

|  |
| --- |
| **ПРИЛОЖЕНИЕ 2**  **К ТИПОВЫМ ТРЕБОВАНИЯМ КОМПАНИИ**  **«ПРИМЕНЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЙ ХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ПРИЗАБОЙНОЙ ЗОНЫ СКВАЖИН»** |

**МЕТОДИКИ** **ИСПЫТАНИЙ ХИМИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ**

**№ П1-01.03 ТТР-0103**

**ВЕРСИЯ 1**

**МОСКВА**

**2****024**

# СОДЕРЖАНИЕ

[СОДЕРЖАНИЕ 2](#_Toc158123278)

[1. ПОДБОР И МОДИФИКАЦИЯ КИСЛОТНЫХ СОСТАВОВ В СПЕЦИАЛИЗИРОВАННОЙ ЛАБОРАТОРИИ 3](#_Toc158123279)

[1.1. ОБЩАЯ ИНФОРМАЦИЯ 3](#_Toc158123280)

[1.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЧЕСТВА КИСЛОТ И КИСЛОТНЫХ СОСТАВОВ 3](#_Toc158123281)

[1.2.1. ВНЕШНИЙ ВИД 3](#_Toc158123282)

[1.2.2. СОЛЯНАЯ КИСЛОТА 3](#_Toc158123283)

[1.2.3. ГЛИНОКИСЛОТА 18](#_Toc158123294)

[1.2.4. ПРОЦЕДУРА ПРОВЕДЕНИЯ ТЕСТИРОВАНИЯ КОРРОЗИОННОЙ АГРЕССИВНОСТИ КИСЛОТЫ 20](#_Toc158123298)

[1.2.5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КИСЛОТ ВХОДЯЩИХ В ГЛИНОКИСЛОТНЫЙ СОСТАВ 22](#_Toc158123299)

[1.3. КОРРОЗИОННАЯ АГРЕССИВНОСТЬ СМЕСИ ОТРАБОТАННОЙ КИСЛОТЫ И МОДЕЛИ ПОПУТНО-ДОБЫВАЕМОЙ ВОДЫ БЕЗ ДОБАВКИ БАЗОВОГО (ДЛЯ ТРУБОПРОВОДОВ) ИНГИБИТОРА КОРРОЗИИ 25](#_Toc158123307)

[1.4. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ 25](#_Toc158123308)

[1.5. ВЛИЯНИЕ РАБОЧЕГО И ОТРАБОТАННОГО НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ БАЗОВОГО ДЕЭМУЛЬГАТОРА В УСЛОВИЯХ УСТАНОВКИ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО СБРОСА ВОДЫ ИЛИ УСТАНОВКИ ПОДГОТОВКИ НЕФТИ 25](#_Toc158123309)

[1.6. ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОГО СОСТАВА НА ОБРАЗОВАНИЕ ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА УСТАНОВКУ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО СБРОСА ВОДЫ И ПОДГОТОВКИ НЕФТИ 26](#_Toc158123310)

[1.7. РАСТВОРИМОСТЬ ГОРНОЙ ПОРОДЫ ПРИ ПЛАСТОВОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ 26](#_Toc158123311)

[1.8. ОТНОСИТЕЛЬНАЯ СКОРОСТЬ РАСТВОРЕНИЯ КАРБОНАТНОЙ ПОРОДЫ 27](#_Toc158123312)

[1.9. СКОРОСТЬ РАСТВОРЕНИЯ ГЛИНИСТЫХ КОМПОНЕНТОВ В ГЛИНОКИСЛОТЕ ПРИ ПЛАСТОВОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ 28](#_Toc158123313)

[1.10. РАСТВОРИМОСТЬ КВАРЦЕВОГО ПЕСКА 29](#_Toc158123314)

[1.11. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ФАЗОВОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ КЕРНА 30](#_Toc158123315)

[1.12. ОБЪЕМНОЕ РАСШИРЕНИЕ КЕРНА ПРИ КОНТАКТЕ С НЕЙТРАЛИЗОВАННЫМ КИСЛОТНЫМ СОСТАВОМ ПРИ ПЛАСТОВОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ 33](#_Toc158123316)

1. ПОДБОР И МОДИФИКАЦИЯ КИСЛОТНЫХ СОСТАВОВ В СПЕЦИАЛИЗИРОВАННОЙ ЛАБОРАТОРИИ

### ОБЩАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Полный контроль качества исходной кислоты, содержание в ней примесей других веществ достаточно сложен и может проводиться только в лабораторных условиях   
завода-изготовителя или специализированной лаборатории.

