кислоты и

пластового флюида снижается при добавлении специальных ПАВ, что приводит к быстрой и более полной очистке коллектора [121].

В качестве ПАВ, снижающих поверхностное натяжение, в основном применяют НППАВ, примером которого является Неонол АФ₉₋₁₂:

Оксиэтилированный алкилфенол, со степенью оксиэтилирования $n=9-12$
(Неонол АФ 9-12)



Данные соединения ослабляют капиллярные силы, что приводит к более легкому извлечению технологических жидкостей из поровых каналов после завершения обработки. Снижение капиллярного давления помогает при очистке скважины, т.к. необходим меньший перепад давления, чтобы продвигать жидкость сквозь поровые каналы [122]. В случае если перепад давления не достаточно велик, чтобы выдавливать жидкость из поровых каналов, и применение ПАВ не было предпринято, может произойти блокирование жидкости в поровых каналах пласта.

Понизители трения. Понизители потерь давления на трение используются для подавления турбулентности жидкости при закачке. Применение такого рода добавок приводит к снижению энергозатрат при закачке кислоты в пласт, требуется меньшая мощность насосов, а, следовательно, снижаются и денежные затраты на обработку.

Представителем такого типа добавок является полиакриламид [123]. Полиакриламид может значительно понижать перепад давления в трубах. Тем не менее, эффективность большинства полимеров является ограниченной из-за их гидролитической деструкции в кислоте, в особенности при повышенных температурах.

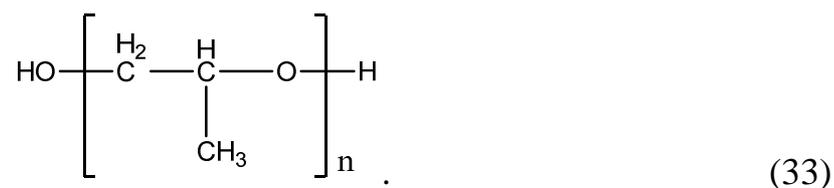
Стабилизаторы глин. Наличие глин в продуктивном пласте может обуславливать возникновение проблем набухания и миграции этих глин, что затрудняет процессы обработки пласта и последующей добычи нефти [124].

Каолинит, иллит и хлорит способны мигрировать сквозь поровые каналы и блокировать их, в то время как смектит способен набухать. Если присутствуют оба типа глин, проблемы могут усугубиться.

Стабилизаторы глин – это химические соединения, используемые для стабилизации глин и мелких частиц, препятствуя их миграции [124].

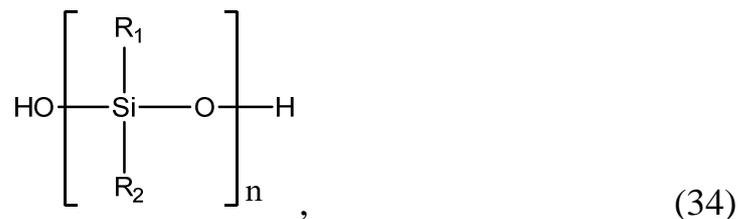
Стабилизаторы глин адсорбируются на поверхности минералов, которые надо стабилизировать. Стабилизация обычно происходит при помощи электростатического притяжения или ионного обмена. Из-за того, что глины имеют отрицательный заряд, большинство эффективных стабилизаторов являются положительно заряженными (катионными) соединениями. Стандартными стабилизаторами глин являются растворы, содержащие хлориды калия или аммония, а так же четвертичные аммонийные ПАВ, полиамины, поличетвертичные амины и органосиланы [125, 126].

Пеногасители. Пеногасители предотвращают избыточное образование пены в процессе приготовления кислотного состава на поверхности. Обычно их используют в количествах от 0,05% масс. до 0,1% масс. Как правило, образование пены возникает, когда в кислотный состав добавляются различные поверхностно-активные вещества. Пеногасители необходимо применять во избежание технических проблем в процессе обработки. Типичным представителем класса добавок пеногасителей является полипропиленгликоль:



Так же распространены кремнийорганические пеногасители, представляющие собой полиорганосилоксаны основная молекулярная цепь которых

построена из чередующихся атомов кремния и кислорода, а атомы углерода входят в состав боковых (обрамляющих) групп, связанных с атомом кремния:



где R1, R2 — алкильные радикалы.

Ингибиторы коррозии. Подробно ингибиторы коррозии были описаны в разделе IV.

Восстановители железа и комплексообразователи. В нейтрализованных растворах кислоты вероятно наличие большого количества ионов железа, которое представляет собой продукты коррозии, ржавчину, окалину и железо, попавшее в раствор при реакции кислоты с железосодержащими минералами.

Растворенное в кислоте железо может обуславливать выпадение осадков в процессе кислотной обработки, что может привести к закупорке пор пласта. При кислотных обработках необходимо принимать меры предосторожности, чтобы избежать выпадения соединений железа в осадок.

Растворенное железо может существовать в растворе кислоты в качестве ионов двухвалентного или трехвалентного железа [110]. Осаждение гидроксида трехвалентного железа происходит при pH выше двух, а двухвалентного — семи.

Обычный pH нейтрализованной в процессе обработки кислоты составляет 5,5. При повышении pH количество ионов двухвалентного железа (Fe^{2+}) в растворе кислоты начинает расти, однако, ионы трехвалентного железа все еще присутствуют.

Как правило, соотношение Fe^{2+} к Fe^{3+} находится в пределах 5:1 для прореагировавшей кислоты, а для непрореагировавшей кислоты — 2:1 [110].

По мере нейтрализации соляной кислоты рН рабочего раствора стремительно растёт и достигает значения равного 2. Как только это значение достигнуто Fe^{3+} начинает осаждаться из раствора в качестве гелеобразного осадка гидроксида трехвалентного железа ($\text{Fe}(\text{OH})_3$). Следовательно, для предотвращения выпадения осадка гидроксида железа три, содержание ионов трехвалентного железа в кислоте должно контролироваться [127].

Существуют два пути по контролю осадкоотложения, вызванного ионами железа: использование комплексообразователей и применение восстанавливающих агентов.

Комплексообразующие агенты бывают двух типов: хелатные агенты (ЭДТА) и комплексоны (лимонная и уксусная кислоты) [128].

При добавлении в кислоту упомянутых химических соединений, образуются комплексы железа, и реакции ионов железа с гидроксогруппами не происходит.

Восстанавливающие агенты понижают степень окисления железа с +3 до +2. В этом случае образование осадков не будет происходить до достижения нейтрализованным кислотным составом рН равного 7. Некоторые моносахариды являются эффективными восстанавливающими агентами.

Добавки, изменяющие смачиваемость породы. Смачиваемость – это способность породы смачиваться водой или нефтью. Нефть и вода представляют собой конкурирующие жидкости, которые стремятся заполнить поровое пространство породы. Важным фактором для кислотной обработки является то, какая жидкость смачивает данную породу [129]. Когда поверхность породы полностью покрыта нефтью, это значит, что порода является смачиваемой нефтью, в противном случае – смачиваемой водой. ПАВ, адсорбируясь на породе, способно изменять смачиваемость этой породы. В пластовых условиях потоку не смачивающей жидкости идти легче через поровое пространство пласта. Поток нефти легче идти через смачиваемую водой поверхность [130].

Ионный заряд различных ПАВ, используемых в операциях по воздействию на пласт, является важным при изменении смачиваемости данного пласта. Присущая определенным коллекторам характеристика смачиваемости способствует катионным ПАВ (четвертичные амины) оставлять карбонаты гидрофильными, а песчаники – гидрофобными. Анионактивные ПАВ (алкилбензолсульфонаты) стремятся оставить песчаники гидрофильными, а известняки – гидрофобными.

Изначально почти все пласты являются природно-гидрофильными, в которых нефть движется через породу. Так как гидрофильные условия предпочтительнее, ионная природа ПАВ должна быть известна при его выборе. При использовании неправильно выбранного типа ПАВ можно в значительной степени понизить приток нефти в скважину [131].

Диспергирующие агенты. Диспергируемость является свойством, обуславливающим разделение сильно ассоциируемых структур на их мельчайшие составляющие. Как правило, диспергируемость требует определенных затрат энергии. Если дисперсная фаза не способна активно контактировать с окружающей ее жидкой фазой, то энергия переноса будет очень значительной. Смачивающие ПАВ, которые смачивают дисперсную фазу жидкой фазой, в значительной степени улучшают диспергируемость. Как только агрегация частиц была диспергирована, могут применяться различные ПАВ для поддержания частиц в диспергированном состоянии и предотвращения их повторного слипания.

Относительно новым методом удаления органических отложений является использование диспергирующих ПАВ в сочетании с органическими растворителями. Такие ПАВ проникают в органические отложения и отделяют друг от друга частицы таких отложений, затем растворители могут эффективно растворять и удалять эти отложения. Диспергирующие ПАВ используются в концентрации от 1% масс. до 10% масс., которая зависит от типа

отложения, его прочности, способности к адгезии данных отложений и от температуры.

Чаще всего в качестве диспергирующих реагентов применяются фосфорные эфиры полиспиртов.

Органические растворители. Органические растворители применяются как вспомогательные добавки для удаления водяных блоков, а также для удаления твердых частичек породы. Органические растворители включают в себя спирты, толуол, ксилол, а также дизельное топливо [132].

Растворители этого типа являются полезными для удаления органических отложений [133]. Они добавляются к кислоте в том случае, когда неорганические осадки смешаны или покрыты асфальтенами или парафинами, препятствующими взаимодействию кислоты с этими неорганическими осадками [134].

Спирты. Помимо поверхностно-активных веществ в качестве вспомогательных реагентов, улучшающих показатели процесса кислотной обработки, к раствору кислоты могут быть добавлены и другие реагенты, например, спирты [135].

Спирты, такие как изопропанол и метанол, используются в процессах кислотной обработки для снижения поверхностного и межфазного натяжения, а также повышают давление насыщенных паров и улучшают очистку пласта после кислотной обработки [136]. Кислоту можно также растворять в спиртах для снижения количества воды в растворе, в случае наличия в пласте водочувствительных глин. Все эти свойства делают спирты эффективными при обработке обширных зон заземленной воды, также содействуют более полному извлечению жидкости из порового пространства, замедляют реакционную активность кислот и снижают водоносность пласта.

Основным преимуществом над поверхностно-активными веществами является то, что спирты практически не адсорбируются на поверхности по-

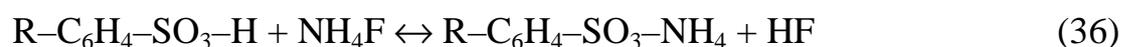
роды, как это делают ПАВ, что способствует их более глубокому проникновению в пласт вместе с кислотой.

Однако спиртам присущ и ряд недостатков, ограничивающих их применение. Чтобы обеспечить заметный эффект от применения спиртов, их концентрация должна быть не меньше 20% масс. для изопропанола и 25% масс. для метанола. Необходимость применения описанных реагентов в больших объемах делает обработку более дорогой и снижает температуру вспышки кислотных составов. Наличие спиртовых добавок подразумевает применение больших концентраций ингибиторов коррозии, что также повышает стоимость обработки. Некоторые нефти являются несовместимыми со спиртами (при наличии большого содержания нафтеновых кислот в нефти возможно образование осадков при взаимодействии этих нефтей со спиртами), и некоторые породы могут быть крайне чувствительными к водным растворам, содержащим большие количества спиртов из-за набухания глин. Помимо всего перечисленного применение спиртов ограничено протеканием нежелательных побочных реакций, при которых спирт взаимодействует с кислотой, приводя к образованию органических фторидов и хлоридов. Побочные реакции такого типа приводят к бесполезному расходованию кислоты, а также органические хлориды и сульфиды могут создавать проблемы для катализаторов при переработке нефти [137].

VI. Реагенты для кислотных обработок скважин и технологии на их основе, разработанные в РГУ нефти и газа имени И. М. Губкина

Работы по созданию в РГУ нефти и газа имени И. М. Губкина химических реагентов для кислотных обработок скважин были направлены на разработку кислотных композиций. Эти системы содержат в себе различные кислоты или соли, образующие в процессе гидратации кислоту, а так же – поверхностно-активные вещества различного действия. ПАВ снижают скорость коррозии, защищая оборудование в процессе проведения обработки призабойной зоны пласта (ОПЗ), уменьшают скорость реакции состава с породой, что позволяет более глубоко воздействовать на призабойную зону пласта даже при высоких температурах, кроме того они снижают межфазное натяжение кислотных составов на границе с углеводородами, облегчая закачку кислоты в пласт и выход скважины на режим после ремонта. Такой подход к разработке кислотных систем позволяет иметь готовую для применения комплексную систему со всеми необходимыми свойствами.

Кислотная композиция Химеко ТК-2. Кислотная композиция Химеко ТК-2 представляет собой водно-спиртовый раствор алкилбензолсульфокислоты, хлорида и фторида аммония. Взаимодействие алкилбензолсульфокислоты и солей аммония с образованием соляной и плавиковой кислот происходит в пласте при температуре выше 60°C постепенно, по мере удаления образующихся кислот за счет реакции их с породой (реакции 35-36):



За счет гидролиза аммониевых солей сульфокислот вновь образуются сульфокислоты, которые постоянно поддерживают низкое значение рН и препятствуют вторичному осадкообразованию (реакция 37):



Кислотная композиция Химеко ТК-2 разработана для применения в терригенном коллекторе с небольшим содержанием глины, а основное воздействие направлено на кварцевую составляющую пласта.

Кислотная композиция Химеко ТК-2 обладает низким межфазным натяжением на границе с керосином, менее 2,0 мН/м, а также низкой коррозионной активностью (не более 0,2 г/м²·ч при температуре 20 °С).

Применение кислотной композиции Химеко ТК-2 при обработке низкопроницаемых коллекторов позволяет снижать обводненность за счет гидрофобизации порового пространства. В результате из призабойной зоны пласта удаляется связанная вода, что приводит к увеличению фазовой проницаемости коллектора по нефти и ведет к снижению обводненности добываемой продукции.

Кислотная композиция Химеко ТК-3. Кислотная композиция Химеко ТК-3 представляет собой водно-гликолевый раствор комплекса борфтористоводородной кислоты с добавлением ПАВ.

Образование комплекса борфтористоводородной кислоты при реакции между фторидом аммония, соляной и борной кислотой в составе Химеко ТК-3 (реакции 38-39):



Применяется композиция в коллекторах с большим содержанием глины, которая загрязняет пласт за счет высокой миграционной способности. Композиция образует на поверхности пор пленку, которая задерживает миграцию дисперсных частиц, тем самым, препятствуя снижению проницаемости.

Фтористоводородная кислота (HF) является составляющей любого кислотного состава, растворяющей силикатные материалы. В таблице 6 представлены данные количественного содержания фтористоводородной кислоты (HF) для кислотных составов Химеко ТК-2 и Химеко ТК-3 в зависимости от разбавления.

Таблица 6
Содержание фтористоводородной кислоты (HF) в рабочих растворах кислотных композиций Химеко ТК-2, Химеко ТК-3 [139]

Концентрация кислоты, %	Степень разбавления	Содержание в рабочем растворе фтористоводородной кислоты (HF), %	
		Химеко ТК-2	Химеко ТК-3
100,0	концентрат	17,9	12,0
50,0	1:1	8,9	6,0
33,0	1:2	5,9	4,0
25,0	1:3	4,5	3,0
20,0	1:4	3,6	2,4
16,7	1:5	3,0	2,0
14,3	1:6	2,6	1,7
12,5	1:7	2,2	1,5
11,1	1:8	2,0	1,3
10,0	1:9	1,8	1,2
9,1	1:10	1,6	1,1

Содержание фтористоводородной кислоты в кислотном составе не должно превышать 3% масс., т.к. при большем количестве HF образуются осадки, коагулирующие поровое пространство. Из таблицы 6 следует, что данному содержанию HF соответствует разбавление концентрата кислотной композиции Химеко ТК-2 в 5 раз, а Химеко ТК-3 – в 3 раза. Однако, особенностью вышеуказанных кислотных композиций является медленное выделе-

ние HF, за счет гидролиза, поэтому для кислотных обработок возможно использовать и более концентрированные составы.

В результате реакции с фтористоводородной кислотой ионы кремния, алюминия, натрия, калия, магния и кальция, содержащиеся в полиминералах, могут образовывать нерастворимые в воде осадки и снижать проницаемость пласта. Скорость реакции также зависит от структуры породы, содержания глин, температуры и применяемой концентрации кислоты. В таблице 7 представлены результаты сравнительных экспериментов по фильтрации кислотных составов Химеко ТК-2, Химеко ТК-3 и грязевой кислоты с добавкой ПАВ в низкопроницаемых образцах керна с остаточной водонасыщенностью.

Таблица 7
Изменение фильтрационных характеристик керна в результате воздействия кислотными составами [140]

Состав жидкости воздействия	Количество компонента, %	Проницаемость образца, мкм ²		Изменение проницаемости, %
		До воздействия	После воздействия	
НСI HF ПАВ	12 3 0,5	0,0146	0,0093	-36
НСI HF ПАВ	3 0,5 1	0,0139	0,0092	-33
Химеко ТК-2	разбавление в воде 1:5	0,0087	0,0195	124
Химеко ТК-2	разбавление в воде 1:5	0,0021	0,0047	123
Химеко ТК-3	разбавление в воде 1:3	0,0145	0,0427	194

Кислотные обработки призабойной зоны пласта могут приводить не только к увеличению продуктивности, но и к увеличению обводненности, что может значительно снизить эффективность, а в некоторых случаях и привести к отрицательным результатам. Одной из самых опасных причин роста обводненности после кислотных обработок является образование заколонных перетоков в результате растворения цементного камня.

Наибольшей скоростью реакции с цементным камнем обладают составы грязевой кислоты, однако при проведении лабораторных экспериментов образцы камня после взаимодействия остаются твердыми. Солянокислотные составы имеют более низкую скорость реакции, но при взаимодействии разрушают цементный камень и образцы легко крошатся. На рис. 1 представлены данные экспериментов по растворению цементного камня в различных кислотных средах при температуре 80 °С [139].

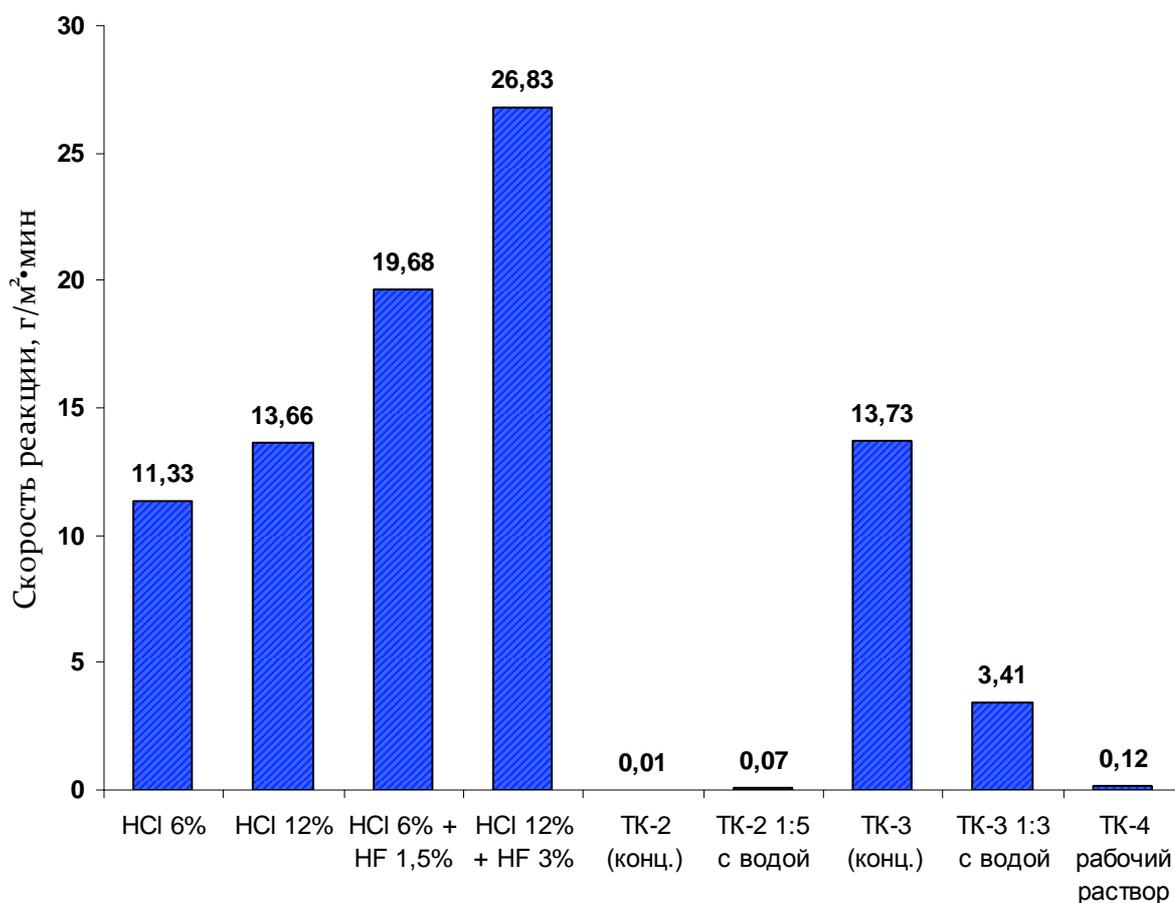


Рис. 1. Скорость реакции различных кислотных составов с цементным камнем при температуре 80°С.

Кислотные составы Химеко ТК-2, Химеко ТК-3 возможно применять при температурах пласта до 100°С.

Кислотная композиция Химеко ТК-4. Кислотная композиция Химеко ТК-4 представляет собой водно-спиртовую композицию органических кислот (смесь сульфаминовой и лимонной кислоты) и хлорида аммония с добавлением ПАВ (Нефтенол К) и ингибитора коррозии (ИКУ-118).

Проведение кислотных обработок с данной композицией снижает вероятность различных осложнений: образование вторичных осадков гидрата окиси 3-х валентного железа после нейтрализации кислоты, осадков АСПО и устойчивых эмульсий при контакте кислоты с нефтью, высокая скорость коррозии. Композиция избирательно воздействует на глину и применяется для очистки пластов с высокой загрязненностью ионами железа.

Композиция получила распространение в технологиях ОПЗ после ГРП, когда продуктивность скважин после работ значительно ниже запланированной. В большинстве случаев это связано с тем, что внутри трещины и на ее стенках осталось достаточное количество геля, который препятствует притоку жидкости к скважине (рис 2.).

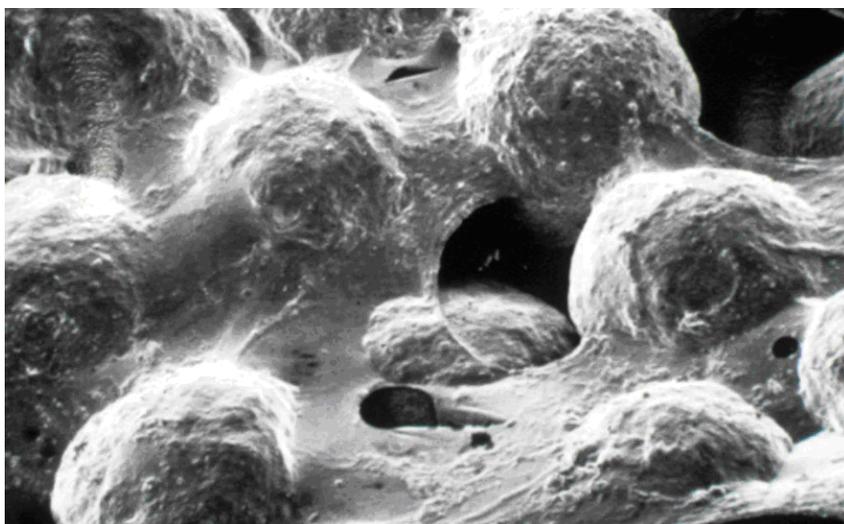


Рис. 2. Проппант, покрытый коркой гуарового геля ГРП
(фотография сделана под электронным микроскопом)

Кислотная обработка трещины после проведения ГРП должна разрушить недоразложившийся гель, не ухудшая коллекторские свойства всей ПЗП. Применение стандартных кислот и деструкторов (персульфатов, пероксидов) не эффективно, так как они достаточно быстро реагируют с загрязнениями, и их эффективность значительно падает в первые минуты закачки.

Стандартные кислоты и деструкторы являются очень коррозионно-активными и токсичными веществами. Применение для удаления остатков геля специальных химических реагентов – энзимов, не оправдывает себя с экономической точки зрения, а также потому, что эти вещества работают в узком диапазоне pH.

Кислотная композиция Химеко ТК-4 обладает низким межфазным натяжением, что позволяет легко фильтроваться в пористую среду и низким значением коэффициента набухания глин. В таблице 8 представлены результаты исследований физико-химических свойств рабочего раствора Химеко ТК-4 в сравнении с 12%-ной соляной кислотой и моделью западно-сибирской пластовой воды.

Таблица 8
Физико-химические свойства рабочего раствора Химеко ТК-4 в сравнении с 12%-ной соляной кислотой и моделью западно-сибирской пластовой воды

Наименование показателя	Растворы		
	12% соляная кислота, ингибированная	Модель западно-сибирской пластовой воды, плотность 1,012 г/см ³	Рабочий раствор Химеко ТК-4
Межфазное натяжение на границе с керосином, мН/м	35,9	48,1	2,5
Скорость коррозии при 20°C, г/м ² ·час	0,2	-	0,1
Коэффициент набухания глин	-	1,46	0,20

Результаты исследований влияния кислотного состава Химеко ТК-4 на деструкцию гуарового геля ГРП при 20 и 80 °С, представленные на рис. 3, позволили определить его высокую эффективность [139].

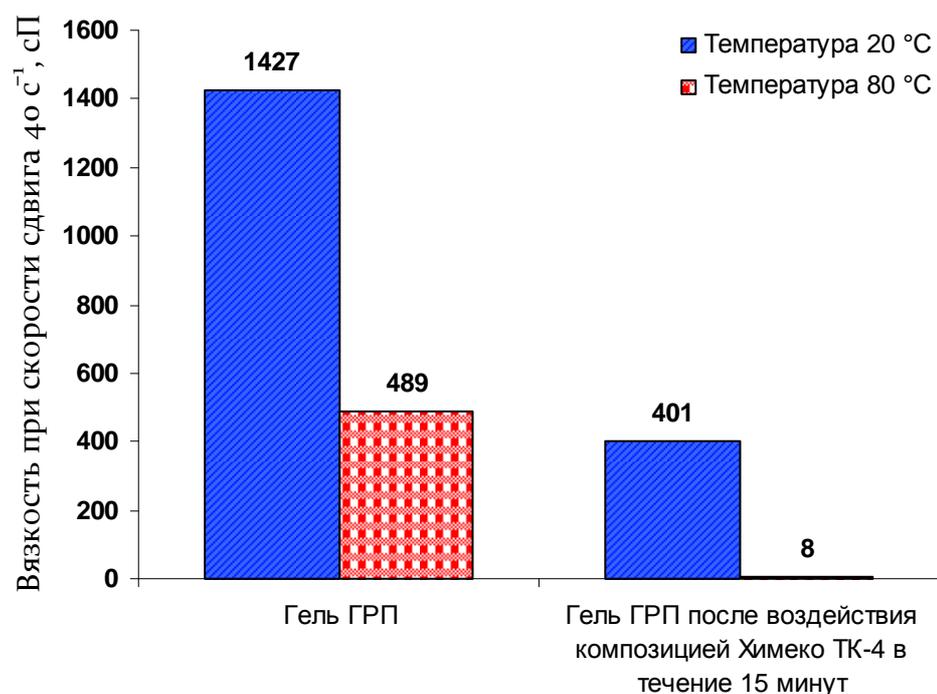


Рис. 3. Изменение вязкости геля ГРП до и после воздействия с кислотной композицией Химеко ТК-4 в течение 15 минут

Различные кислотные составы после воздействия на трещину разрыва могут снизить ее проницаемость вследствие растворения проппанта. Поэтому при проектировании кислотных обработок необходимо учитывать отрицательное воздействие на проводимость трещины кислотной обработки. На рис. 4 представлены результаты анализа воздействия различных кислот на проппант [139].

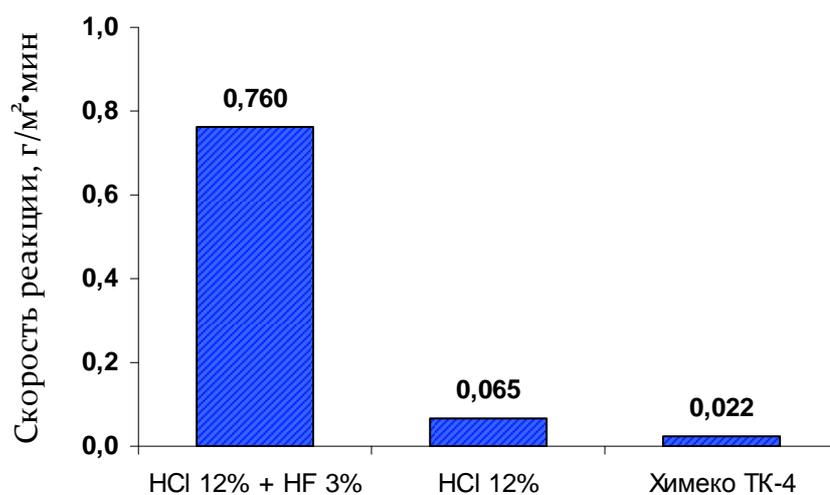


Рис. 4. Скорость растворения проппанта различными кислотными составами при температуре 80 °C

Полным аналогом кислотной композиции Химеко ТК-4 является ПАВ-кислотный состав на основе сухокислоты СК-ТК-4, Нефтенола К и ингибитора коррозии ИКУ-118 [141-143].

Совместными усилиями ученых РГУ нефти и газа и специалистов ОАО «Татнефть» была разработана технология, основанная на применении ПАВ-кислотного состава с использованием колтюбинговой установки. Эта технология, помимо сокращения затрат на кислотную обработку позволяет удалять не только твердые взвешенные частицы, но и такие кольматанты, как соли, тяжелые углеводороды, оксиды и гидроксиды трехвалентного железа.

Технология включает несколько последовательных обработок с выносом продуктов реакции отдельными пачками растворов с помощью колтюбинговой установки:

1. промывка забоя скважины раствором многофункционального ПАВ (Нефтенола К) в минерализованной воде для отмыва загрязнений АСПО в стволе скважины;

2. кислотная ванна раствором 12%-ной соляной кислоты с Нефтенолом К для отмыва забоя от загрязнений и очистки перфорационных отверстий, чтобы обеспечить связь с пластом для закачки следующей пачки кислотного раствора в ПЗС;

3. продавка в ПЗП пачки ПАВ-кислотного раствора на основе сухокислоты СК-ТК 4, Нефтенола К и ингибитора коррозии ИКУ-118 для отмыва пласта от загрязнений, преимущественно представленных соединениями трехвалентного железа.

У предложенной технологии, по сравнению с классической, на основе грязевой кислоты, есть ряд преимуществ: быстрота проведения работ, простота приготовления составов, низкая коррозионная активность составов по отношению к промышленному оборудованию, отсутствие осложнений в работе, более глубокое воздействие на пласт, обработка ПЗС без образования осадков и эмульсий, высокая эффективность, безопасность персонала, работающего непосредственно с кислотами.

В 2007 году были проведены ОПЗ по данной технологии на 3-х скважинах НГДУ «Лениногорскнефть» ОАО «Татнефть», результаты приведены в таблице 9.

Таблица 9
Результаты работ, проведенных в 2007 году

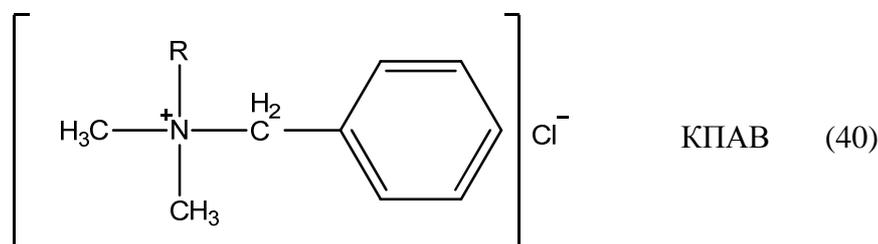
№ п/п	Скважина	Время проведения работ	Приемистость скважин, м ³ /сут	
			До обработки	После обработки
1	12899	20-23.09.2007	0 при 165 ат	87 при 154 ат
2	9352а	26-28.09.2007	0 при 150 ат	120 при 150 ат
3	3624а	26-29.11.2007	0 при 155 ат	115 при 155 ат

После проведения работ, по предварительной оценке приемистости обработанных скважин ПАВ-кислотным составом, были достигнуты запланированные, а в некоторых случаях и повышенные эффекты. На конец 2011 г. проведено более 200 обработок по этой технологии.

ПАВ-кислотный состав на основе СК-ТК-4 возможно применять при температурах пласта до 60 °С.

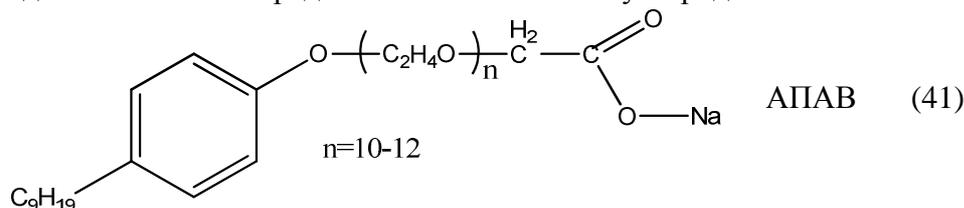
Многофункциональный ПАВ Нефтенол К. Многофункциональный ПАВ Нефтенол К представляет собой водно-спиртовой раствор многокомпонентной смеси анионных, катионных и неионогенных поверхностно-активных веществ разного химического строения:

Диметилбензил-
кокаминхлорид
(*Нефтенол ГФ*)

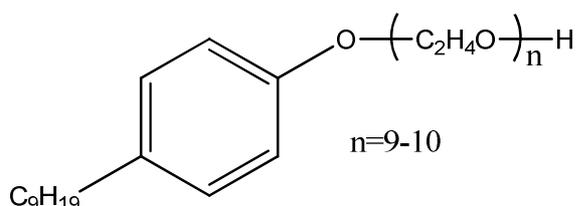


где R – алкильный радикал с 12-14 атомами углерода

Карбоксиметилиро-
ванный оксиэтилиро-
ванный алкилфенол,
Na- форма
(*Нежеголь*)



Оксиэтилированный
алкилфенол, со степе-
нью оксиэтилирования
 $n=9-10$
(Неонол АФ 9-10)



НПАВ (42)

Катионный ПАВ (КПАВ), входящий в состав Нефтенола К, при термической деструкции не выделяет летучих хлорсодержащих продуктов, поэтому не оказывает отрицательного влияния на дальнейшую переработку нефти. Смесь ПАВ, входящих в состав Нефтенола К, не выделяет осадков на контакте с минерализованной пластовой водой.

Соляная кислота, обработанная Нефтенолом К, за счет снижения межфазного натяжения на границе с углеводородом более глубоко проникает в низкопроницаемую часть пласта, насыщенную нефтью, в результате увеличивается проницаемость обработанной области. В лабораторных условиях была проведена оценка изменения межфазного натяжения на границе кислотного раствора и керосина (ТС-1). Для исследований бралась ингибированная 12%-ная соляная кислота. Концентрация Нефтенола К изменялась от 0,5 % до 6 %. Результаты опытов представлены в таблице 10 [144].

Таблица 10
Значения межфазного натяжения на границе кислотных растворов и углеводородной фазы (керосин ТС-1)

№ п.п.	Состав	Межфазное натяжение, мН/м
1.	12% HCl (ингибированная)	35,90
2.	12% HCl(ингибированная) + Нефтенол К (0,5%)	3,68
3.	12% HCl(ингибированная) + Нефтенол К (2,0%)	2,34
4.	12% HCl(ингибированная) + Нефтенол К (4,0%)	0,16
5.	12% HCl(ингибированная) + Нефтенол К (6,0%)	менее 0,10

Существенным недостатком кислотных составов является коррозионная агрессия рабочих растворов, что снижает прочностные характеристики оборудования. Эта проблема обычно решается добавлением в кислоту различных ингибиторов коррозии. Однако действие ингибиторов ограничено во

времени и, как правило, они склонны вступать в реакцию с любой поверхностью, с применяемыми ПАВами и другими добавками в кислотные составы. Проведенные исследования показали, что Нефтенол К совместим со всеми ингибиторами коррозии, которые применяются в РФ в качестве добавок в соляную кислоту. Обычно при добавлении ПАВ в ингибированную соляную кислоту скорость коррозии увеличивается. В таблице 11 представлены результаты исследований составов на основе 12 % соляной кислоты и различных ПАВ, откуда следует, что в составе с добавкой Нефтенола К коррозия наименьшая.

Таблица 11
Скорость коррозии кислотных растворов, обработанных различными ПАВ

№ п./п.	Состав	Скорость коррозии, г/м ² ·час	Примечание
1.	12%-ная соляная кислота ингибированная	0,20	раствор мутный
2.	12%-ная соляная кислота ингибированная + Нефтенол К (4 %)	0,18	раствор прозрачный
3.	12%-ная соляная кислота ингибированная + Неонол АФ 9-10 (4%)	0,28	раствор прозрачный
4.	12%-ная соляная кислота ингибированная + МЛ-81Б (4%)	0,36	раствор очень мутный

Еще одной проблемой применения кислотных составов является выпадение нерастворимых осадков - гидроксидов железа, образующихся в результате взаимодействия кислоты с соединениями трехвалентного железа, содержащимися как в породе, так и на стенках скважинного оборудования. В ходе исследований было выявлено, что раствор соляной кислоты с добавкой Нефтенола К намного эффективнее удерживает в растворе ионы трехвалентного железа, чем ингибированная соляная кислота. Литр ингибированной 12% -ной соляной кислоты удерживает только 0,001 г железа, тогда как кислота, обработанная 4% Нефтенолом К, удерживает 5 г железа, что в 50 000 раз больше.

Основными объектами взаимодействия соляной кислоты с породой являются карбонатные материалы – известняк или доломит. Обработка пород-

коллекторов кислотами часто сопровождается бурной реакцией, так как в начальный период времени весь объем закачанной кислоты реагирует, не успевая проникнуть в глубину пласта. В результате эффект от кислотной обработки сводится к минимуму. На рис. 5 представлены результаты исследований изменения скорости растворения карбонатной породы кислотными растворами: ингибированной 12%-ной соляной кислотой и ингибированной 12%-ной соляной кислотой, обработанной 4 % Нефтенолом К.