При проведении подбора кислотных составов и модификаторов для ОПЗ конкретных объектов показатели качества реагентов необходимо проводить по методикам анализа, приведенным в технических условиях на продукт.

Если для ЛИ используется кислота по ТУ или ГОСТ, то дозировки реагентов-модификаторов в базовой рецептуре кислоты, указанные в Инструкции по приготовлению и применению производителя, корректируются в ходе ЛИ для модификации кислоты с целью применения для ОПЗ. Также в данном случае ОГ указывает марку кислоты, ТУ или ГОСТ, производителя (для кислоты, изготовленной по ТУ).

При смене поставщика товарной формы ингибированной соляной кислоты или природы ингибитора кислотной коррозии в ней, ОГ до начала ЛИ должно уведомить Исполнителя работ по ОПЗ о замене кислоты для ЛИ.

Для обработки скважин должна использоваться синтетическая соляная кислота.

Изменение дозировки реагентов-модификаторов рекомендуется проводить с шагом не более 25 % от начальной, рекомендованной производителем.

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЧЕСТВА КИСЛОТ И КИСЛОТНЫХ СОСТАВОВ

Ниже приведены унифицированные методики определения некоторых показателей качества кислот и кислотных составов.

#### *****ВНЕШНИЙ ВИД*****

Кислоту помещают в мерный цилиндр 1(2)-100-2 по Межгосударственному стандарту ГОСТ 1770-74 (ИСО 1042-83, ИСО 4788-80) «Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия» из бесцветного стекла и определяют внешний вид визуально в проходящем белом свете.

Кислота не должна содержать взвешенных веществ, мути, иметь признаки расслоения.

Допускается окрашивание ингибированной или модифицированной кислоты и появление мути в соответствии с техническими условиями производителя.

#### *СОЛЯНАЯ КИСЛОТА*

Соляная кислота (хлористоводородная) (молекулярная масса 36,5 у.е.)представляет собой раствор хлористого водорода (HCl) в воде и является бесцветной «дымящей» на воздухе, сильно едкой жидкостью. Техническая соляная кислота имеет желтоватый цвет из-за примесей растворенного железа, свободного хлора и др.

Растворяет в пласте карбонаты. В основном используется для обработки известняковых и доломитных пластов. Соляная кислота также может быть использована для удаления солеотложений в песчаниках или удаления остаточного CaCO3  из бурового раствора в породе.

Ингибированную соляную кислоту получают добавкой ингибитора кислотной коррозии, массовая доля которых в кислоте должна находиться в пределах 0,3-1,2 %. Марка и концентрация ингибитора согласовывается с потребителем.

Кислота соляная синтетическая техническая по Межгосударственному стандарту ГОСТ 857-95 «Кислота соляная синтетическая техническая. Технические условия» содержит до 0,3 % сульфатов в пересчете на SO42-. Большое содержание сульфатов приводит к образованию недопустимого количества гипса или безводного сульфата кальция, которые образуются при взаимодействии сульфат-ионов с карбонатом кальция.

Срок хранения ингибированной соляной кислоты в железной таре не более одного месяца с даты ее изготовления. После чего требуется дополнительное введение ингибитора.

##### *ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА*

Метод определения основан на реакции нейтрализации ионов водорода гидроокисью натрия:

В качестве индикатора применяют метиловый оранжевый.