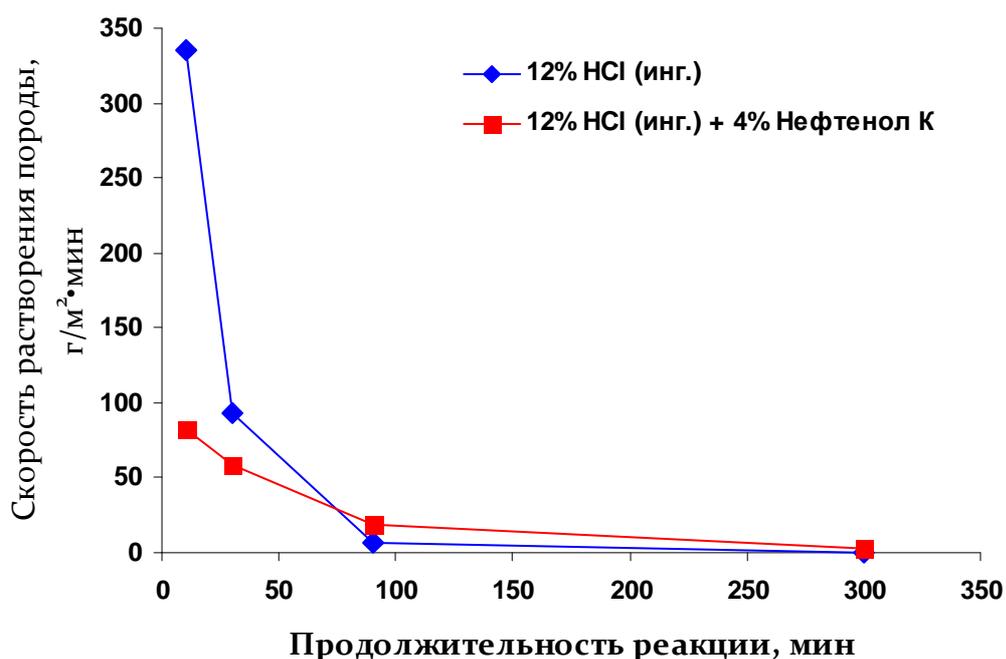


Рис.5 Динамика изменения скорости растворения карбонатной породы при температуре 20°C

Часто при взаимодействии кислот с нефтями в процессе проведения кислотных обработок образуются устойчивые эмульсии и велика вероятность выпадения асфальто-смолистых и парафинистых отложений (АСПО) из нефти. При контакте кислоты с пластовыми водами выпадают осадки. Проводилась оценка совместимости соляной кислоты, облагороженной Нефтенолом К, с нефтью и пластовой водой. Для сравнения изучались и другие добавки ПАВ к соляной кислоте. Исследования, представленные в таблице 12 показали, что только добавление Нефтенолом К в соляную кислоту препятст-

вует данным осложнениям, при этом не образуются эмульсии, конгломераты АСПО, не выпадают минеральные осадки.

Таблица 12

Характеристика устойчивости кислотных растворов к образованию эмульсий при взаимодействии с нефтями и пластовыми водами

Состав	Цвет раствора и растворимость ПАВ	Образование эмульсии при 80°С	Фильтруемость при 80°С
12%-ная ингибированная HCl + Нефтенол К(4%)	Раствор прозрачный коричневатого цвета. ПАВ растворяется моментально.	Эмульсия расслаивается быстро и полностью.	Сетка после фильтрации чистая.
12%-ная ингибированная HCl + Неонол АФ 9-10 (2%)	Раствор прозрачный коричневого цвета. ПАВ растворяется медленно при перемешивании.	Эмульсия долго не расслаивается.	После фильтрации эмульсия задерживается на сетке.
12%-ная ингибированная HCl + Сульфанола (2%)	Раствор мутный желто-коричневый. ПАВ растворяется медленно при перемешивании.	Эмульсия расслаивается быстро и полностью.	После фильтрации сетка чистая.
12%-ная ингибированная HCl + ИВВ-1 (4%)	Раствор прозрачный коричневого цвета. ПАВ растворяется быстро.	Эмульсия расслаивается не сразу. При этом кислотный состав становится по цвету темным, как нефть.	Эмульсии нет. Сетка чистая.
12%-ная ингибированная HCl + МЛ-81Б (4%)	Цвет желто-коричневый. Раствор очень мутный. ПАВ растворяется медленно.	Эмульсия расслаивается за 60 мин. приблизительно на 70 %.	Эмульсия протекает через сетку. Сетка чистая.

Наглядно результаты эксперимента представлены на фото: например, при пропускании через мелкаячеистое сито смеси 15%-ной ингибированной соляной кислоты, не содержащей ПАВ, с нефтью обнаруживается большой осадок АСПО (рис. 6 «а»), тот же эксперимент с добавлением в кислоту Нефтенолола К не дает осадка, и сито остается чистым (рис. 6 «б»).



Рис. 6 «а». Осадок АСПО после взаимодействия 15 %-ной ингибированной HCl (без ПАВ) с нефтью



Рис. 6 «б». Взаимодействие 15%-ной ингибированной HCl с добавлением 4% Нефтенола К с нефтью не дает осадков АСПО

Исследования показали, что Нефтенол К обладает рядом положительных свойств, что позволят облагородить кислотные растворы и улучшить качество проводимых мероприятий в случае кислотных обработок и кислотного гидроразрыва пласта:

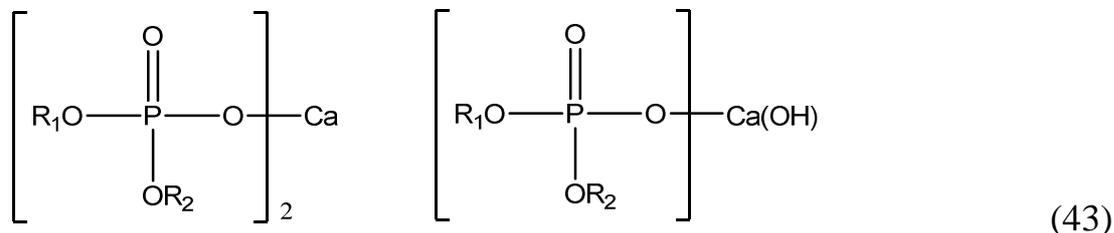
- снижает межфазное натяжение;
- ингибирует скорость коррозии;
- препятствует образованию вторичных осадков;
- замедляет скорость реакции кислоты с породой;
- препятствует образованию эмульсий и осадков при взаимодействии с пластовыми флюидами.

ПАВ Нефтенол К (марки НК-ФД) применяется в технологии большеобъемной направленной кислотной обработки в карбонатных коллекторах, для снижения потери давления на трение вследствие турбулизации потока. Технология заключается в поочередной закачке большого объема соляной кислоты с добавлением ПАВ Нефтенола К (марки НК-ФД) и углеводородного геля на основе комплекса гелирующего Химеко Н в качестве отклонителя.

Отклонители для большеобъемной кислотной обработки карбонатного коллектора. Углеводородные гели на основе комплекса гелирующего Химеко Н и дизельного топлива обладают высокими реологическими характеристиками, необходимыми для использования их в качестве отклоняющего агента. Они не образуют осадков и эмульсий на контакте с кислотным раствором на основе ингибированной соляной кислоты, которая при закачивании обрабатывает низкопроницаемые пропластки и тем самым увеличивает продуктивность скважины после обработки. Также в результате реакции кислоты, породы и геля образуются поверхностно-активного вещества, которые адсорбируются на породе и улучшают приток нефти [145].

Механизм разрушения углеводородного геля:

кислота + карбонатная порода + углеводородный гель →
 продукты разрушенного геля + ионы кальция →
 образование кальциевых солей алкилфосфорных кислот:



В научно-образовательном центре «Промысловая химия» при РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина были проведены исследования углеводородных гелей, в т.ч. деструкция гелей при взаимодействии с карбонатом кальция (мелом), межфазное натяжение разрушенного геля на контакте с образцом минерализованной воды, плотностью 1,012 г/см³, межфазное натяжение водно-солевого раствора, полученного после растворения в соляной кислоте мела, отфильтрованного из разрушенного геля, на границе с керосином.

В таблице 13 приведены физико-химические характеристики разрушенного геля по сравнению с исходным дизельным топливом, на котором этот гель был приготовлен.

Таблица 13
Физико-химические характеристики углеводородов

Показатели	Дизельное топливо	Разрушенный гель
Плотность при температуре 20°C, кг/м ³	812	820
Показатель преломления, при температуре 20°C, ед.	1,456	1,458
Межфазное натяжение, при температуре 20°C, σ , мН/м (сталагмометр)	11,25	15,14
Межфазное натяжение, при температуре 20°C, σ , мН/м (тензиометр)	6,10	9,46

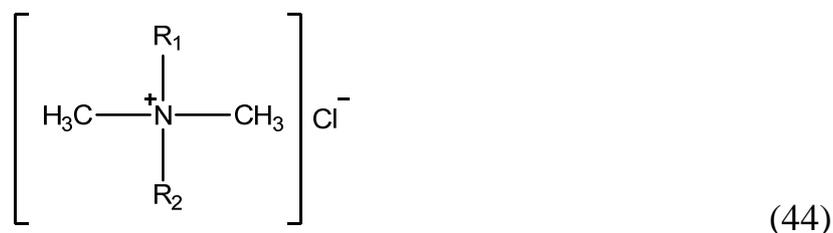
Проведенные эксперименты не показали снижения межфазного натяжения в разрушенном геле, оно наоборот возросло, что говорит об удалении из разрушенного геля поверхностно-активных веществ. В связи с этим предположили, что все образовавшиеся ПАВ, полученные при разрушении геля, адсорбировались на поверхности мела (CaCO_3). Для подтверждения этого отфильтрованный из разрушенного геля мел (CaCO_3) растворили в растворе 12%-ной соляной кислоты, а для сравнения в аналогичном объеме 12%-ной соляной кислоты растворили то же количество чистого мела, что было взято для деструкции геля. Было замечено, что растворение мела, отфильтрованного из разрушенного геля, происходит примерно в 2 раза дольше, чем чистого. Определение межфазного натяжения на границе полученного раствора и керосина определяли на тензиометре (таблица 14):

Таблица 14
Межфазное натяжение солевых растворов, полученных после растворения в соляной кислоте мела, на границе с керосином

Показатель	Солевой раствор, полученный при растворении отфильтрованного из разрушенного геля мела	Солевой раствор, полученный при растворении чистого мела
Межфазное натяжение при температуре 20°C, мН/м (тензиометр)	0,35	22,8

Из результатов исследований, представленных в таблице 14 следует, что образующиеся после разрушения углеводородного геля ПАВ практически полностью адсорбируются на поверхности карбонатной породы, поэтому после растворения ее в соляной кислоте значительно снижается межфазное натяжение отработанного раствора кислоты на границе с углеводородом, кроме того растворимость породы значительно замедляется.

Ингибитор коррозии ИКУ-118. Ингибитор коррозии ИКУ-118 представляет собой водноспиртовой раствор катионного ПАВ – четвертичного аммониевого соединения:



где R_1 и R_2 – сложные углеводородные радикалы.

Применяется как добавка в кислоты для снижения скорости коррозии. ИКУ-118 обладает хорошей совместимостью со всеми добавками в кислоты, применяемыми для различных технологий.

В начале разработки новых месторождений при возникновении необходимости проведения кислотных обработок остро стоит проблема хранения и транспортировки кислот. Применение стандартных жидких кислот (соляной и грязевой) затруднено, т.к. требует быстрого строительства баз хранения агрессивных жидкостей. С такими же проблемами сталкиваются промышленники при разработке небольших труднодоступных месторождений, где строительство отдельной базы хранения химических реагентов не рентабельно. В этих условиях наиболее эффективно использовать высококонцентрированные кислоты или кислоты в сухом виде.

Кислотные составы для терригенных коллекторов с высокой карбонатностью. Интенсифицирующий состав «Химеко ТК-2К». Для решения проблемы обработки низкопроницаемых высокотемпературных карбонатных коллекторов и терригенных коллекторов с высокой карбонатностью в РГУ нефти и газа имени И.М.Губкина был разработан интенсифицирующий кислотный состав Химеко ТК-2-К, обладающий высокой проникающей способностью за счет замедленной скорости реакции с породой и низкого межфазного натяжения на границе с углеводородной фазой. Состав не образует нерастворимых осадков и эмульсий при контакте с пластовыми флюидами и имеет низкую скорость коррозии. Все это позволяет значительно увеличить эффективность кислотной обработки [146].

Разработанный состав помимо соляной кислоты содержит органические кислоты, в т.ч. алкилбензолсульфокислоту, а также сложные эфиры органических кислот и спиртов.

Органические кислоты медленно реагируют с породой, обеспечивая тем самым длительное действие кислотного состава и позволяя значительно увеличить охват пласта обработкой. Сложные эфиры медленно гидролизуются с выделением органических кислот и спиртов, еще более замедляя реакцию кислотного состава с породой коллектора.

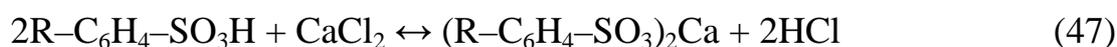
Кроме того, органические кислоты, входящие в кислотный состав, препятствуют образованию нерастворимого осадка гидроксида железа (III), образуя хорошо растворимые и слабо диссоциирующие соли, например, уксусная кислота связывает ионы трехвалентного железа в слабодиссоциирующий ацетат железа.



Поверхностно-активные вещества, с одной стороны, значительно снижают межфазное натяжение на границе с углеводородной фазой и облегчают проникновение интенсифицирующего состава вглубь коллектора, а с другой

– не позволяют соляной кислоте на начальной стадии обработки активно реагировать с карбонатной породой, адсорбируясь на ее поверхности и предохраняя ее от интенсивного воздействия кислотного состава. Тем самым предотвращается преждевременная выработка кислоты и увеличивается охват пласта обработкой.

Алкилбензолсульфокислоты после реакции с присутствующими в пласте солями образуют алкилбензолсульфонаты, которые являются анионактивными ПАВ (реакции 46-48):

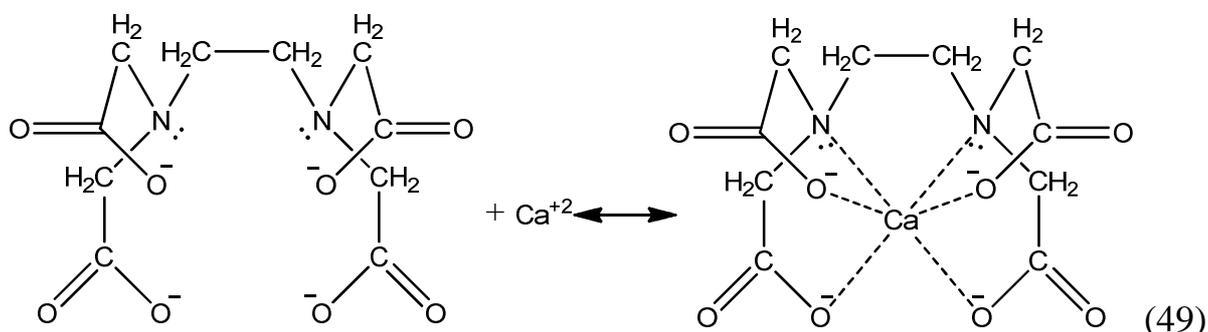


Интенсифицирующий кислотный состав «Химеко ТК-2-К» возможно применять при температурах пласта до 110°C.

Сухокислотные составы на основе комплексообразователей. Возможность расширения пределов действия кислотных составов, относительно удержания нежелательных осадков, была обнаружена в добавлении к кислоте хелатного агента (ХА), образующего хелатное соединение с ионами металлов [147-149]. Такой ХА призван нейтрализовать реакционные центры ионов металла, находящихся в растворе, и сделать такие ионы неактивными за счет их взаимодействия с донорными атомами, входящими в молекулу хеланта.

При создании композиции в качестве образцов, вводимых в кислотные составы, содержащие соляную кислоту, бифторид-фторид аммония и неионогенный ПАВ, были рассмотрены представители ряда ХА, из которого были выбраны: этилендиаминтетраацетат натрия (ЭДТА-Na₄), а также натриевая соль N,N-диацетоглутаминовой кислоты (ГЛДА-Na₄). ЭДТА-Na₄ был выбран по следующим причинам: 1) его реакции с катионами металлов протекают полно и в соответствии со стехиометрией; 2) его молекула обладает наи-

большим количеством донорных атомов, способных связывать реакционные центры металла; 3) его молекула формируют устойчивую кольцевую структуру вокруг катионов Ca^{2+} (реакция 49):



4) его молекула способна образовывать пять пятичленных циклов, что обуславливает исключительно высокую прочность образуемых комплексов и их термодинамическую стабильность; 5) его растворы устойчивы при хранении; б) этот реагент доступен и обладает высокой чистотой.

ГЛДА- Na_4 является похожим по характеристикам биоразлагаемым аналогом ЭДТА- Na_4 , что является большим достоинством химического реагента, особенно при работах на шельфе, где всегда остро стоит вопрос об утилизации химических отходов и реагентов.

Технологические показатели разработанных кислотных композиций представлены в таблице 15.

Таблица 15
Технологические параметры разработанных кислотных композиций

Состав на основе	Степень набухания глины, %	Вторичное осадкообразование при 95°C , г FeCl_3	Скорость коррозии, г/($\text{м}^2 \cdot \text{ч}$)	Межфазное натяжение, мН/м	pH	Плотность, кг/м ³	Термостабильность при 95°C	Совместимость	
								с нефтью	с пластовой водой
ЭДТА- Na_4	750	0,25	0,19	0,5	5,5	1064	Стаб.	Совм.	Совм.
ГЛДА- Na_4	400	0,2	0,12	0,18	5,7	1125	Стаб.	Совм.	Совм.

Сухокислотные составы на основе комплексообразователей возможно применять в терригенных коллекторах с высокой карбонатностью при температурах пласта до 120 °С.

VII. Методы исследования кислотных составов

Определяющими эффективность кислотной обработки факторами являются технология ее проведения и соответствие кислотного состава ряду требований, включающих в себя как общие характеристики кислотного состава, так и возможность его применения для интенсификации работы конкретной добывающей или нагнетательной скважины.

Характеристиками кислотного состава, определяющими возможность его применения в соответствии с выбранной технологией проведения кислотной обработки, являются растворимость породы коллектора, межфазное натяжение на границе с углеводородной фазой, коррозионная активность и склонность к вторичному осадкообразованию.

Химический состав пластовой нефти и воды определяет склонность к образованию осадков и эмульсий при взаимодействии с кислотным составом и, следовательно, оказывает непосредственное влияние на решение о проведении кислотной обработки.

7.1 Плотность

Плотность является важным характеристическим показателем любой технологической жидкости. Значение плотности в первую очередь показывает, соответствует ли раствор кислотной композиции технологическим требованиям, в частности – соответствует ли концентрация соляной кислоты запланированной. Плотность технологической жидкости используется при расчете максимального рабочего давления, которое может быть достигнуто при закачке этой жидкости в пласт. Значение максимального рабочего давления

является критичным, т.к. оно при обычной обработке не должно превышать давления разрыва пласта, обуславливающего образование трещины в пласте.

Аппаратура и реактивы

1. Набор ареометров АОН-1 (700-1840 кг/м³), ГОСТ 18481-81;
2. Лабораторный термометр с ценой деления не более 1 °С;
3. Мерный цилиндр объемом 100 мл.

Методика эксперимента

Плотность кислотного состава определяется при помощи ареометра. Температура исследуемой жидкости не должна отклоняться от температуры окружающей среды более чем на 5 °С. Для определения используют цилиндр с широким внутренним диаметром (не менее 5 см). Чтобы не образовывалось пены, исследуемую жидкость заливают по стенке или по стеклянной палочке. Отсчет показаний проводят по верхнему краю мениска. Одновременно измеряют температуру жидкости термометром. Если температура жидкости отличается от 20 °С, то плотность жидкости при 20 °С рассчитывают по формуле 50:

$$\rho_4^{20} = \rho_4^t + \gamma \cdot (20 - t), \quad (50)$$

где ρ_4^{20} – плотность жидкости при температуре 20 °С, г/см³;
 ρ_4^t – показание ареометра при данной температуре, г/см³;
 t – температура, при которой проводится измерение, °С;
 γ – табличное значение поправки плотности на 1 °С.

7.2 Температурная стабильность

Температурная стабильность технологических жидкостей является одним из важнейших показателей, характеризующих рабочие температурные пределы применения таких жидкостей. Выпадение осадков, выделение газов, разделение состава на составляющие фазы при нагреве кислотных компози-

ций приводят к изменению начальных рабочих характеристик этих композиций, что является недопустимым.

Аппаратура и реактивы

1. Шкаф сушильный с терморегулятором;
2. Стекланный или прозрачный пластиковый стакан объемом 100 мл.

Методика эксперимента

Кислотную композицию объемом 50 мл наливают в прозрачный стакан, и нагревают в сушильном шкафу со скоростью 2 – 3 °С в минуту. Через каждые 10 °С состав выдерживают при этой температуре в течение 10 – 15 минут и визуально наблюдают выпадение осадка или разделение на фазы.

При наличии какого-либо из указанных выше эффектов, эксперимент прекращается.

7.3 Растворимость карбонатной породы

Известна методика определения растворимости карбонатной породы, разработанная ВНИИ, согласно которой объем кислотного состава (мл) в 2,5 раза превышает площадь поверхности (см²) образца породы [150].

Из образца реального керна или из мрамора вырезаются одинаковые по размерам кубики со сторонами 18-20 мм, поверхность которых должна быть ровной, для чего они при необходимости отшлифовываются. После изготовления, кубики помещаются в сушильный шкаф, где выдерживаются в течение двух часов при температуре 120 °С, а затем взвешиваются на аналитических весах с точностью до 0,1 мг. Испытуемый кислотный состав наливается в тефлоновый стакан, после чего внутрь поочередно погружаются кубики на фиксированное время контакта – 10, 30, 90 и 300 минут.

После истечения времени контакта кубик извлекается из раствора, промывается дистиллированной водой и помещается в сушильный шкаф на

два часа, а в раствор помещается следующий кубик. Таким образом, определяется динамика растворения карбонатной породы кислотным составом в течение времени.

Аппаратура и реактивы

1. 4 одинаковых по размеру кубика карбонатной породы с ровными сторонами;
2. 4 тефлоновых стакана с завинчивающейся крышкой;
3. 3 «бомбы» из нержавеющей стали (представляют собой стакан с завинчивающейся крышкой);
4. Аналитические весы с точностью 0,1 мг;
5. Штангенциркуль ШЦ-III-400-0,05 ГОСТ 166-89 или аналогичный по назначению и точности прибор;
6. Мерный цилиндр объемом 100 мл с ценой деления не более 1 мл;
7. Шкаф сушильный с терморегулятором;
8. Секундомер;
9. Испытуемый кислотный состав.

Методика эксперимента при температуре до 80 °С включительно

Кубики выдерживаются в сушильном шкафу при температуре 120 °С, затем взвешиваются на аналитических весах с точностью до 0,1 мг.

При помощи штангенциркуля определяют геометрические параметры кубиков, вычисляют среднюю площадь поверхности кубиков.

В тефлоновый стакан наливают кислотный раствор, объем которого (мл) в 2,5 раза превышает площадь поверхности (см²) кубика породы.

В тефлоновый стакан с кислотным раствором помещается первый кубик породы (время контакта 10 минут), после чего на стакан навинчивается крышка и он помещается в термошкаф с заданной температурой на определенное время контакта.

После истечения требуемого времени контакта кубик породы извлекают из кислотного раствора, промывают в струе водопроводной воды, промокают фильтровальной бумагой и помещают в сушильный шкаф с температурой 120 °С, выдерживая кубик породы до достижения постоянного веса. Затем кубик породы охлаждают в эксикаторе и взвешивают с точностью до 0,1 мг. Одновременно с этим в стакан с кислотным составом помещается следующий кубик породы, после чего он снова ставится в термошкаф.

В РГУ нефти и газа имени И. М. Губкина методика ВНИИ была модифицирована с целью возможности определения растворяющей способности кислотных составов при высокой температуре.

Методика эксперимента при температуре выше 80 °С

Кубики выдерживаются в сушильном шкафу при температуре 120 °С, затем взвешиваются на аналитических весах с точностью до 0,1 мг.

При помощи штангенциркуля определяют геометрические параметры кубиков, вычисляют площадь поверхности каждого кубика.

3 тефлоновых стакана помещаются в специальные «бомбы» из нержавеющей стали с завинчивающейся крышкой, после чего в них наливают кислотный раствор в количестве, необходимом для того, чтобы уровень жидкости доходил до края «бомбы». Предварительно на резьбу «бомбы» наматывается уплотнительная лента.

В кислотные составы одновременно помещаются кубики породы, после чего на «бомбы» навинчиваются крышки. «Бомбы» помещаются в термошкаф с заданной температурой на определенное время контакта.

Первый кубик извлекают из кислотного раствора через 60 минут, второй – через 120 минут, третий – через 240 минут. Кубики промывают в струе водопроводной воды, промокают фильтровальной бумагой и помещают в сушильный шкаф с температурой 120 °С, выдерживая кубик породы до дос-

тижения постоянного веса. Затем кубик породы охлаждают в эксикаторе и взвешивают с точностью до 0,1 мг.

Обработка результатов

Растворимость карбонатной породы в процентах рассчитывается по формуле 51:

$$P_{\text{КП}} = (m_1 - m_2) \cdot 100\% / m_1, \quad (51)$$

где m_1 – масса кубика до опыта, г;
 m_2 – масса кубика после опыта, г.

Скорость растворения рассчитывается по формуле 52:

$$V = \frac{\Delta m}{S \cdot t}, \quad (52)$$

где Δm – разница в массе кубика породы до и после реакции, г;
 S – площадь поверхности кубика породы, м^2 ;
 t – время испытания, час;
 V – скорость растворения карбонатной породы, $\text{г}/\text{м}^2 \cdot \text{час}$.

По полученным данным строятся графики зависимости растворимости и скорости растворения карбонатной породы от времени.

7.4 Растворимость кварца

Опыты по растворению кварца проводятся с кислотными составами, содержащими фтористые соединения и предназначенными для обработки терригенных коллекторов. Для проведения испытания используются сквозные кварцевые цилиндры с известными геометрическими характеристиками: наружный диаметр цилиндра ($D_{\text{н}}$), внутренний диаметр цилиндра ($d_{\text{вн}}$), высота цилиндра (h), площадь поверхности цилиндра (S).

В цилиндре просверливаются боковые отверстия для крепления в стакане с раствором. Объем кислотного раствора (мл) в 2,5 раза превышает

площадь поверхности (см^2) кварцевого цилиндра. Использование нескольких цилиндров позволяет наблюдать растворение кварца по мере расходования кислоты.

Аппаратура и реактивы

1. 3 кварцевых цилиндра с просверленными боковыми отверстиями и приблизительно одинаковой площадью поверхности;
2. 3 закрывающихся тефлоновых стакана;
3. Аналитические весы с точностью 0,1 мг;
4. Штангенциркуль ШЦ-III-400-0,05 ГОСТ 166-89 или аналогичный по назначению и точности прибор;
5. Мерный пластмассовый цилиндр объемом 100 мл с ценой деления не более 1 мл;
6. Шкаф сушильный с терморегулятором;
7. Секундомер;
8. Испытуемый кислотный состав.

Методика эксперимента

Кварцевые цилиндры тщательно промываются, ополаскиваются дистиллированной водой и высушиваются в сушильном шкафу при температуре 120°C до постоянной массы.

Расчетное количество кислотного состава наливается в тефлоновый стакан, после чего в него погружается кварцевый цилиндр на фиксированное время контакта: 30 минут для первого цилиндра, 60 минут для второго цилиндра и 300 минут для третьего цилиндра.

После истечения указанного времени цилиндр извлекается из стакана и погружается в 3% раствор щелочи до полной нейтрализации (примерно на 1 минуту), а в раствор помещается следующий цилиндр. Затем извлеченный из раствора цилиндр промывается большим количеством дистиллированной во-

ды и высушивается до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре 120 °С. После этого цилиндр охлаждается в эксикаторе и взвешивается.

Обработка результатов

Количество растворенного кварца в процентах рассчитывается по формуле 53:

$$P_{\text{КВ}} = (m_1 - m_2) \cdot 100\% / m_1, \quad (53)$$

где m_1 – масса кварцевого цилиндра до опыта, г;
 m_2 – масса кварцевого цилиндра после опыта, г.

Скорость растворения рассчитывается по формуле 54:

$$V = \frac{\Delta m}{S \cdot t}, \quad (54)$$

где Δm – разница в массе кварцевого цилиндра до и после реакции, г;
 S – площадь поверхности кварцевого цилиндра, м²;
 t – время испытания, час;
 V – скорость растворения кварца, г/м²·час.

По полученным данным строятся графики зависимости растворимости и скорости растворения кварца от времени.

7.5 Растворимость бентонитовой глины

Опыты по растворению бентонитовой глины проводятся с кислотными составами, содержащими фтористые соединения и предназначенными для обработки терригенных коллекторов. Для проведения испытания используются три бумажных фильтра и три навески глины по 2,0 г. Объем кислотного раствора (мл) в 2,5 раза превышает массу одной навески в граммах.

Аппаратура и реактивы

1. 3 навески бентонитовой глины массой 2,0 г каждая;

2. 3 бумажных фильтра из фильтровальной бумаги;
3. 4 тефлоновых стакана;
4. 3 тефлоновых воронки;
5. Аналитические весы с точностью 0,1 мг;
6. Мерный пластмассовый цилиндр объемом 100 мл с ценой деления не более 1 мл;
7. Шкаф сушильный с терморегулятором;
8. Секундомер;
9. Испытуемый кислотный состав.

Методика эксперимента

Навески сушатся до постоянной массы при температуре 105 °С, затем глина переносится на бумажный фильтр и взвешивается на аналитических весах с точностью до 0,1 мг. Фильтры с глиной помещаются в тефлоновую воронку, установленную на тефлоновый стаканчик объемом 100 мл, затем вся система помещается в термошкаф.

В четвертый тефлоновый стакан наливается расчетное количество кислотного состава, после чего он так же помещается в термошкаф.

Испытуемый кислотный состав и навески с глиной выдерживаются при заданной температуре в течение 15 минут, затем кислотный состав наливается в первую воронку.

В течение 5 минут происходит растворение первой навески глины, при этом часть раствора отфильтровывается. Полученный фильтрат переносится во вторую воронку для растворения следующей навески глины. Продолжительность второго фильтрования составляет 10 минут. Далее фильтрат переносится для растворения третьей навески глины, продолжительность фильтрования которой составляет 15 минут.

После истечения указанного времени глина, оставшаяся на фильтре, промывается нагретой до 80 °С дистиллированной водой в количестве 200

мл, затем сушится в сушильном шкафу при температуре 105 °С до постоянной массы.

Обработка результатов

Растворимость бентонитовой глины в процентах рассчитывается по формуле 55:

$$P_{\text{БГ}} = (m_1 - m_2) \cdot 100\% / m_1, \quad (55)$$

где m_1 – масса глины до опыта, г;
 m_2 – масса глины после опыта, г.

Скорость растворения рассчитывается по формуле 56:

$$V = \frac{\Delta m}{m_1 \cdot t}, \quad (56)$$

где Δm – разница в массе навески глины до и после реакции, г;
 m_1 – масса глины до опыта, г;
 t – время испытания, час;
 V – скорость растворения кварца, г/г·час.

По полученным данным строятся графики зависимости растворимости и скорости растворения бентонитовой глины от времени.

7.6 Набухание глин

Экспресс-метод определения набухания глин заключается в том, что навески глины помещаются в мерный цилиндр, затем в цилиндр наливается кислотный состав и наблюдается изменение объема слоя глины в течение времени.

Аппаратура и реактивы

1. Мерный пластмассовый цилиндр объемом 100 мл с ценой деления не более 1 мл;

2. Аналитические весы с точностью 0,1 мг;
3. Секундомер;

Методика эксперимента

В мерный цилиндр помещается 5 г глины, замеряется объем, который занимает глина (V_0). В сухом виде глина занимает объем, приблизительно равный 6,5 мл. Объем в цилиндрах доводится до 40 мл кислотным раствором, после чего содержимое тщательно перемешивается. Через определенные промежутки времени отмечается изменение объема навески глины.

Динамика описанных процессов представляется графически, причем по оси абсцисс откладывают время, прошедшее с момента добавления в мерный цилиндр кислотного состава, по оси ординат – отношение объема глины в цилиндре в конкретный момент времени (V_i) к первоначальному объему сухой глины до добавления в цилиндр кислотного состава (V_0).

Другим способом, позволяющим с достаточной точностью определять начальный объем порошка исследуемой глинистой породы и максимальное набухание при достижении равновесия в системе глинистая порода – жидкость, является определение набухания глин по методу Жигача-Ярова, который предусматривает использование специальных приборов для определения набухания [151].

7.7 Межфазное натяжение

Для кислотных составов определяется межфазное натяжение на границе с углеводородной фазой, в качестве которой используется авиационный керосин ТС-1, выпускающийся по ГОСТ 10227-86.

Определение межфазного натяжения может производиться несколькими различными способами, далее будут рассмотрены сталагмометрический метод и метод вращающейся капли.

Широко распространенный **сталагмометрический метод** (метод счета капель) основан на точном определении объема капли одной жидкости, формируемой в среде другой жидкости под действием силы тяжести, силы Архимеда и силы поверхностного натяжения. Прибор (рис.7) считается достаточно точным при межфазном натяжении на границе двух жидкостей в диапазоне от 1,0 до 50 мН/м.

Прибор состоит из трех основных блоков, соединенных кабелями (рис. 1): блока дозатора (1), измерительного блока (2) и блока электроники (3).

Дозатор (1) состоит из микрошприца объемом 2 см³, плунжерный поршень которого имеет прецизионный шнековый привод. Шпиндель шнека, имеющий очень малый шаг резьбы, передвигает язык каретки, в паз которого вставляется поршень шприца. Каретка имеет два неподвижных бортика с пазами по краям, через которые проходит шпиндель, и язык с резьбовым отверстием внутри, перемещающийся при вращении шпинделя.



Рис. 7. Автоматический сталагмометр типа АЖЦ 2.784.001.

При дохождении языка каретки до упорной отметки, специальный штырь, определенной длины, прикрепленный к языку проходит через отверстие в бортике и нажимает на микропереключатель, вызывая срабатывание схемы останова мотора привода. При этом достаточно перевернуть каретку, вращающуюся вокруг своей нижней оси (с некоторым усилием в крайних точках для фиксации), и поместить шприц между языком и другим бортом каретки – и прибор вновь готов к работе. В связи с этим на языке установлено два штыря-отсекателя. Хвостовики шпинделя, выделяющиеся с двух сторон каретки, сделаны для осуществления разъемного соединения с хвостовиком вала привода, выступающего из верхней части блока. Это сделано в связи с необходимостью проворачивать каретку на 180° , когда шприц достигает крайнего положения (см. выше). Привод самого вала осуществляется от мотора с редуктором через вариатор – бесступенчатый редуктор, имеющий ручку (выведенную через передний правый срезанный угол прибора), вращение которой изменяет скорость вращения вала – и, соответственно, скорость подачи жидкости в капилляр, которая указывается стрелочкой упирающейся снизу вверх в проградуированную прозрачную пластинку из оргстекла, расположенную на верхней крышке блока. Далее вращение передается двухступенчатому редуктору, имеющему соответственно 2 скорости – первую нормальную, а вторую заниженную, для сверхмалых значений объема капли, и соответственно натяжения. Редуктор имеет ручку, выходящую из правой стенки прибора. Далее вращение передается на диск с отверстиями по периметру, с обеих сторон которого смонтирована оптическая пара (источник света – приемник). Этот датчик регистрирует прохождение света через каждое отверстие, что является эквивалентом 10^{-4} см^3 (так сконструирован прибор). Сигнал от датчика идет в блок электроники. После диска вращение передается на хвостовик разъемного соединения ведущего к шпинделю каретки.

Настройка прибора при измерении определенной жидкости состоит в том, чтобы добиться такой скорости вращения шпинделя, при которой фор-

мирование капли происходило бы примерно за 1 минуту. Во время заполнения микрошприца особое внимание необходимо уделить отсутствию в нем пузырьков воздуха, а также плотности соединения в месте крепления к нему гибкого капилляра, которым он соединен со стеклянной капиллярной насадкой, закрепляемой на измерительном блоке и крепления гибкого капилляра к самой насадке. Стеклянная насадка также должна быть заполнена жидкостью и не иметь внутри пузырьков воздуха. Это касается измерения как поверхностного, так и межфазного натяжения. Шприц снабжен рубашкой для термостабилизации измеряемой жидкости.

Измерительный блок (2) состоит из штатива, на котором снизу находится цилиндр с датчиком капель (оптопара) и рубашкой для термостабилизации, а сверху по нему перемещается металлическая пластина с зажимом для капиллярной насадки и обечайкой для стаканчика с жидкостью, по отношению к которой измеряется межфазное натяжение. Если измеряется поверхностное натяжение, стаканчик служит для сбора капель. Капли регистрируются, проходя через луч света оптопары, при этом искривленный капилляр необходимо настроить так, чтобы капли, поднимаясь вверх, пересекали луч. Для прямого капилляра настройка не требуется, капли, падая, автоматически регистрируются. Необходимо следить, чтобы капля во время своего формирования не задевала луч, иначе будет зарегистрировано прохождение 2-х и более капель вместо одной, что вызовет ошибку измерений. При измерении межфазного натяжения также необходимо следить за тем, чтобы хвостик капли точно выходил из отверстия, так как значение его периметра сильно влияет на показания, в связи с этим носик должен быть идеально обезжирен и вымочен в хромпике. Если возле отверстия образовалось налипание жидкости, это необходимо устранить, поболтав носиком в стакане с жидкостью, по отношению к которой измеряется натяжение, после этого необходимо опять пропустить 1 каплю и проследить, чтобы хвост капли точно выходил из отверстия, не захватывая кромки. Пропуская через шприц растворы, содержащие ПАВ – шприц, гибкий капилляр и капиллярную насадку

необходимо тщательно промыть, так как это может сильно влиять на последующие измерения. Нельзя оставлять измеряемые жидкости в приборе, так как это вызовет отложения, которые будут давать ошибку измерений.

Блок электроники (3) позволяет считывать объем жидкости, выдавленной шприцем (правое табло) с точностью 10^{-4} см³ и количество капель (левое табло); сброс значений производится кнопкой сброса, установленной на лицевой панели прибора. Тумблером осуществляется включение мотора дозатора. Двумя ручками (левая задает десятки, правая единицы) можно выставить число капель и, по прошествии заданного количества, дозатор будет отключен. Делением на количество капель полученного объема мы получаем усредненный объем одной капли, соответственно большее их количество обеспечивает меньшую погрешность измерений. Перед измерением рекомендуется задать 1 каплю, проверить работу регистратора, затем выключить привод, сбросить показания, задать нужное количество капель и вновь включить привод. Измерения необходимо производить не менее 3-х раз для определения сходимости результатов. При систематической несходимости результатов необходимо производить техническое обслуживание прибора.

Аппаратура и реактивы

1. Автоматический сталагмометр АЖЦ 2.784.001 или аналог;
2. Весы лабораторные с верхним пределом взвешивания 200 г, 2-го класса точности;
3. Секундомер;
4. Стакан стеклянный, вместимостью 50 см³;
5. Стакан фарфоровый, вместимостью 250 см³;
6. Вода дистиллированная, ГОСТ 6709;
7. Калий двуххромовокислый, ГОСТ 4220;
8. Кислота серная, ГОСТ 4204;
9. Калий марганцовокислый, ГОСТ 20490;
10. Натрия гидроксид, ГОСТ 4328;

- 11.Авиационный керосин ТС-1, ГОСТ 10227-86;
- 12.Вода питьевая, СанПиН 2.1.4.559-96;
- 13.Толуол для хроматографии по ТУ 6-09-786-76.
- 14.Испытуемый кислотный состав.

Подготовка к эксперименту

Готовится хромовая смесь путем растворения в фарфоровом стакане при перемешивании 10 г калия двухромовокислого в 100 г серной кислоты;

Готовится щелочной раствор калия марганцовокислого путем растворения 1 г калия марганцовокислого в 100 г дистиллированной воды и, прибавляя 1 мл 10% (по массе) раствора гидроокиси натрия;

Готовится бидистиллят путем перегонки дистиллированной воды в присутствии щелочного раствора калия марганцовокислого.

Методика эксперимента

Около 50 см³ кислотного состава помещается в стакан и устанавливается в ячейку прибора. Съёмный плунжерный дозатор заполняется авиационным керосином ТС-1. К дозатору присоединяется капиллярная трубка и сухой обратный капилляр. Стакан и обратный капилляр тщательно моются хромовой смесью, споласкиваются водопроводной водой, затем бидистиллятом и высушиваются. Дозатор и капиллярная трубка с обратным капилляром устанавливаются вертикально и, слегка постукивая по дозатору, с помощью поршня заполняется система авиационным керосином ТС-1, следя за тем, чтобы были удалены пузырьки воздуха.