**Аппаратура, реактивы, растворы**:

* бюретка 1 1-2-25-0,1 по Межгосударственному стандарту ГОСТ 1770-74 (ИСО 1042-83, ИСО 4788-80) «Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия»;
* колба Кн- 1(2)- 100(250)-1-14/23 (29/32) по Межгосударственному стандарту ГОСТ 25336-82 «Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры»;
* колба 2-25-2, по Межгосударственному стандарту ГОСТ 1770-74 (ИСО 1042-83, ИСО 4788-80) «Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия»;
* пипетка 1-2-20 по Государственному стандарту ГОСТ 29169-91 (ИСО 648-77) «Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой»;
* цилиндр мерный 1(2)-25-2 по Межгосударственному стандарту ГОСТ 1770-74 (ИСО 1042-83, ИСО 4788-80) «Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия»;
* весы лабораторные 3 класса точности с пределом взвешивания 500 г;
* натрия гидроокись по Межгосударственному стандарту ГОСТ 4328-77 «Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия», х.ч., раствор концентрации С(NaOН) = 0,1 моль/дм3, готовят по Межгосударственному стандарту ГОСТ 25794.1-83 «Реактивы. Методы приготовления титрованных растворов для кислотно-основного титрования» или используют фиксанальный раствор;
* метиловый оранжевый (индикатор), раствор с массовой долей 0,1%; водный раствор готовят по Межгосударственному стандарту ГОСТ 4919.1-2016 «Реактивы и особо чистые вещества. Метолы приготовления растворов индикаторов»;
* вода дистиллированная, не содержащая углекислоты, готовят по Межгосударственному стандарту ГОСТ 4517-2016 «Реактивы. Методы приготовления вспомогательных реактивов и растворов, применяемых при анализе».

**Проведение анализа на содержание хлористого водорода.** В колбу с притертой пробкой вместимостью 100 см3 предварительно взвешенную и содержащую 20 см3 воды, наливают цилиндром 5 см3 анализируемой кислоты и снова взвешивают (результат взвешивания записывают с точностью до четвертого десятичного знака). Раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 250 см3, многократно ополаскивают дистиллированной водой, сливая в мерную колбу, доводят объем водой до метки и перемешивают (**раствор А**). Пипеткой отбирают 20 см3 полученного раствора кислоты в коническую колбу вместимостью 250 см3, добавляют цилиндром 25 см3 воды, 2-3 капли метилового оранжевого индикатора и титруют раствором гидроокиси натрия до перехода красной окраски в желтую.

**Обработка результатов.**

Массовую долю хлористого водорода X(HCl), %, вычисляют по формуле (1):

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Х(HCl) = | V1×0,003646×250×100 | (1), |
| (m1 – m)×V |

где:

V1– объем раствора гидроокиси натрия концентрации точно С(NaOH) = 0,1 моль/дм3, пошедший на титрование с метиловым оранжевым, см3;

V – объем раствора анализируемой кислоты, взятый для выполнения анализа, см3;

m – масса колбы с водой, г;

m1 – масса колбы с водой и анализируемой кислотой, г;

0,003646 – масса хлористого водорода, соответствующая 1 см3 раствора гидроокиси натрия.концентрации точно С(NaOH) = 0,1 моль/дм3, г.

За результат анализа принимают среднеарифметическое результатов двух параллельных измерений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 0,3 % при удовлетворительной вероятности Р = 0,95.

Относительная суммарная погрешность определения ± 2 % при доверительной вероятности Р= 0,95.

##### *ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЖЕЛЕЗА*

Метод определения основан на образовании окрашенного комплекса железа (III) с сульфосалициловой кислотой.