Дозатор устанавливается в направляющие проточки механизма перемещения, обратный капилляр фиксируется в призме, визуально контролируя глубину его погружения в раствор. Выбирается необходимая скорость формирования капель (оптимально – около 1 мин.) и в автоматическом режиме по программе, выбранной с помощью задатчика числа капель (рекомендуется

не менее 10), измеряется средний объем одной капли. В начале каждого цикла измерений необходимо произвести сброс показаний после отрыва первой капли.

Обработка результатов

Величина межфазного натяжения вычисляется по формуле 57:

$$\sigma = \frac{K \cdot V}{F}, \quad (57)$$

где σ – межфазное натяжение, мН/м;
 K – константа обратного капилляра;
 V – объем капли ТС-1, формирующейся в испытуемом растворе, см³;
 F – поправочный коэффициент, зависящий от соотношения между радиусом обратного капилляра и объемом образовавшейся капли.

Определение поправочного коэффициента

Поправочный коэффициент F определяется путем измерения объема капли жидкости, как описано выше, при использовании эталонных жидкостей, представленных в таблице 16. При этом около 50 см бидистиллята помещается в стакан и устанавливается в ячейку прибора. Дозатор и капиллярная трубка с обратным капилляром заполняется толуолом.

Вычисления проводят по формуле 58, выражающей функциональную зависимость между величиной межфазного натяжения и объемом капли жидкости, отрывающейся от капилляра:

$$F = \frac{V \cdot (\rho_1 - \rho_2) \cdot g}{2\pi \cdot r \cdot \sigma}, \quad (58)$$

где σ – поверхностное натяжение, мН/м;
 V – объем капли, см³;
 ρ_1 и ρ_2 – плотности жидкостей, кг/м³;
 g – ускорение свободного падения, м/с²;
 r – радиус капилляра, см;
 F – поправочный коэффициент.

Таблица 16
Физические константы эталонных жидкостей

№ п/п	Эталонная жидкость	Плотность при 20 °С, кг/м ³	Межфазное натяжение по отношению к воде при 20°С, мН/м
1	Бидистиллят	998,2	–
2	Толуол	866,5	36,1
3	н-Гексан	659,5	51,1

Определение константы обратного капилляра

Константа обратного капилляра (К) для вычисления межфазного натяжения раствора ПАВ на границе с ТС-1 рассчитывается по формуле 59:

$$K = \frac{(\rho_1 - \rho_2) \cdot g}{2\pi \cdot r \cdot F}, \quad (59)$$

где ρ_1 и ρ_2 – плотности жидкостей, кг/м³;
 g – ускорение свободного падения, м/с²;
 r – радиус капилляра, см;
 F – найденный поправочный коэффициент.

Более точным методом определения поверхностного и межфазного натяжения, особенно в случае низких значений, является **метод вращающейся капли**, предложенный Воннегутом в 1942 году. Суть метода заключается в том, что две фазы помещаются в закрытый контейнер, который вращается с определенной скоростью относительно горизонтальной оси. Под влиянием сил вращения и межфазного натяжения более легкая фаза принимает равновесную форму удлиненной по оси вращения капли. Когда длина капли становится большой в сравнении с радиусом, форма капли приближается к круглому цилиндру с полусферическими концами. Межфазное натяжение рассчитывается исходя из разности плотностей двух фаз и геометрических параметров капли.

При вращении закрытого контейнера, содержащего жидкость и каплю, которая в свою очередь может быть либо газом, либо более легкой, несмешивающейся со средой жидкостью, вокруг горизонтальной оси, капля принима-

ет равновесное положение на оси вращения из-за давления, вызванного центробежной силой. По мере увеличения скорости вращения, капля вытягивается вдоль горизонтальной оси до тех пор, пока не примет форму узкого круглого цилиндра с закругленными концами (рис.8). Каждой скорости вращения будет соответствовать свое равновесное состояние.

Воннегут предложил наиболее простой метод определения межфазного натяжения исходя из минимальной энергии капли в случае равновесного состояния системы. Так, капля представляется цилиндром с радиусом R , длиной L , имеющим полусферические основания и постоянный объем V .

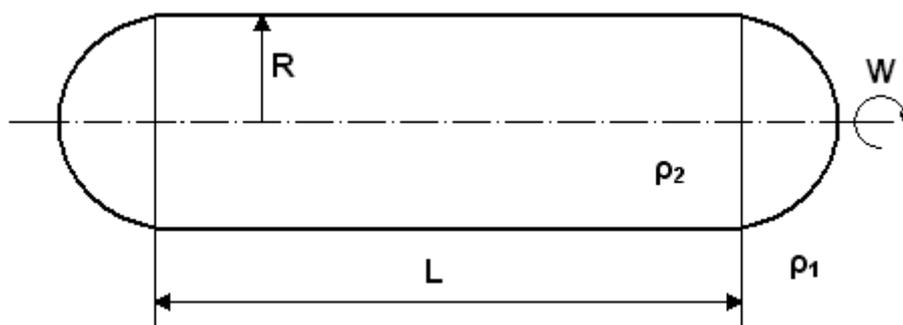


Рис.8. Вращающаяся капля

Аппаратура и реактивы

1. Тензиометр DataPhysics SVT-20N или аналог;
2. Рефрактометр ИРФ-22 или аналог;
3. Сушильный шкаф;
4. Реактивное топливо ТС-1, ГОСТ 10227-86;
5. Вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72;
6. Ацетон, ГОСТ 2768-84;
7. Набор ареометров АОН-1 (700-1840 кг/м³), ГОСТ 18481-81;
8. Лабораторный термометр с ценой деления не более 1 °С;
9. Бумага фильтровальная.

Подготовка к измерению

При помощи набора ареометров определяются плотности жидкостей при температуре, соответствующей заданной температуре определения межфазного натяжения.

Рефрактометром определяется показатель преломления более плотной жидкости, n_D^{20} .

Если испытуемый раствор содержит нерастворенные механические примеси, то его следует отфильтровать при помощи фильтровальной бумаги.

Заполняемая ячейка тензиометра тщательно промывается сначала дистиллированной водой, затем ацетоном и сушится при температуре 40 °С в сушильном шкафу до полного высыхания.

Описание тензиометра DataPhysics SVT 20N



Рис. 9. Тензиометр DataPhysics SVT20N.

Тензиометр SVT20N (рис.9) предназначен для определения межфазных натяжений в диапазоне от $1 \cdot 10^{-6}$ до 100 и более мН/м. Главный модуль тензиометра состоит из наклоняемой платформы с отсеком, в который помеща-

ется прозрачная ячейка с исследуемой системой, и цифровой видеокамеры (рис.10).

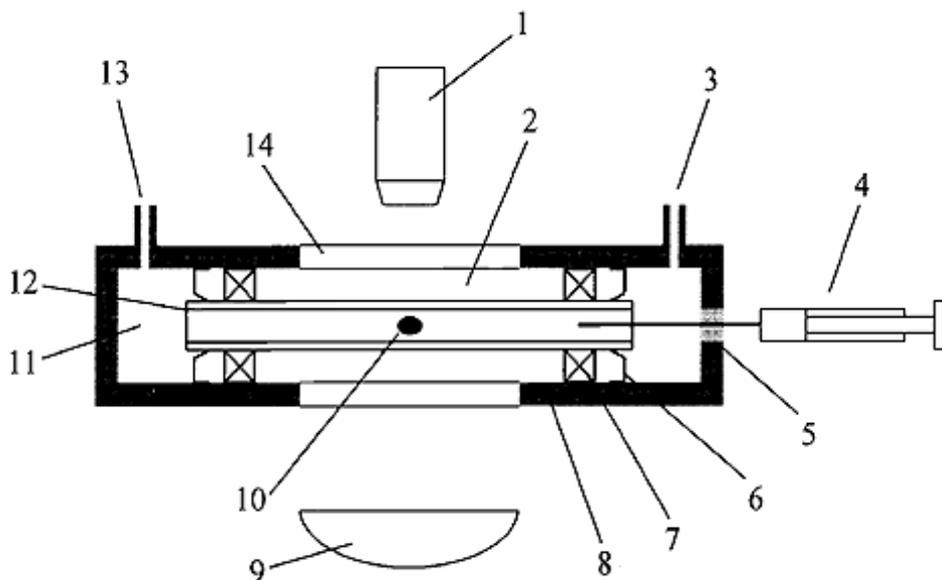


Рис. 10. Отсек с вращающейся ячейкой

где:

1. цифровая видеокамера;
2. внутреннее пространство отсека, заполненное инертным газом или воздухом;
3. входное отверстие для теплоносителя;
4. шприц для введения капли более легкой фазы;
5. отверстие для установки ячейки;
6. уплотнительные кольца для фиксации ячейки;
7. привод электродвигателя;
8. корпус отсека;
9. подсветка отсека;
10. капля более легкой фазы во вращающейся ячейке;
11. отсек для теплоносителя;
12. заполняемая ячейка;
13. выходное отверстие для теплоносителя;
14. прозрачное окно.

Проведение испытания

Включается тензиометр SVT-20N и подключенное к нему оборудование, на компьютере запускается программа управления тензиометром. На блоке управления элементом Пельтье задается температура определения.

Ячейка полностью заполняется более плотной фазой и помещается в отсек для вращения, после чего рычажок фиксации ячейки переводится в положение Closed. В главном окне устанавливаются параметры системы – плотности фаз и показатель преломления более плотной из них, являющейся средой.

Программное обеспечение тензиометра включает базу данных известных веществ, для которых автоматически может быть установлена плотность в зависимости от температуры и показатель преломления. База данных доступна при нажатии кнопок P1 и P2 в разделе Setup. Если какая-либо жидкость не является индивидуальным веществом и не содержится в базе данных, необходимые параметры следует установить вручную.

Перед измерением необходимо провести калибровку системы (рис.11) для того, чтобы узнать разрешение получаемого с видеокамеры изображения. Другими словами, нужно определить, сколько пикселей содержится в одном физическом миллиметре. Калибровку можно производить тремя способами: по отметке маркером на ячейке, по неподвижной относительно камеры вращающейся капле, по игле известного диаметра.

Калибровку следует производить только после установки показателя преломления более плотной фазы, являющейся средой (Phase 1 refractive index в разделе Setup).

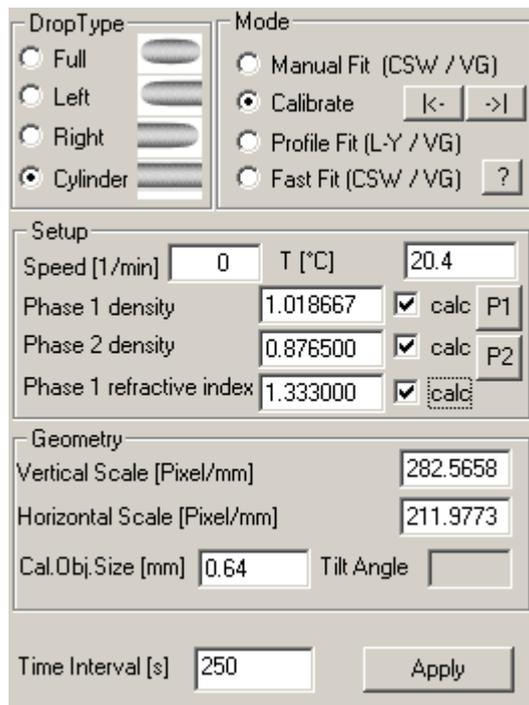


Рис. 11. Калибровка системы

Первые два способа отличаются только выбором неподвижной точки, притом калибровка первым способом гораздо проще и точнее, поскольку нет необходимости предотвращать движение капли относительно видеокамеры по горизонтальной оси.

Для начала калибровки следует выбрать Calibrate в разделе Mode, после чего левой стороной прямоугольника выделения выбрать неподвижную точку и нажать на кнопку калибровки .

Видеокамера переместится на известное расстояние, после чего правой стороной прямоугольника выделения нужно будет выбрать ту же неподвижную точку и нажать на кнопку калибровки . Таким образом, зная расстояние, на которое переместилась видеокамера и длину прямоугольника выделения, программа сможет вычислить разрешение получаемого с видеокамеры изображения.

Сущность третьего способа заключается в том, что в ячейку вводится игла заранее известного диаметра, а прямоугольником выделения отмечают ее верхняя и нижняя граница. Калибровку можно производить только при заполненной средой (более плотной фазой) ячейке. Для определения разре-

шения изображения следует ввести диаметр иглы, отметить прямоугольником выделения верхнюю и нижнюю границы и нажать кнопку калибровки.

Калибровку следует производить каждый раз при включении системы, при изменении показателя преломления более плотной фазы, а так же при изменении кратности оптического увеличения объектива видеокамеры.

После произведения указанных действий необходимо при помощи шприца ввести каплю более легкой фазы в систему; при этом следует выбрать скорость вращения ячейки 300..500 об/мин. После установки нужного количества оборотов, запуск системы можно осуществить при помощи кнопки Run в разделе Device Control.

В ходе определения межфазного натяжения скорость вращения ячейки выбирается с условием того, что капля должна быть достаточно длинной для того, чтобы считать ее центральной часть цилиндрической (рис. 12). Изменение скорости вращения происходит при перемещении соответствующего ползунка, либо при установке количества оборотов в окне Rotation Speed и нажатии кнопки Apply.

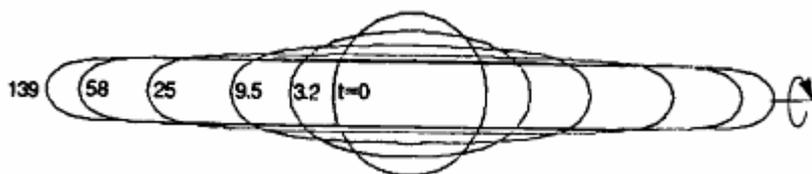


Рис. 12. Процесс «растягивания» капли по мере увеличения скорости вращения

В разделе Mode выбирается используемая математическая модель, а так же ручное или автоматическое определение формы капли. Для расчета можно использовать всю каплю, либо ее часть – в соответствии с выбранной установкой в закладке DropType (рис.13).

Для определения межфазного натяжения необходимо вручную (режим Manual), при помощи прямоугольника выделения, или автоматически (режимы Fast Fit и Profile Fit), при использовании кнопки , очертить профиль капли или ее части, согласно выбору в закладке DropType, после чего нажать

на кнопку измерения , которая находится в верхней панели инструментов программы.

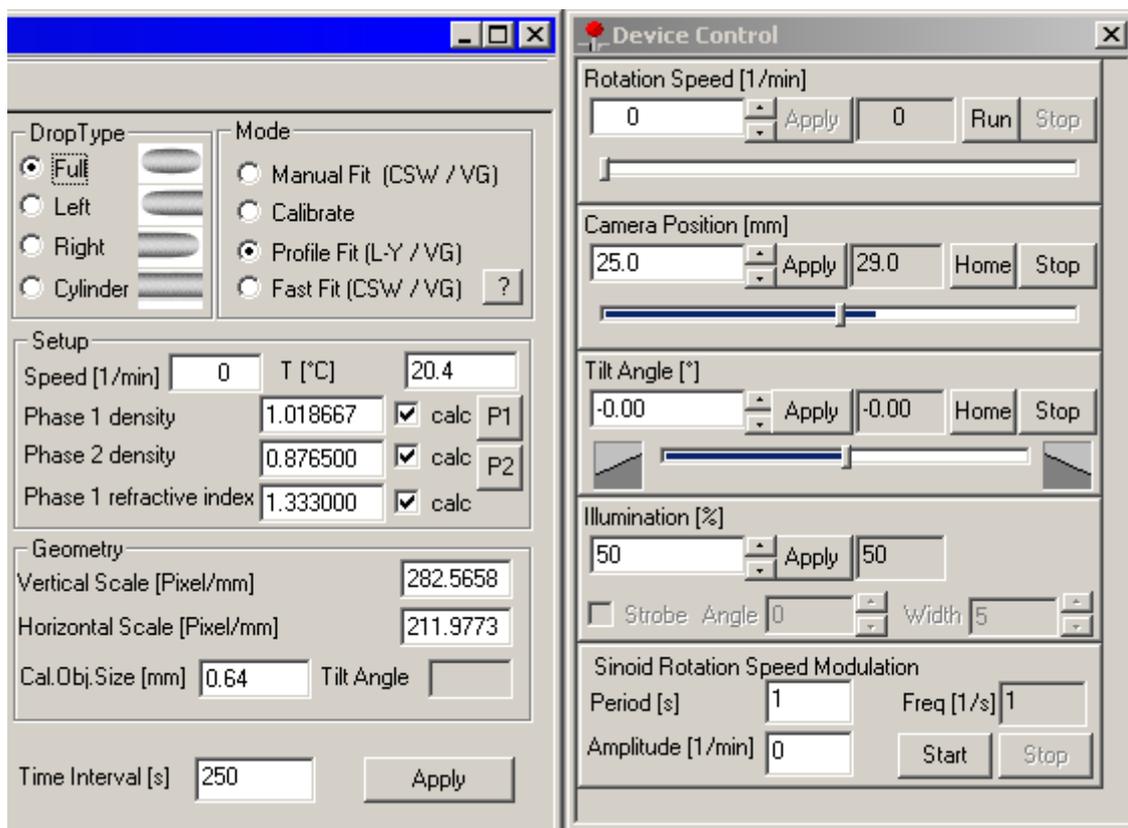


Рис. 13. Измерение межфазного натяжения

По окончании измерения следует остановить вращение ячейки нажатием кнопки Stop и, дождавшись полной остановки вращения, перевести рычажок фиксации ячейки в положение Open, после чего аккуратно извлечь ячейку и тщательно промыть сначала дистиллированной водой, а затем ацетоном.

Межфазное натяжение в модели Воннегута определяется по формуле 60:

$$\sigma = \frac{(\rho_1 - \rho_2) \cdot \omega^2 R^3}{4} \cdot \left(1 + \frac{2R}{3L}\right), \quad (60)$$

- где ρ_1 – плотность среды (внешняя фаза), г/см³;
 ρ_2 – плотность легкой фазы, г/см³;
 ω – угловая скорость вращения капли, с⁻¹;
 R – радиус капли, см;
 L – длина капли, см;
 σ – межфазное натяжение, мН/м.

Программа вычисляет межфазное натяжение автоматически.

7.8 Коррозионная активность

Коррозионная активность кислотных составов согласно общепринятой методике определяется по потере массы стальных пластинок с определенными геометрическими характеристиками после их выдерживания в течение 24 часов в испытуемом кислотном составе при 20 °С (гравитометрический метод).

Аппаратура и реактивы

1. Полиэтиленовая банка, вместимостью 250 см³ по ТУ 6-19-110.
2. Пластины из стали Ст3кп по ГОСТ 380 или 0,8кп по ГОСТ 1050 размером 50x20x3 или 50x20x2 мм с выбитыми номерами и отверстием для подвеса диаметром 4 мм, находящимся на расстоянии 4 мм от верхнего края пластины.
3. Шкурка шлифовальная для обработки металлов зернистостью №16 и крупнее по ГОСТ 10054 или ГОСТ 13344.
4. Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300.
5. Ацетон по ГОСТ 2603.
6. Штангенциркуль по ГОСТ 166 с ценой деления 0,05 мм.
7. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.
8. Вода питьевая по СанПиН 2.1.4.559-96.

Подготовка к эксперименту

Стальные пластины очищают крупной шкуркой, затем шкуркой №16, проводя ею в одном направлении, вдоль длины пластины. С помощью штангенциркуля измеряют длину, ширину и толщину пластин;

Пластины промывают проточной водой, потом последовательно спиртом и ацетоном; сушат 1-2 минуты на воздухе и взвешивают с точностью до четвертого знака после запятой. Подготовленные пластины хранят в эксикаторе.

Методика эксперимента

Каждую пластинку подвешивают на нити в стакане на 100 мл так, чтобы они не соприкасались со стенками.

Пластинки погружают в испытуемый раствор на глубину ниже уровня жидкости на 10 мм.

Пластинки выдерживают в растворах в течение 24 часов.

По истечении этого времени пластинки извлекают из растворов, тщательно промывают в проточной воде мягкой щеткой и многократно ополаскивают дистиллированной водой.

Влагу с поверхности пластинок удаляют фильтровальной бумагой, пластинки сушат в сушильном шкафу до постоянного веса и взвешивают с точностью до четвертого знака.

Обработка результатов

Скорость коррозии вычисляют по формуле 61:

$$V = \frac{q}{S \cdot t}, \quad (61)$$

где q – потеря массы пластинки от коррозии, г;

S – площадь поверхности пластинки, м^2 ;

t – время испытания, час;

V – скорость коррозии, $\text{г}/\text{м}^2 \cdot \text{час}$.

В соответствии с общепринятыми требованиями для кислотных составов, скорость коррозии, определенная таким способом, должна составлять не более $0,2 \text{ г}/\text{м}^2 \cdot \text{час}$.

Известна разновидность методики определения скорости коррозии, согласно которой испытание проводят при температуре $80 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 часа. В другом варианте вместо стальной пластины может использоваться фрагмент реальной трубы НКТ. В обоих случаях достигаются более высокие значения скорости коррозии, чем в рассмотренной выше методике.

7.9 Совместимость с пластовыми флюидами

Данный тест предусматривает смешение кислотного состава с пластовыми флюидами, нагрев системы до заданной температуры и наблюдение за разделением смеси на водную и углеводородную фазы. При нагревании составов крышки емкостей следует оставлять приоткрытыми. По истечении 30 минут смесь проливается через мелкоячеистое сито для оценки осадкообразования.

Аппаратура, реактивы

1. Закрывающиеся крышкой бутылочки из термостойкого стекла, объем которых превышает суммарный объем смешиваемых компонентов не менее чем на 20%;
2. Мерный цилиндр с ценой деления 1 мл;
3. Лопастная мешалка с индикацией скорости перемешивания;
4. Лабораторный стакан для перемешивания системы на лопастной мешалке;
5. Воронка;
6. Баня или термошкаф;
7. Мелкоячеистое сито (100 меш.);
8. Секундомер;
9. Линейка измерительная металлическая с пределом измерения 150 мм ГОСТ 427-75.

Методика эксперимента

Для определения совместимости кислотных составов с пластовыми флюидами он смешивается в объемном соотношении 1:1 с нефтью, а так же с условным пластовым флюидом, представляющим собой смесь 1 части нефти и 3 частей пластовой воды. Перед смешением нефть и пластовую воду следует отфильтровать на мелкоячеистом сите.

После перемешивания на лопастной мешалке при 700 об/мин в течение 5 минут состав помещается в баню с заданной пластовой температурой на 30 мин, после чего количественно оценивается разделение эмульсии на фазы, а также качественно определяется наличие осадков при проливании смеси через мелкоячеистое сито.

Разделение системы на фазы оценивается спустя 5, 10 и 30 минут после перемешивания.

Обработка результатов

При выдерживании смеси после перемешивания в течение указанного времени, смесь должна разделяться на водную и углеводородную фазы. Количественно степень разделения на фазы при смешении 1:1 с нефтью определяется по формуле 62:

$$D = \frac{2h}{H} \cdot 100\% \quad (62)$$

где h – объем нижней фазы (водная);
 H – общий объем системы;
 D – степень разделения, %.

В случае использования не градуированных бутылочек для разделения на фазы, вместо соотношения объемов фаз для расчета используется соответствующее соотношение высот, определенных при помощи линейки.

При смешении кислотного состава в соотношении 1:1 с условным пластовым флюидом (1 часть нефти и 3 части воды), степень разделения определяется по формуле 63:

$$D = \frac{8h}{7H} \cdot 100\% \quad (63)$$

Степень разделения 100% указывает на то, что система полностью разделилась на водную и углеводородную фазу. Иногда по причине деэмульса-

ции нефти под воздействием ПАВ, содержащихся в кислотном составе, определенная таким образом степень разделения может составлять более 100%.

7.10 Вторичное осадкообразование после нейтрализации кислоты

Для приготовления нейтрализованной кислоты используется карбонат кальция в количестве, необходимом для нейтрализации раствора до pH 3 – 4.

Карбонат кальция может использоваться в виде порошка с высокой удельной поверхностью или в виде мраморной крошки с более низкой удельной поверхностью. Высокая удельная поверхность частиц используемого карбоната кальция служит причиной большой площади контакта карбоната кальция с раствором кислоты. Следствием является бурная реакция и высокое пенообразование в результате выделения диоксида углерода и наличия в кислотном составе различных ПАВ. Поэтому порошкообразный карбонат кальция следует добавлять в кислотный состав небольшими порциями, а объем емкости для нейтрализации кислоты выбирать с запасом.

Аппаратура, реактивы

1. Лабораторные стаканы объемом 50 мл;
2. Карбонат кальция в виде порошка или мраморной крошки;
3. Кислотный состав;
4. 10% водный раствор FeCl_3 ;
5. pH-метр;
6. Баня или термошкаф;
7. Закрывающиеся крышечкой бутылочки из термостойкого стекла, объем которых превышает суммарный объем смешиваемых компонентов не менее, чем на 20%.

Методика эксперимента

При температуре системы 20 °С в бутылочки для нейтрализации наливается по 10 мл кислотных составов, затем добавляется различное количество 10% раствора FeCl₃ и небольшими порциями вносится карбонат кальция до получения значения рН раствора 3 – 4.

Вторичное осадкообразование наблюдается визуально – при образовании Fe(OH)₃ выпадает красноватый осадок.

При отсутствии осадкообразования растворы нагреваются до заданной пластовой температуры и выдерживаются в течение 1 часа, при этом крышки бутылочек с составами следует оставлять приоткрытыми.

7.11 Испытания кислотных составов по методике ТНК-ВР

Каждая нефтедобывающая компания имеет свои подходы как к разработке месторождений в целом, так и к проведению кислотных обработок в частности. В настоящем разделе рассмотрен стандарт ТНК-ВР.

Методика включает в себя тесты на совместимость кислотного состава с нефтью и условным пластовым флюидом, тесты термической стабильности кислотного состава при введении в него раствора хлорида железа (III), а также ряд других. В соответствии со стандартом ТНК-ВР, при кислотной обработке добывающих скважин тестирование кислотных составов на совместимость с нефтью проводится в соотношениях (кислотный состав:нефть) 25:75, 50:50 и 75:25 % об. для рабочих составов и 50:50 % об. для отработанного состава. При обработке нагнетательных скважин рабочий и отработанный кислотный составы смешиваются в соотношениях 50:50 с условным пластовым флюидом, содержащим 75% об. пластовой воды и 25% нефти. Кроме этого проводится исследование стабильности самого кислотного состава при добавлении в него расчетного количества хлорида железа (III), без смешивания с нефтью. [152]

Во все кислотные составы добавляется раствор хлорида железа (III). Предусмотрено приготовление раствора трехвалентного железа с содержанием в нем ионов Fe^{3+} , соответствующим 100 000 ppm, и введение 2,5 мл данного раствора в 50 мл состава с 15% HCl для получения результирующей концентрации Fe^{3+} в кислоте 5 000 ppm.

Расчет и пояснения

Как известно, ppm – это миллионная доля ($1 \cdot 10^{-6}$), значит доля Fe^{3+} в растворе содержащем 100 000 ppm ионов Fe^{3+} составляет:

$$100\,000 \text{ ppm} \cdot 1 \cdot 10^{-6} = 0,1.$$

В 100 г раствора 100 000 ppm Fe^{3+} содержится 10 г Fe^{3+} :

$$100 \text{ г} \cdot 0,1 = 10 \text{ г}.$$

Для приготовления раствора железа используется $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, молярная масса которого составляет 270,5 г/моль.

Следовательно, для приготовления 100 г раствора 100 000 ppm Fe^{3+} , содержащего 10 г Fe^{3+} требуется масса $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, равная:

$$10 \text{ г} \cdot \frac{270,5 \text{ г/моль}}{56 \text{ г/моль}} = 48,3 \text{ г}.$$

Масса добавляемой воды составляет:

$$100 \text{ г} - 48,3 \text{ г} = 51,7 \text{ г}.$$

Количество хлорида железа III (молярная масса 162,5 г/моль), содержащегося в 100 г приготовленного раствора, составляет:

$$48,3 \text{ г} \cdot \frac{162,5 \text{ г/моль}}{270,5 \text{ г/моль}} = 29,0 \text{ г}$$

Методом интерполяции определим плотность водного раствора, содержащего 29 вес. % FeCl_3 :

$$\rho_{20\%}^{\text{FeCl}_3} = 1,182 \text{ г/см}^3$$

$$\rho_{30\%}^{\text{FeCl}_3} = 1,291 \text{ г/см}^3$$

$$\rho_{29\%}^{\text{FeCl}_3} = 1,291 \text{ г/см}^3 - \frac{30\% - 29\%}{30\% - 20\%} \cdot (1,291 \text{ г/см}^3 - 1,182 \text{ г/см}^3) = 1,280 \text{ г/см}^3$$

Стандартом требуется введение 2,5 мл данного раствора, содержащего 100 000 ppm Fe^{3+} , в 50 мл кислоты. Или 5 мл на 100 мл кислоты. Масса 5 мл данного (29 % масс. FeCl_3) раствора составляет:

$$1,280 \text{ г/см}^3 \cdot 5 \text{ см}^3 = 6,4 \text{ г.}$$

Весовая доля Fe^{3+} в данном растворе составляет 0,1. Следовательно, масса Fe^{3+} в 5 мл данного раствора составляет: $6,4 \text{ г} \cdot 0,1 = 0,64 \text{ г}$.

5 мл полученного раствора вносятся в 100 мл кислоты. Определим плотность 15 % HCl и массу 100 мл 15% HCl:

$$\rho_{14\%}^{\text{HCl}} = 1,068 \text{ г/см}^3$$

$$\rho_{16\%}^{\text{HCl}} = 1,078 \text{ г/см}^3$$

$$\rho_{15\%}^{\text{HCl}} = \frac{1,068 \text{ г/см}^3 + 1,078 \text{ г/см}^3}{2} = 1,073 \text{ г/см}^3$$

Масса 15 % HCl составляет: $1,073 \text{ г/см}^3 \cdot 100 \text{ мл} = 107,3 \text{ г}$.

В 107,3 г 15 % HCl вносим 6,4 г раствора, содержащего 100 000 ppm Fe^{3+} , в котором содержится 0,64 г Fe^{3+} . Итоговая масса составляет:

$$107,3 \text{ г} + 6,4 \text{ г} = 113,7 \text{ г.}$$

Определим результирующую концентрацию Fe^{3+} в получившейся смеси:

$$113,7 \text{ г} - 100 \%;$$

$$0,64 \text{ г} - X \%;$$

$$X = \frac{0,64 \cdot 100\%}{113,7} = 0,5629 \%$$

Результирующая концентрация Fe^{3+} в получившейся смеси составляет 0,5629% или 5 629 ppm, что более чем на 10% выше концентрации железа в кислоте, о которой говорится в методике ТНК-ВР.

Аппаратура, реактивы

1. Емкость достаточного объема для нейтрализации кислоты;
2. Карбонат кальция в виде порошка или мраморной крошки;
3. Кислотный состав;
4. Приготовленный водный раствор FeCl_3 с содержанием Fe^{3+} 100 000 ppm;
5. Закрывающиеся крышкой бутылочки из термостойкого стекла, объем которых превышает суммарный объем смешиваемых компонентов не менее, чем на 20% (Стандартом рекомендуется использовать бутылочки объемом 150 мл);
6. Мелкоячеистое сито (200 меш.);
7. Мензурки из упругого полимера;
8. Секундомер;
9. Линейка измерительная металлическая с пределом измерения 150 мм ГОСТ 427-75.

Методика эксперимента

Нефть и пластовую воду следует отфильтровать на мелкоячеистом сите (200 меш). Слишком густые нефти достаточно трудно профильтровать через сито с ячейкой 200 меш, поэтому допускается ускорить процесс, создавая разрежение в емкости-приемнике (по принципу действия процесс аналогичен фильтрованию с использованием воронки Бюхнера и колбы Бунзена). Для этого предлагается использовать мензурки из упругого полимера, которые плотно прилегают к ситу. Мензурка сдавливается по бокам, затем на нее устанавливается сито, при этом воздух не должен проникать в мензурку через зазоры.

В кислотные составы вводится расчетное количество раствора железа до получения результирующей концентрации Fe^{3+} в растворе равной 5 000

ppm. В случае использования отработанного кислотного состава, раствор железа добавляется к кислотному составу до нейтрализации.

Для приготовления отработанного кислотного состава в рабочий кислотный состав вносится расчетное количество CaCO_3 для нейтрализации кислоты, после чего состав ставится на обработку до полного реагирования, при этом периодически перемешивается (вручную). Карбонат кальция добавляется в количестве, эквивалентном хлориду водорода, содержащемуся в кислотном составе. Окончание реакции соответствует прекращению выделения диоксида углерода. После нейтрализации смесь продуктов реакции отфильтровывается от механических примесей через сито с размером ячеек 200 меш. Отфильтрованный раствор используется в качестве отработанного кислотного состава.

Перемешивание кислотного состава и нефти осуществляется вручную – в бутылочки последовательно наливаются кислотный состав с добавкой необходимого количества раствора железа и нефть, после чего они закрываются крышкой и интенсивно встряхиваются в течение 30 секунд. Стандартом разрешается предварительно подогреть кислотный состав и нефть перед смешиванием для воссоздания пластовых условий. После встряхивания составы помещаются в нагретую до заданной температуры баню или термошкаф.

Одновременно с этим в баню или термошкаф ставится сам кислотный состав с концентрацией Fe^{3+} равной 5 000 ppm и в течение 30 минут наблюдается возможное расслоение состава. По истечении заданного времени состав проливается через сито с размером ячеек 200 меш для оценки осадкообразования.

Через 5 минут после встряхивания бутылочки извлекаются из бани (термошкафа) для определения объемов разделившихся фаз¹, после чего со-

¹ Стандартом требуется определять объемы фаз с точностью до десятой доли миллилитра, что кажется явно непродуманным требованием – определить объемы фаз с такой точностью при использовании рекомендуемых бутылочек объемом 150 мл не представляется возможным.

составы вновь встряхиваются в течение 30 секунд и помещаются обратно. Через 5 минут составы вновь извлекаются из бани (термошкафа) для определения объемов разделившихся фаз, после чего помещаются обратно (встряхивание при этом не производится). Если к стеклу в кислотной фазе прилипла грязь (что говорит о смачиваемости нефтью), можно слегка поворачивать бутылочку в ладони, при этом частички шлама должны десорбироваться с поверхности стекла и присоединиться к нефтяной фазе. По истечении 30 минут с момента первого встряхивания (соответственно, 25 минут с момента второго встряхивания) составы извлекаются из бани (термошкафа) для определения конечных объемов разделившихся фаз. Далее составы проливаются через сито с размером ячеек 200 меш. для оценки осадкообразования. Часть состава может удерживаться в ячейках сита за счет сил поверхностного натяжения, поэтому допускается пролить через сито горячую воду из водяной ванны для более полного вымывания остатков состава.

Обработка результатов

Степень разделения на фазы рассчитывается по формуле 64:

$$D = k \cdot \frac{h}{H} \cdot 100\% \quad (64)$$

где h – объем нижней фазы (водная);
 H – общий объем системы;
 D – степень разделения, %
 k – коэффициент для расчета (таблица 17).

Таблица 17**Коэффициент для расчета степени разделения на фазы по методике ТНК-ВР**

Скважина	Фазы	Соотношение фаз	k
Добывающая	КС Рабочий : нефть	25 : 75	4
	КС Рабочий : нефть	50 : 50	2
	КС Рабочий : нефть	75 : 25	$\frac{4}{3}$
	КС Отработанный : нефть	50 : 50	2
	КС Рабочий : пл. флюид*	50 : 50	$\frac{8}{7}$
Нагнетательная	КС Отработанный : пл. флюид*	50 : 50	$\frac{8}{7}$

* в качестве пластового флюида используется смесь 75% об. пластовой воды и 25% об. нефти.

7.12 Фильтрация через пористую среду при термобарических условиях пласта

В лаборатории моделирования пластовых процессов Научно-образовательного центра «Промысловая химия» при РГУ нефти и газа имени И. М. Губкина разработана установка НР-CFS, позволяющая на высоком уровне проводить широкий спектр экспериментов по изучению фильтрации флюидов через пористую среду при термобарических условиях пласта.

Установка НР-CFS обеспечивает проведение фильтрационных экспериментов на насыпных моделях пористой среды и образцах кернов при температурах до 150 °С и давлении до 20,0 МПа. При необходимости используется система противодействия, обеспечивающая максимальный уровень давления 7,0 МПа. При работе с образцами кернов давление обжима может достигать 50,0 МПа. Принципиальная схема установки приведена на рис. 14.

Основными функциональными частями установки являются термостабируемая насыпная модель пласта и кернодержатель для опытов с использованием образцов кернов. В зависимости от типа исследований, возможно использование кернодержателя для составных кернов длиной 30 см (для исследования гидродинамических характеристик пористой среды), либо керно-

держателя для одного образца керна (исследование составов для кислотной обработки, буровых растворов, жидкостей глушения).

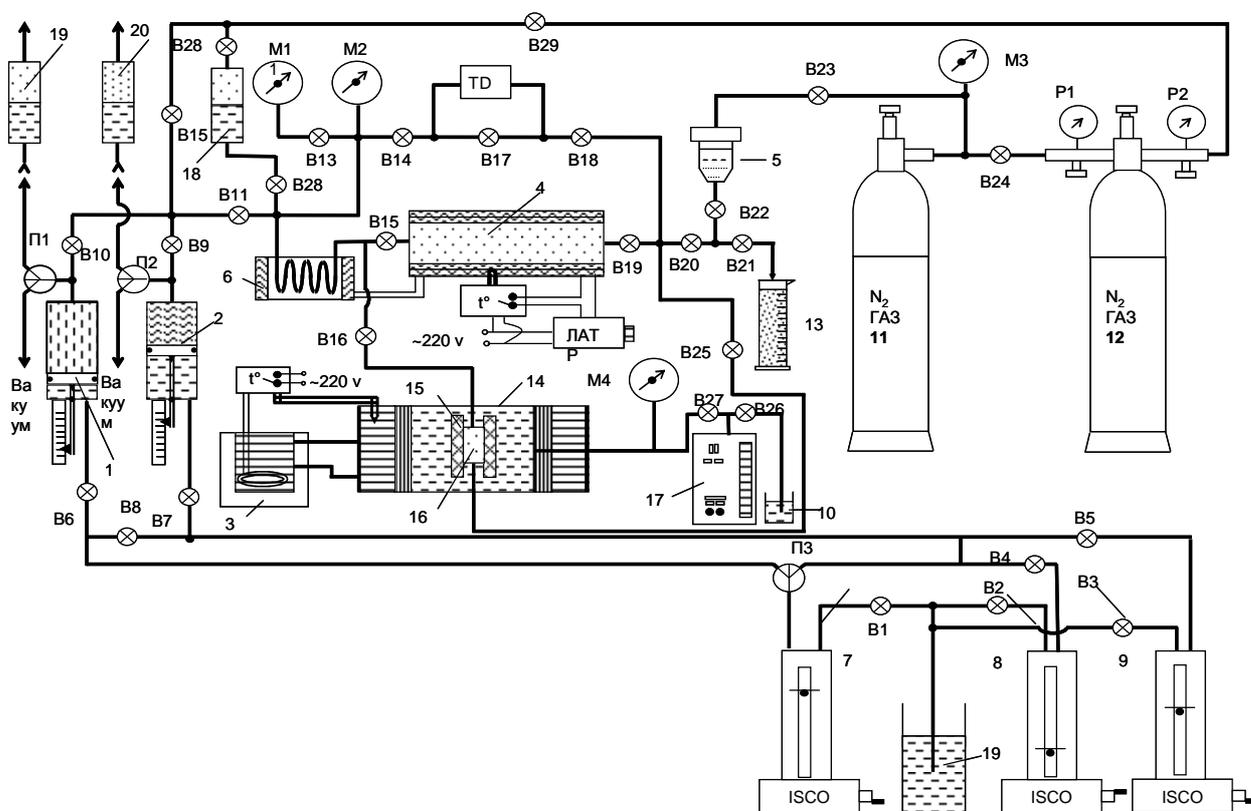


Рис. 14. Принципиальная схема экспериментальной установки HP-CFS

- 1,2 – поджимки с разделительными поршнями для подачи реагентов
- 3 – жидкостной термостат
- 4 – модель пласта
- 5 – система противодействия б нагревательный элемент
- 7-9 – прессы высокого давления (производство ISCO)
- 10, 19 – сосуды с маслом для заполнения прессов
- 11, 12 – газовые баллоны
- 13 – пробоотборник
- 14 – кернодержатель
- 15 – манжета резиновая
- 16 – образец керна
- 17 – пресс для создания давления обжима
- 18-20 – сосуды высокого давления
- П1-П3 – переключатели
- В1-В29 – вентили;
- М1-М4 – манометры;
- TD дифманометр

Насыпные модели предназначены для выполнения тестовых сравнительных экспериментов по исследованию тампонирующих составов, воздей-

ствие которых на фильтрационно-емкостные свойства (ФЕС) пористой среды не связано с реакцией состава с различными составляющими пористой среды и влиянием на ФЕС продуктов такой реакции. При этом вся серия сравнительных экспериментов должна быть проведена по единой методике; в одинаковых термобарических условиях, с использованием одних и тех же рабочих жидкостей и, самое главное – с использованием образцов пористой среды с одинаковыми значениями проницаемости, пористости и структуры пористой среды, что и обеспечивают насыпные модели пласта.