**Аппаратура, реактивы, растворы**:

* колба 2-50-2 по Межгосударственному стандарту ГОСТ 1770-74 (ИСО 1042-83, ИСО 4788-80) «Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия»;
* пипетка 2-1 (1, 2, 5) по Государственному стандарту ГОСТ 29169-91 (ИСО 648-77) «Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой»;
* цилиндр мерный 1(2)-25-2 по Межгосударственному стандарту ГОСТ 1770-74 (ИСО 1042-83, ИСО 4788-80) «Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия»;
* тигель по Государственному стандарту ГОСТ 9147-80\* «Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия»;
* тигель ТКПН-2 по Межгосударственному стандарту ГОСТ 19908-90 «Тигли, чаши, стаканы, колбы, воронки, пробирки и наконечники из прозрачного кварцевого стекла. Общие технические условия»;
* кислота соляная «хч» по Государственному стандарту ГОСТ 3118-77\* (СТ СЭВ 4276-83) «Реактивы. Кислота соляная. Технические условия», раствор разбавленный водой 1:1;
* кислота азотная по Государственному стандарту ГОСТ 4461-77 (СТ СЭВ 3855-82) «Реактивы. Кислота азотная. Технические условия», «хч»;
* кислота сульфосалициловая, Государственный стандарт ГОСТ 4478«Реактивы. Кислота сульфосалициловая 2-водная. Технические условия, раствор с массовой долей 10%;
* стандартный раствор ионов железа (Fe3+)с массовой концентрацией 1 мг/см3 по Межгосударственному стандарту ГОСТ 4212-2016 «Реактивы. Методы приготовления растворов для колориметрического и нефелометрического анализа», для анализа используют свежеприготовленный раствор с массовой концентрацией 0,01 мг/см3 методом разбавления;
* вода дистиллированная, не содержащая углекислоты, готовят по Межгосударственному стандарту ГОСТ 4517-2016 «Реактивы. Методы приготовления вспомогательных реактивов и растворов, применяемых при анализе»;
* аммиак водный по Межгосударственному стандарту ГОСТ 3760-79 «Реактивы. Аммиак водный. Технические условия».

**Построение градуировочного графика**. В 5 мерных колб вместимостью 50 см3 вносят   
20-30 см3 дистиллированной воды, пипеткой приливают по 1 см3 раствора соляной кислоты и приливают 2,0, 4,0, 8,0, 12,0 см3 раствора ионов железа с массовой концентрацией 0,01  мг/см3, что соответствует 0,02, 0,04, 0,08, 0,12 мг железа, прибавляют по 2 см3 раствора сульфосалициловой кислоты и 5 см3 раствора аммиака. После прибавления каждого реактива растворы перемешивают. Объемы растворов доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Одновременно готовят контрольный раствор, содержащий все вышеперечисленные реагенты, за исключением железа.

Оптическую плотность градуировочных растворов измеряют через 10 минут на фотоколориметре в кюветах с толщиной поглощающего слоя 50 мм при длине волны 400÷440 нм. Раствор сравнения – контрольный раствор.

По полученным данным строят градуировочный график «оптическая плотность – масса железа, мг».

**Проведение анализа на содержание железа**. Отбирают пипеткой 25 см3 раствора А (по п. 1.2.2.1) помещают в кварцевый или фарфоровый тигель, добавляют 10 капель азотной кислоты и выпаривают на песчаной бане досуха. Тигель с остатком прокаливают в муфельной печи при температуре 550÷600 оС в течение 30-40 минут.

После охлаждения в тигель прибавляют 2,5 см3 концентрированной соляной кислоты и нагревают до полного растворения осадка. Полученный раствор охлаждают, количественно переносят в мерную колбу на 50 см3, приливают 2 см3 сульфосалициловой кислоты, перемешивают, прибавляют 5 см3 раствора аммиака, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и снова перемешивают.

Через 10 минут измеряют оптическую плотность анализируемого раствора по отношению к контрольному (см. «Построение градуировочного графика»).

**Обработка результатов анализа**. Массовую долю железа (в % масс.) находят по формуле (2):

|  |  |
| --- | --- |
|  | (2) |

где:

а – масса железа, найденная по градуировочному графику, мг;

m – масса кислоты, взвешенной по п. 1.2.2.1 при приготовлении раствора А.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, допустимое расхождение между которыми не превышает 0,001% (при Р=0,95).

##### *ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ТОВАРНОЙ ФОРМЫ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ*

**Аппаратура, реактивы, растворы**:

* цилиндр мерный 1-250-2 по Межгосударственному стандарту ГОСТ 1770-74 (ИСО 1042-83, ИСО 4788-80) «Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия»;
* термостат водяной;
* термометр со шкалой, включающей 20 оС;
* вода дистиллированная по Национальному стандарту ГОСТ Р 58144-2018 «Вода дистиллированная. Технические условия».