Подача рабочих жидкостей, как в насыпную модель пласта, так и в кернодержатель, осуществляется через поджимки с разделительными поршнями жидкостными прессами производства ISCO, из которых в подпоршневой объем поджимок попадает масло. При этом возможна раздельно-одновременная подача масла в каждую из поджимок, или только в одну поджимку, с заданным расходом. Заполнение поджимок рабочими жидкостями (керосин, вода) производится под действием вакуума, после того, как разделительный поршень приводится в крайнее нижнее положение давлением газа из баллона.

Для закачки в модель пласта нефти, высоковязких составов, дисперсных или полимерных систем используется сосуд высокого давления, подача реагента из которого производится под давлением газа из баллона, либо под воздействием несмешивающейся с реагентом жидкости из поджимки. В некоторых случаях, когда рабочая жидкость содержит водную и углеводородную фазы и необходимо проследить динамику перепада давления в процессе закачки, в сосуды вставляются разделительные поршни. Контроль над изменением перепада давления в процессе фильтрации осуществляется посредством дифманометра. Фильтрация флюидов может производиться при фиксированных расходах до $600 \text{ см}^3/\text{час}$.

Термостатирование насыпной модели и предварительный подогрев входной линии осуществляется нагревательной лентой, обмотанной вокруг корпуса модели и входной линии. Лента запитана от сети 200V через авто-

трансформатор. Регулировкой напряжения обеспечивается скорость подъема температуры, а ее поддержание и контроль – датчиком-регулятором температуры ТРМ-1, соединенным с термопарой, находящейся на корпусе модели. Нагрев образца керна внутри кернодержателя до температуры эксперимента обеспечивается жидкостным термостатом.

Оценка влияния закачки кислотных составов на фильтрационно-емкостные свойства продуктивного пласта

Целью исследований является определение коэффициента восстановления проницаемости, представляющего собой отношение стабильного значения коэффициента проницаемости образца пористой среды, после воздействия кислотного состава к коэффициенту проницаемости данного образца по тому же флюиду до воздействия состава.

Определяется степень изменения проницаемости продуктивного коллектора конкретного месторождения в результате реакции исследуемых составов и ингредиентов пористой среды.

Для проведения такого рода фильтрационных экспериментов, согласно разработанной методике, производится закачка при пластовой температуре исследуемого состава (в течение 2 часов), с последующей (если это необходимо по технологии) выдержкой при пластовой температуре, в экстрагированный образец керна, насыщенный 3%-ным водным раствором хлорида аммония.

В отличие от опытов по определению коэффициента вытеснения нефти водой, а также экспериментов по определению кривых фазовых проницаемостей, где во избежание концевых эффектов применяются составные модели пористой среды, в данном случае используются одиночные образцы кернов, поскольку главная цель этих опытов выявление возможного негативного влияния кислотного состава на проницаемость пористой среды. Поэтому для такого рода экспериментов достаточно одиночного образца керна.

Определяется проницаемость образца до воздействия состава и после него по раствору хлорида аммония и коэффициент восстановления проницаемости.

Использование раствора хлорида аммония необходимо для того, чтобы исключить влияние на результат опыта набухания глинистой составляющей пористой среды, имеющего место при контакте породы коллектора с водной средой.

Как было упомянуто, при первичном насыщении экстрагированных сухих образцов керна жидкой фазой, согласно методике, используется 3% масс. водный раствор хлорида аммония.

После установки образца в кернодержатель при комнатной температуре, при давлении обжима 1,0 МПа и без противодействия, определяется величина коэффициента эффективной проницаемости по раствору хлорида аммония.

Затем определяется величина коэффициента эффективной проницаемости по раствору хлорида аммония после нагрева кернодержателя до температуры эксперимента при противодействии 3,0 МПа и давлении обжима 4,0 МПа.

На следующих этапах эксперимента через образец последовательно фильтруется исследуемый состав, при необходимости состав выдерживается при заданной температуре, затем фильтруется раствор хлорида аммония также при температуре эксперимента, противодействии, давлении обжима и определяется коэффициент восстановления проницаемости.

Вторая часть экспериментальной методики посвящена изучению поведения исследуемых кислотных составов в пористой среде, содержащей нефть и способности данных составов к ее доотмыву.

Согласно разработанной методике экстрагированные образцы кернов насыщаются предварительно отфильтрованной пластовой водой. После определения порового объема и коэффициента открытой пористости образец вставляется в кернодержатель и при давлении обжима $P_{ov} = 4,0$ МПа и проти-

водавлении $P_B = 3,0$ МПа, при комнатной температуре измеряется значение коэффициента проницаемости образца по пластовой воде. На следующем этапе в образец, находящийся при $P_{ov} = 3,0$ МПа, из сосуда высокого давления подается дегазированная нефть под давлением $2,0$ МПа.

В процессе закачки нефти через образец керна фильтрация носит затухающий характер за счет адсорбции АСПО на поверхности пористой среды. Определяя динамику скорости фильтрации нефти, останавливают ее закачку при достижении значения коэффициента фазовой проницаемости по нефти на уровне $0,001$ мкм².

На следующем этапе эксперимента нефть вытесняется 3%-ным раствором хлорида аммония при $P_{ov} = 4,0$ МПа, противодействии $P_B = 3,0$ МПа и пластовой температуре при постоянном расходе $FIR = 80$ см³/час до достижения стабильного перепада давления. Затем, в образец (аналогично первому испытанию) производится закачка кислотного состава при той же скорости фильтрации $FIR = 80$ см³/час, также до достижения стабильного перепада давления, при необходимости состав выдерживается при заданной температуре. На последнем этапе вновь фильтруется через образец 3%-ный раствор хлорида аммония и определяется коэффициент восстановления проницаемости.

Список сокращений

АПАВ – анионактивные ПАВ

АСПО – асфальто-смолистые и парафинистые отложения

ГЛДА – N,N-диацетоглутаминовая кислота (ГЛДА-Na₄– натриевая соль)

ГНКТ – гибкие насосно-компрессорные трубы

ГРП – гидравлический разрыв пласта

ИВП – изоляция водопритоков

КГРП – кислотный гидравлический разрыв пласта

КО – кислотная обработка

КПАВ – катионактивные ПАВ

НКТ – насосно-компрессорные трубы

НКЭ – нефтекислотная эмульсия

НПАВ – неионогенные ПАВ

ОПЗ – обработка призабойной зоны

ПАА – полиакриламид

ПАВ – поверхностно-активные вещества

ПЗП – призабойная зона пласта

ПЗС – призабойная зона скважины

СКР – солянокислотный гидравлический разрыв

ТК – терригенный коллектор

ФЕС – фильтрационно-емкостные свойства

ХА – хелатный агент

ЭДТА – этилендиаминтетраацетат (ЭДТА-Na₄– натриевая соль)

Список литературы

1. Acidizing & Matrix Stimulation Services [Электронный ресурс] - Режим доступа:
<http://www.bjservices.com/website/ps.nsf/SL/AcidizingMatrixStimulationHP>
2. K. O'Driscoll, S. Stolyarov, and L. Kalfayan. A Review of Matrix Acidizing Sandstones in Western Siberia Russia // paper SPE 94790. - 2005.
3. Smith C.F., Hendrickson A.R. Hydrofluoric Acid Stimulation of Sandstone Reservoirs // Journal of Petroleum Technology. - 1965. Vol. 17. - P. 215-222.
4. Smith C.L., Anderson J.L., Roberts P.G. New Diverting Techniques for Acidizing and Fracturing // paper SPE 2751, presented at the 40-th SPE Annual California Regional Meeting, San Francisco, California, USA. - 1969.
5. R. Pongratz, R. Kontarev and B. Robertson. Optimizing Matrix Acid Treatments in a multi-layered reservoir in Russia by Applying Different Diversion Techniques // paper SPE 94485. - 2005.
6. O.J. Jaramillo, R. Romero, A. Ortega, A. Milne and M. Lastre. Matrix Acid Systems for Formations With High Clay Content // paper SPE 126719. - 2010.
7. Templeton C.C., Richardson E.A., Kames G.T., Lybarger H. // Self-Generated Mud Acid // Journal of Petroleum Technology. - 1975. Vol. 27. - P. 1199-1203.
8. Thomas R.L., Crowe C.W. Matrix Treatment Employs New Acid System for Stimulation and Control of Fines Migration in Sandstone Formations // paper SPE 7566, presented at the 53-rd SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Houston, Texas, USA. - 1978.
9. Ayorinde A., Granger C., Thomas R.L. The Application of Fluoboric Acid in Sandstone Matrix Acidizing: A Case Study // paper IPA92-2.3.23, presented at the 21-st Annual Indonesian Petroleum Association Convention, Jakarta, Indonesia. - 1992.
10. Zerhboub M., Touboul E., Ben-Naceur K., Thomas R.L. Matrix Acidizing: A Novel Approach to Foam Diversion // paper SPE 22854, presented at the 66-th SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Dallas, Texas, USA. - 1991.

11. Mach J., Proano E., Brown K.E. A Nodal Approach for Applying Systems Analysis to the Flowing and Artificial Lift Oil or Gas Well // paper SPE 8025. - 1979.
12. McLeod H.O. Matrix Acidizing // Journal of Petroleum Technology. - 1984. Vol. 36. - P. 2055-2069.
13. Erasmus Nnanna, Michael Osuagwu. Important Considerations in Matrix Stimulation Candidate Selection in Niger Delta // paper SPE 128604. - 2009.
14. McLeod H.O., Coulter A.W. The Stimulation Treatment Pressure Record - an Overlooked Formation Evaluation Tool // Journal of Petroleum Technology. - 1969. Vol. 21. - P. 951-960.
15. Brannon D.H., Netters C.K., Grimmer P.J. Matrix Acidizing Design and Quality-Control Techniques Prove Successful in Main Pass Area Sandstone // Journal of Petroleum Technology. - 1987. - Vol. 39. - P. 931-942.
16. Chavanne C., Perthuis H. A Fluid Selection Expert System for Matrix Treatments, presented at the Conference on Artificial Intelligence in Petroleum Exploration and Production, Houston, Texas, USA. - 1992.
17. Paccaloni G. New Methods Proves Value of Stimulation Planning // Oil & Gas Journal. - 1979. Vol. 77. - P. 155-160.
18. Prouvost L., Economides M.J. Real-Time Evaluation of Matrix Acidizing Treatments // Journal of Petroleum Science and Engineering. - 1987. Vol. 1. - P. 145-154.
19. M. Pontiggia, A. Ortenzi and L. Ruvo. New Integrated Approach for Diagenesis Characterization and Simulation // paper SPE 127236. - 2010.
20. Taha R., Hill A.D., Sepehrnoori K. Stimulation of Sandstone-Matrix Acidizing in Heterogeneous Reservoir // Journal of Petroleum Technology. - 1986. Vol. 38. - P. 753-767.
21. S.A. Chatriwala, Y. Al-Rufaie, H.A. Nasr-El-Din, Y.M. Altameimi and K. Cawiezel. A Case Study of a Successful Matrix Acid Stimulation Treatment In Horizontal Wells Using a New Diversion Surfactant in Saudi Arabia // paper SPE 93536. - 2005.

22. M.A.P. Albuquerque, A.G. Ledergerber, C. Smith and A. Saxon. Use of Novel Acid System Improves Zonal Coverage of Stimulation Treatments in Tengiz Field // paper SPE 98221. - 2006.
23. K.E. Cawiezel and C.S. Devine. Nonpolymer Surfactant Enhances High-Strength Hydrofluoric Acid Treatments // paper SPE 95242. - 2005.
24. Guillaume Dullout and Jean-Michel Mazel, Sylvain Prossaird, Dominique Pujol and John Ogunwole. ERD Campaign for Matrix Acidizing With Coiled Tubing—Nkossa South and Nsoko Fields // paper SPE 13799. - 2009.
25. Ибрагимов Л.Х. и др. Интенсификация добычи нефти. М.: Наука, 2000. С. 55-57.
26. Перельман В.И. Краткий справочник химика. Издание 4-е, стер., М.: Научно-техническое издательство химической литературы, 1955 г., 560 с.
27. Ибрагимов Г.З. и др. Применение химических реагентов для интенсификации добычи нефти: справочник. М.: Недра, 1991.-384с.
28. Физико-химические методы повышения производительности скважин. М., ВНИИОЭНГ, 1974 г. 67с.
29. Пантелеев В.Г., Лозин Е.В., Скороход А.Г. Приросты коэффициента вытеснения нефти из песчаных и карбонатных коллекторов для различных по размеру оторочек пены. Тр. БашНИПИнефть, Уфа, 1990. - С.71-79.
30. Телин А.Г.. Комплексный подход к увеличению эффективности кислотных обработок скважин в карбонатных коллекторах// Нефтяное хозяйство. 2001. - №8. - С. 69-74.
31. Орлов Г.А., Кендис М.Ш, Глущенко В.Н.. Применение обратных эмульсий в нефтедобыче. М.: Недра, 1991.- С.224 .
32. Орлов Г.А., Мусабилов М.Х. Способ кислотной обработки нефтяного пласта/ Патент на изобретение № 2172401. Приоритет от 28.08.2001г.
33. Микаэл Дж. Экономидис, Кеннет Г. Нольте. Воздействие на нефтяные и газовые пласты (2 часть). Пер. с англ. Под ред. А.И. Булатова. Краснодар, 1992 .- С. 84-87.

34. Hubbert M.K., Willis D.G. Mechanics of hydraulic fracturing// Trans. AIME. – 1957. - Vol. 210. - P.153-166.
35. Муслимов Р.Г., Орлов Г.А. Комплекс технологий обработки призабойной и удаленной зон карбонатных пластов// Нефтяное хозяйство. 1995. - №3.- С.47-49.
36. Хисамов Р.С., Орлов Г.А., Мусабилов М.Х. Концепция развития и рационального применения солянокислотных обработок скважин// Нефтяное хозяйство. -2003. - №4. – С.43-46.
37. Комисаров А.И.. Повышение эффективности обработки глубокозалегающих карбонатных коллекторов// Нефтяное хозяйство. 1993. - №8. - С. 24-26.
38. Магадова Л.А. Технология гидроразрыва пласта с использованием отечественных материалов и оборудования//Материалы научно-технической конференции по проблемам применения ГРП в России, 17 декабря 1998 г., ОАО НТК РМНТК «Нефтеотдача». - М., 1999. – С.120
39. Магадова Л.А., Магадов Р. С., Мариненко В.Н., Баженов С.Л. Разработка новых реагентов для гелирования нефти//Сборник тезисов докладов XI конференции. Поверхностно-активные вещества - наука и производство. Конференция посвящается 45-летию создания НПОАО «СинтезПАВ». - Белгород, 2003. - С.58.
40. Магадов Р. С., Магадова Л., Силин М., Гаевой Е. Отечественные химические реагенты для гидроразрыва пласта// Нефть и капитал. 1996. - № 17. - С. 49-50.
41. Каневская Р.Д. Зарубежный и отечественный опыт применения гидроразрыва пласта. М.: ВНИИОЭНГ, 1998. - С.3.
42. Куртис Кроуи., Жак Масмонтейл., Рон Томас. Тенденции в кислотной обработки матрицы// Нефтяное обозрение. 1996г. - С.59-63.
43. Мусабилов М.Х., Орлов Г.А., Муслимов Р.Х., Мусабилов М.Х. Способ гидравлического разрыва карбонатного пласта/ Патент РФ на изобретение № 1838429. Приоритет от 21.02.1992 г.

44. Орлов Г.А., Мусабилов М.Х., Денисов Д.Г. Системное применение технологий кислотной стимуляции скважин и повышения нефтеотдачи пластов в карбонатных коллекторах// Интервал. -2003. - №10. - С.12-16.
45. Мусабилов М.Х. Разработка новых составов рабочих жидкостей и технологий, их применение в процессах стимуляции скважин и повышения нефтеотдачи пластов// Материалы Всероссийской научно-практической конференции. К 75-летию кафедры органической химии и химии нефти. М.,2002. - С.69-73.
46. Правдюк А.Н., Мишкин А.Г., Магадова Л.А. Развитие кислотного гидро-разрыва карбонатных пластов на месторождениях ОАО «Татнефть»// Нефтяное хозяйство.- 2005.- №3. - С.76.
47. Л.А. Магадова, М.А. Силин, В.Б. Губанов,В.Н. Мариненко, В.Р. Магадов (РГУ нефти и газа им. И.М.Губкина), Н.А.Демяненко (РУП ПО «БелНИПИ-нефть»). Солянокислотный разрыв в сочетании с изоляцией водопритоков. Российская техническая нефтегазовая конференция и выставка SPE 2008. SPE–117366.
48. Логинов Б.Г., Малышев Л.Г., Гарифуллин Ш.С. Руководство по кислотным обработкам скважин. - М.: Недра, 1966. - 219 с.
49. McLeod H.O., Coulter A.W. The Stimulation Treatment Pressure Record - an Overlooked Formation Evaluation Tool // Journal of Petroleum Technology. - 1969. Vol. 21. - P. 951-960.
50. Qasem Dashti, Mir Kabir, Raju Vagesna, Feras Al-Ruhaimani and Hai Liu. An Integrated Evaluation of Successful Acid Fracturing Treatment in a Deep Carbonate Reservoir Having High Asphaltene Content in Burgan Field, Kuwait // paper SPE 11347. - 2007.
51. McLeod H.O. Matrix Acidizing // paper SPE 13752, presented at the 59-th SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Dallas, Texas, USA. - 1984.
52. Зайцев Ю.В., Кроль В.С. Кислотная обработка песчаных коллекторов. - М.: Недра, 1972. - 175 с.

53. Davies D. R., Faber R., Nitters G., Ruessink B. H. A Novel Procedure to Increase Well Response to Matrix Acidising Treatments // paper SPE 23621, presented at the 2-nd SPE Latin American Petroleum Engineering Conference, Caracas, Venezuela. - 1992.
54. Nitters G., Hagelaars A.M.P. Careful Planning and Sophisticated Laboratory Support: The Key to Improved Acidisation Results // paper SPE 20967, presented at the 59-th SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Dallas, Texas, USA. - 1990.
55. DaMotta E.P., Plavnik B., Schechter R.S. Optimizing Sandstone Acidizing // SPERE. - 1992. - P. 149-153.
56. McLeod H.O., Coulter A.W. The Use of Alcohol in Gas Well Stimulation // paper SPE 1663, presented at the SPE Eastern Regional Meeting, Columbus, Ohio, USA. - 1966.
57. Wilson M.D., Pittman E.D. Authigenic Clays in Sandstones: Recognition and Influence on Reservoir Properties and Paleoenvironmental Analysis // Journal of Sedimentary Petrology. - 1977. - Vol. 5. - P. 17-21.
58. Walsh M.P., Lake L.W., Schechter, R.S. A Description of Chemical Precipitation Mechanisms and Their Role in Formation Damage During Stimulation by Hydrofluoric Acid // Journal of Petroleum Technology. - 1982. Vol. 34. - P. 2097-2112.
59. Simon D. E., Anderson M. S. Stability of Clay Minerals in Acid // paper SPE 19422. - 1990.
60. Шаров В.Н., Гусев В.И. Оператор по химической обработке скважин: Учебник. - М.: Недра, 1983. - 142 с.
61. F.E. Tuedor, Z. Xiao, M.J. Fuller, D. Fu, G. Salamat, S.N. Davies and B. Lecerf. A Breakthrough Fluid Technology in Stimulation of Sandstone Reservoirs // paper SPE 98314. - 2006.
62. Guin J.A., Schechter R.S., Silberberg I.H. Chemically Induced Changes in Porous Media // Ind. Eng. Chem. Fund. - 1971. - Vol. 10. - P. 50-54.

63. Bryant S.L. An Improved Model of Mud Acid / Sandstone Chemistry // SPE Paper 22855. - 1991.
64. Schechter R.S. Oil Well Stimulation. - New Jersey, 1992. - 284 p.
65. Экономидес М.Д., Хилл А.Д., Экономидес К.Э. Способы добычи нефти: Главы 13-16. Уфа. - 2005. - 143 с.
66. Bergman I. Silica Powders of Respirable sizes IV. The Long-Term Dissolution of Silica Powders in Dilute Hydrofluoric Acid: An Anisotropic Mechanism of Dissolution for the Courser Quartz Powders // J. Appl. Chem. - 1963. Vol. 3. - P. 356-361.
67. Hill A.D., Lindsay D.M., Silberberg I.N., Schechter R.S. Theoretical and Experimental Studies of Sandstone Acidizing // SPE journal. - 1981. Vol. 21. - P. 30-42.
68. Kline W.E., Fogler H.S. Dissolution Kinetics: The Nature of Particle Attack of Layered Silicates in HF // Chem. Eng. Sci. - 1981. - Vol. 36. - P. 871-884.
69. Fogler H.S., Lund K., McCune C.C. Acidization: Part 3. The Kinetics of the Dissolution of Sodium and Potassium Feldspar in HF/HCl Acid Mixtures // Chem. Eng. Sci. - 1975. - Vol. 30. - P. 1325-1332.
70. Williams B.B., Gidley J.L., Schechter R.S. Acidizing Fundamentals, Society of Petroleum Engineers, Richardson, TX. - 1979.
71. Hekim Y., Fogler H.S., McCune C.C. The Radial Movement of Permeability Fronts and Multiple Reaction Zones in Porous Media // SPE Journal. -1982. - Vol. 2. - P. 99-107.
72. Taha R., Hill A.D., Sepehmooori K. Sandstone Acidizing Design with a Generalized Model // SPEPE. - 1989. - P. 49-55.
73. Sevougian S.D., Lake L.W., Schechter R.S. A New Geochemical Stimulator to Design More Effective Sandstone Acidizing Treatments // SPE Paper 24780. - 1992.
74. Lund K., Fogler H.S., McCune C.C. Acidization I: The Dissolution of Dolomite in Hydrochloric Acid // Chem. Eng. Sci. - 1973. - Vol. 28. - P. 691.
75. Lund K., Fogler H.S., McCune C.C., Ault J.W. Acidization II: The Dissolution of Calcite in Hydrochloric Acid // Chem. Eng. Sci. - 1975. - Vol. 30. - P. 825.

76. Bertaux, J. Treatment Fluid Selection for Sandstone Acidizing: Permeability Impairment in Potassic Mineral Sandstones // paper SPE 15884. - 1989. - Vol. 41.
77. DaMotta E.P., Plavnik B., Schechter R.S., Hill A.D. The Relationship between Reservoir Mineralogy and Optimum Sandstone Acid Treatment // SPE Paper 23802. - 1992.
78. Crow C.W. Precipitation of Hydrated Silica From Spent Hydrofluoric Acid: How Much of a Problem is it? // Journal of Petroleum Technology. - 1986. - Vol. 38. P. 1234-1240.
79. Labrid J.C. Stimulation Chimique: Etude Theorique et Experimentale des Equilibres Chimiques Decrivant l'Attaque Fluorhydrique d'un Gres Argileux, Revue d'Institut Français du Pétrole. - 1971. - Vol. 26. - №. 10. - P. 855-876.
80. Shaughnessy C.M., Kunze, K.R. Understanding Sandstone Acidizing Leads to Improved Field Practices // Journal of Petroleum Technology. - 1981. - Vol. 7. - P. 1196-1202.
81. DaMotta E.P. Matrix Acidizing of Horizontal Wells: Ph.D. dissertation. University of Texas at Austin. 1993.
82. Paccaloni G., Tambini M., Galoppini M. Key Factors for Enhanced Results of Matrix Stimulation Treatments // SPE Paper 17154. - 1988.
83. Paccaloni G., Tambini M. Advances in Matrix Stimulation Technology // SPE Paper 20623. - 1990.
84. Fogler H.S., Lund K., McCune C.C. Predicting of Flow and Reaction of HCl/HF Mixtures in Porous Sandstone Cores // SPE journal. - 1976. - Vol. 10. - P. 248-260.
85. Gdanski R. D., Shuchart C. E. Advanced Sandstone-Acidizing Design with Improved Radial Models // paper SPE 52397. - 1998.
86. Yin-Chong Yong, Karim Saaikh, Joao Queiros, Yan Song, Surasak Srisa-ard, Keng Seng Chan and Mathew Samuel. Sandstone Matrix Stimulation Can Improve Brownfield Oil Production When the Chemistry and Procedures Are Correct // paper SPE 106321. - 2007.

87. N. Mikhailov, M. Chirkov. Formation Damage Kinetics and its Effect on Oil Reservoir Productivity // paper SPE 128403. - 2010.
88. Gidley J.L. Stimulation of Sandstone Formations with the Acid-Mutual Solvent Method // Journal of Petroleum Technology. - 1971. - Vol. 5. - P. 551-558.
89. Murtaza Ziauddin, Matthew Gillard, Bruno Lecerf, Wayne Frenier, Iain Archibald, Duncan Healey. Method for Characterizing Secondary and Tertiary Reactions Using Short Reservoir Cores // paper SPE 86520. - 2005.
90. Hill A.D., Sepehmooi K., Wu P.Y. Design of the HCl Preflush in Sandstone Acidizing // SPE Paper 21720. - 1991.
91. Gdanski R.D., Peavy M.A. Well Return Analysis Causes Re-evaluation of HCl Theories // SPE Paper 14825. - 1986.
92. Hong K.C., Millhone R.S. Injection Profile Effects Caused by Gravity Segregation in the Wellbore // Journal of Petroleum Technology. - 1977. - Vol. 12. - P. 1657-1663.
93. Абдулин Ф.С. Повышение производительности скважин. М.: Недра, 1975. - 262 с.
94. Улиг Г.Г., Ревы Р.У. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику: Пер. с англ. / ред. А. М. Сухотина. - Л.: Химия, 1989. - 456 с.
95. Саакьян Л.С., Ефремов А.П. Защита нефтегазопромыслового оборудования от коррозии. - М.: Недра, 1982. - 228 с.
96. Шлугер М.А., Ажогин Ф.Ф., Ефимов Е.А. Коррозия и защита металлов. - М.: Metallurgy, 1981. - 215 с.
97. A. Rostami, H.A. Nasr-El-Din. Review and Evaluation of Corrosion Inhibitors Used in Well Stimulation // paper SPE 121726. - 2010.
98. Толстых Л.И. Физико-химические основы применения химических реагентов в нефтегазодобыче для защиты от коррозии, АСПО и солевых отложений. - М.: ГАНГ, 1996. - 46 с.
99. Gene H. Zaid, Donald W. Sanders. Binary Corrosion Inhibitors Offer Improved Corrosion Control // paper SPE 83481. - 2005.

100. Ali A. Al-Taq, Shaikh A. Ali, Hisham A. Nasr-El-Din. Inhibition Performance of a New Series of Mono-/Diamine-Based Corrosion Inhibitors for HCl Solutions // paper SPE 114087. - 2009.
101. Crowe C.W., Minor S.S. Effect of Acid Corrosion Inhibitors on Matrix Stimulation Results // Journal of Petroleum Technology. - 1985.
102. Frank Dietsche, Manfred Essig, Ralf Friedrich, Michael Kutschera, Wolfgang Schrepp, Helmut Witteler, Michael J. Anchor, Klaus Friedrich. Organic Corrosion Inhibitors for Interim Corrosion Protection // paper SPE 07358. - 2007.
103. H.A. Craddock, S. Caird, H. Wilkinson, M. Guzmann. A New Class of «Green» Corrosion Inhibitors: Development and Application // paper SPE 104241. - 2007.
104. Противокоррозионная защита трубопроводов и резервуаров: Учебник / Е.И. Дизенко, В.Ф. Новоселов, П.И. Тугунов, В.А. Юфин. - М.: Недра, 1978. - 199 с.
105. Juanita M. Cassidy, Robert I. McNeil, Chad E. Kiser. Understanding Formic Acid Decomposition as a Corrosion Inhibitor Intensifier in Strong Acid Environments // paper SPE 106185. - 2007.
106. McDougall L.A. Corrosion Inhibitors for High Temperature Applications // Mater. Protection. - 1969. - Vol. 8. - P. 31-32.
107. Ларионова В.М. Ингибиторы кислотной коррозии сталей на основе фурфурола / автореф. дис. канд. хим. наук. М., 1994. - 24 с.
108. Smith C.F., Dollahide F.E., Byth N.J. Acid Corrosion Inhibitors - Are We Getting What We Need? // Journal of Petroleum Technology. - 1978. - Vol. 5. - P. 737-747.
109. J. Caleb Clark, Thanh D. Bui, George D. Harris, Karen M. Cloke. Differentiation Of Corrosion Inhibitors For The Prevention Of Localized Corrosion // paper SPE 07629. - 2007.
110. Smith C.F., Crowe C.W., Nolan T.J. Secondary Deposition of Iron Compounds Following Acidizing Treatments // Journal of Petroleum Technology. - 1969. - Vol. 7. - P. 1121-1129.

111. К. Ланге. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение. СПб.: Профессия, 2004. – 240 с.
112. K. Zeidani, M. Polikar, H. Huang, J. Boyd. Heavy Oil-in-Water Emulsion as a Novel Sealant in the Near Well Bore Region // paper SPE 2007-183. - 2007.
113. Виноградов В.М., Винокуров В.А. Образование, свойства и методы разрушения нефтяных эмульсий. - М.: ГРУНГ, 1996. - 32 с.
114. Paktinat J. Reduced Adsorption and Emulsion Tendencies in Sandstone Formation Through the Use of Ethoxylates // paper SPE 21011, presented at the SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Anaheim, California, USA. - 1991.
115. Ибрагимов Г.З., Фазлутдинов К.С., Хисамутдинов Н.И. Применение химических реагентов для интенсификации добычи нефти: Справочник. - М.: Недра, 1991. - 312 с.
116. Kenneth M. Barker, Michael E. Newberry. Inhibition and Removal of Low-pH-Fluid-Induced Asphaltic Sludge Fouling of Formations in Oil and Gas Wells // paper SPE 102738. - 2007.
117. Lund K., Fogler H.S. Acidization V: The Prediction of the Movement of Acid and Permeability Fronts in Sandstone // Chem. Eng. Sci. - 1976. - Vol. 31. - P. 381-392.
118. Houchin L.R., Dunlap D.D., Arnold B.D., Domke K.M. The Occurrence and Control of Acid-Induced Asphaltene Sludge // paper SPE 19410, presented at the SPE Formation Damage Control Symposium, Lafayette, Louisiana, USA. - 1990.
119. Rosen M.J. Surfactants and Interfacial Phenomena, second edition, John Wiley and Sons. - 1989. - 207 p.
120. Myeong Noh and Abbas Firoozabadi. Wettability Alteration in Gas-Condensate Reservoirs to Mitigate Well Deliverability Loss by Water Blocking // paper SPE 98375. - 2008.
121. W. Zhou, M. Dong, Q. Liu, H. Xiao. Experimental Investigation of Surfactant Adsorption on Sand and Oil-Water Interface in Heavy Oil/Water/Sand Systems // paper SPE 2005-192. - 2005.

122. D. B. Bennion, F. B. Thomas, B. Schulmeister, U. G. Romanova. Water and Oil Base Fluid Retention in Low Permeability Porous Media - an Update // paper SPE 2006-136. - 2006.
123. Оудиан Д. Основы химии полимеров. Пер. с англ. - М.: Мир, 1974.-614 с.
124. Sandra L. Berry, Joel L. Boles, Harold D. Brannon and Brian B. Beall. Performance Evaluation of Ionic Liquids as a Clay Stabilizer and Shale Inhibitor // paper SPE 112540. - 2008.
125. Патент: № 4,693,639 США. Clay stabilizing agent preparation and use. Hollenbeak, Keith H., Brown J., Paul S. - 1987.
126. Патент: № 5,152,906 США. Clay stabilizing composition for oil and gas well treatment. - 1992.
127. M. H. Alkhalidi, H. A. Nasr-El-Din, H. K. Sarma. Application of Citric Acid in Acid Stimulation Treatments // paper SPE 2009-015. - 2009.
128. Shuchart C.E., Ali S.A. Identification of Aluminum Scale with the Aid of Synthetically Produced Basic Aluminum Fluoride Complexes // paper SPE 23812, presented at the SPE International Symposium on Formation Damage Control, Lafayette, Louisiana, USA. - 1992.
129. R. Gupta, K. Mohan, K.K. Mohanty. Surfactant Screening for Wettability Alteration in Oil-Wet Fractured Carbonates // paper SPE 124822. - 2009.
130. Ибрагимов Г.З., Хисамутдинов Н.И. Справочное пособие по применению химических реагентов в добыче нефти: Справочник. - М.: Недра, 1991. - 384 с.
131. Амиян В.А., Уголев В.С. Физико-химические методы повышения производительности скважин. – М.: Недра, 1970. – 278 с.
132. King G.E., Lee R.M. Adsorption and Chlorination of Mutual Solvents Used in Acidizing // paper SPE 14432, SPE Production Engineering. - 1988. P. 205-209.
133. W. Abdel Fatah, SPE, Sapesco, and H.A. Nasr-El-Din, SPE, Texas A&M University. Acid Emulsified in Xylene: A Cost-Effective Treatment to Remove Asphaltene Deposition and Enhance Well Productivity // paper SPE 117251. - 2008.

134. Мазепа Б.А. Защита нефтепромыслового оборудования от парафиновых отложений. - М.: Недра, 1972. - 119 с.
135. Ely J.W. Stimulation engineering manual book. - Tulsa: Pennwell, 1985. - 357 p.
136. Jagannathan Mahadevan, SPE, and Mukul M. Sharma, SPE, U. of Texas at Austin. Factors Affecting Cleanup of Water Blocks: A Laboratory Investigation // paper SPE 84216. - 2005.
137. Keeney B.R., Frost J.G. Guidelines Regarding the Use of Alcohols in Acidic Stimulation Fluids // Journal of Petroleum Technology. - 1975. Vol. 5. - P. 552-554.
138. М.А. Силин, Л.А. Магадова, Л.Ф. Давлетшина, О.Ю. Ефанова. Технология стимуляции терригенных коллекторов добывающих скважин ПАВ-кислотным составом по межтрубному пространству.// Материалы VI Всероссийской научно-практической конференции «Нефтепромысловая химия», 23-24 июня 2010 г. - С.40-44.
139. М.А.Силин, Л.А.Магадова, Д.Ю.Елисеев, М.Д.Пахомов, А.В.Заворотный. Вопросы, возникающие при обработках добывающих и нагнетательных скважин кислотными композициями семейства Химеко ТК, а также растворами кислот и солей с добавкой реагента Нефтенол К.// Нефтяное хозяйство. - 2008. - №9. - С.44-46.
140. Магадова Л.А., Силин М.А., Тропин Э.Ю., Джабраилов А.В., Магадов Р.С., Мариненко В.Н., Губанов В.Б., Зайцев К.И. Кислотная композиция «Химеко ТК-2» для низкопроницаемых терригенных коллекторов. // Нефтяное хозяйство. - 2003.-№5.- С.80-81.
141. М.А.Силин, Л.А.Магадова, В.Н.Мариненко, М.Д.Пахомов, Л.Ф.Давлетшина, О.Ю.Ефанова, А.Г. Мишкин. Проблемы, возникающие при кислотных обработках добывающих и нагнетательных скважин. Технологические жидкости для решения этих проблем. // Нефтепромысловое дело. - 2009. - №2. - С.26-30.

142. Давлетшина Л.Ф., Магадова Л.А., Силин М.А., Ефанова О.Ю., Исмагилов Ф.З., Ахметшин Р.М. Кислотная обработка нагнетательных скважин. Старые проблемы-новые решения. //Территория НЕФТЕГАЗ. - 2009. - №3.
143. Магадова Л.А., Силин М.А., Давлетшина Л.Ф., Ефанова О.Ю., Исмагилов Ф.З., Ахметшин Р.М. Колтюбинговые технологии для обработки призабойной зоны пласта нагнетательных скважин.// Время колтюбинга. - 2009. - №5-6 (030). - С. 56-60.
144. Магадов Р.С., Силин М.А., Гаевой Е.Г., Магадова Л.А., Пахомов М.Д., Давлетшина Л.Ф., Мишкин А.Г. Совершенствование кислотных обработок скважин путем добавки многофункционального поверхностно-активного вещества – Нефтенола К.// Нефть, газ и бизнес. - 2007. - №1-2. - С.93-97.
145. Л.А. Магадова, М.А.Силин, В.Р. Магадов, Д.Н. Малкин, В.С. Дьяченко, В.В.Пономарева. Исследование углеводородных гелей на основе железных солей органических ортофосфорных эфиров, применяемых в технологии направленной кислотной обработки карбонатного пласта. // Территория нефтегаз. – 2011. - №9. - С.14-15.
146. Л.А. Магадова, д.т.н., Е.Г. Гаевой, к.т.н., М.Д. Пахомов, В.Б. Губанов, к.т.н., М.М. Мухин, М.В. Трофимова, к.х.н., Н.С. Маркова. Интенсифицирующий кислотный состав для обработки низкопроницаемых карбонатных коллекторов и терригенных коллекторов с высокой карбонатностью.// Нефтяное хозяйство. – 2010. - №6. - С. 80-82.
147. М.А. Силин, Л.А. Магадова, В.А. Цыганков, М.М. Мухин. Кислотная композиция для увеличения продуктивности скважин низкопроницаемых терригенных коллекторов с высоким содержанием карбонатов.// Технологии нефти и газа. – 2010. - №1(66)/ - С. 41-45.
148. М.А. Силин, Л.А. Магадова, В.А. Цыганков. Сухокислотная композиция для интенсификации нефтедобычи из низкопроницаемых терригенных коллекторов с высоким содержанием карбонатов. // Территория нефтегаз. – 2011. - №2. - С.18-20.

149. Цыганков В.А. Разработка кислотных составов для низкопроницаемых терригенных коллекторов с повышенным содержанием карбонатов / автореф. дисс. канд. техн. наук. М., 2011.- 25 с.
150. Усачев П.М., Карташев Н.А., Казакова А.В. и др. Методическое руководство по освоению и повышению производительности скважин в карбонатных коллекторах. РД-39-1-442-80. - М.: ВНИИ, 1980.
151. В.Д. Городнов Буровые растворы: учебник для техникумов. – М.: Недра, 1985. – 206 с.
152. TNK-BP Acid QAQC Standarts – Version 1.0, November 2006, 27 p.