Плотность раствора соляной кислоты, имеющую концентрацию в диапазоне 7÷36% (масс.) можно оценить по уравнению регрессии (3):

|  |  |
| --- | --- |
| П = 0,0051576×С+0,99721 , | (3) |

где:

П – плотность раствора соляной кислоты, г/см3;

С – концентрация раствора соляной кислоты, % (масс.).

**Определение плотности кислоты ареометром** при температуре 20 оС проводится по Межгосударственному стандарту ГОСТ 18995.1-73 «Продукты химические жидкие. Методы определения плотности».

**Обработка результатов определения**. Плотность кислоты определяют по шкале ареометра.

##### *ТЕСТЫ НА СТАБИЛЬНОСТЬ КИСЛОТЫ И СТАБИЛИЗАЦИЮ ЖЕЛЕЗА В СОЛЯНОКИСЛОТНОМ РАСТВОРЕ*

Подготовить следующее оборудование и материалы:

* + стеклянные колбы (бутылочки) объёмом на 150, 250, 1000 мл с закручивающимися пробками;
  + цилиндр 1(2)-50(100)-2 по Межгосударственному стандарту ГОСТ 1770-74 (ИСО 1042-83, ИСО 4788-80) «Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия»;
  + пипетка 2-1-5(20) по Государственному стандарту ГОСТ 29169-91 (ИСО 648-77) «Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой»;
  + для нейтрализации кислоты подготовить карбонат кальция - крошку лабораторного(свободного от примесей, которые могут влиять на скорость реакции с кислотой) мрамора или микрокальцита;
  + термометры с пределом измерения 100 оС;
  + шприцы объемом 1, 2 и 5 мл;
  + сита 100 меш (0,149 мм);
  + материалы и другое лабораторное оборудование, необходимое для выполнения тестов;
  + термостат;
  + кислотный состав;
  + водный раствор FeCl3 с концентрацией 100 или 125 г/л.

Точность замеров объемов в бутылочках – 0,1 мл.

* + - * 1. *ТЕСТИРОВАНИЕ ИСХОДНОГО КИСЛОТНОГО СОСТАВА*

Перед началом теста стеклянные бутылочки на 150–250 мл нумеруем: 1, 2 и 3.

Определяется следующий порядок тестирования:

* + налить циллиндром по 50 мл смешанного кислотного раствора в каждую из трех бутылочек;
  + бутылочка 1 – поставить ее на 30 минут в термостат, для предварительного нагрева до температуры, соответствующей температуре забоя скважины. Эта проба для определения стабильности кислотного состава при пластовой температуре;
  + бутылочка 2 – во вторую бутылочку, содержащую 50 мл кислотного раствора, добавляем трехвалентное железо в количестве, определенном согласно Таблице 1 или 2. Например, для тестирования кислотного состава «X», согласно его паспорту, стабилизирующего 5000 ppm (5 г/л) железа, потребуется железа 5 промилле. Для этого надо к 50 мл тестируемого кислотного раствора добавить пипеткой 2,0 мл раствора хлорного железа концентрацией 125 000 ppm (или 2,5 мл концентрацией 100 000 ppm). Тщательно перемешиваем содержимое и помещаем бутылочку в термостат при температуре, соответствующей температуре забоя скважины, на 30 минут. Сначала, при добавлении раствора железа в раствор кислоты, раствор становится желтым или оранжевым. Встряхнуть пробу, и раствор снова может стать прозрачным, так как окисное железо (**Fe3+**) может превратиться в закисное железо (**Fe2+**) за счет возможного присутствия восстановителей или железо может стабилизироваться в виде хорошо растворимых хелатных комплексов.

*Примечание. Не все кислотные растворы предназначены для снижения концентрации железа (например, растворы, предназначенные для газовых скважин или растворы, предназначенные для удаления шлама из нефти), цвет таких растворов останется желтым или оранжевым.*

**Таблица 1**

**Количество раствора железа, которое необходимо добавить в 50 мл кислоты в стеклянную бутылочку**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Кол-во раствора железа  100.000 промиль, которое  необходимо добавить, мл | Кол-во раствора железа  125.000 промиль, которое  необходимо добавить (мл) | Результирующая концентрация  железа (ppm) |
| 0,5 | 0,4 | 1000 |
| 1,0 | 0,8 | 2000 |
| 1,5 | 1,2 | 3000 |
| 2,0 | 1,6 | 4000 |
| 2,5 | 2,0 | 5000 |

**Таблица 2**

**Масса железа хлорного железа, необходимая для проведения тестирования на совместимость**

| **КОНЦЕНТРАЦИЯ HCL** | **МАССА FECL3⸳6H2O (5000 PPM) ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ОБЪЁМОВ КС:** | | | | **МАССА FECL3⸳6H2O (2000 PPM) ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ОБЪЁМОВ КС:** | | | |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **50 мл** | **100 мл** | **150 мл** | **200 мл** | **50 мл** | **100 мл** | **150 мл** | **200 мл** |
| **%** | г. | г. | г. | г. | г. | г. | г. | г. |
| **5** | 1,27 | 2,54 | 3,81 | 5,08 | 0,51 | 1,02 | 1,53 | 2,04 |
| **6** | 1,27 | 2,54 | 3,81 | 5,08 | 0,51 | 1,02 | 1,53 | 2,04 |
| **7** | 1,28 | 2,56 | 3,84 | 5,12 | 0,51 | 1,02 | 1,53 | 2,04 |
| **8** | 1,29 | 2,58 | 3,87 | 5,16 | 0,51 | 1,02 | 1,53 | 2,04 |
| **9** | 1,29 | 2,58 | 3,87 | 5,16 | 0,52 | 1,04 | 1,56 | 2,08 |
| **10** | 1,30 | 2,60 | 3,90 | 5,20 | 0,52 | 1,04 | 1,56 | 2,08 |
| **11** | 1,30 | 2,60 | 3,90 | 5,20 | 0,52 | 1,04 | 1,56 | 2,08 |
| **12** | 1,31 | 2,62 | 3,93 | 5,24 | 0,52 | 1,04 | 1,56 | 2,08 |
| **13** | 1,32 | 2,64 | 3,96 | 5,28 | 0,53 | 1,06 | 1,59 | 2,12 |
| **14** | 1,32 | 2,64 | 3,96 | 5,28 | 0,53 | 1,06 | 1,59 | 2,12 |
| **15** | 1,33 | 2,66 | 3,99 | 5,32 | 0,53 | 1,06 | 1,59 | 2,12 |
| **16** | 1,34 | 2,68 | 4,02 | 5,36 | 0,53 | 1,06 | 1,59 | 2,12 |
| **17** | 1,34 | 2,68 | 4,02 | 5,36 | 0,54 | 1,08 | 1,62 | 2,16 |
| **18** | 1,35 | 2,70 | 4,05 | 5,40 | 0,54 | 1,08 | 1,62 | 2,16 |
| **19** | 1,36 | 2,72 | 4,08 | 5,44 | 0,54 | 1,08 | 1,62 | 2,16 |
| **20** | 1,36 | 2,72 | 4,08 | 5,44 | 0,54 | 1,08 | 1,62 | 2,16 |
| **21** | 1,37 | 2,74 | 4,11 | 5,48 | 0,55 | 1,10 | 1,65 | 2,20 |
| **22** | 1,37 | 2,74 | 4,11 | 5,48 | 0,55 | 1,10 | 1,65 | 2,20 |
| **23** | 1,38 | 2,76 | 4,14 | 5,52 | 0,55 | 1,10 | 1,65 | 2,20 |
| **24** | 1,39 | 2,78 | 4,17 | 5,56 | 0,55 | 1,10 | 1,65 | 2,20 |
| **25** | 1,39 | 2,78 | 4,17 | 5,56 | 0,56 | 1,12 | 1,68 | 2,24 |
| **26** | 1,40 | 2,80 | 4,20 | 5,60 | 0,56 | 1,12 | 1,68 | 2,24 |
| **27** | 1,41 | 2,82 | 4,23 | 5,64 | 0,56 | 1,12 | 1,68 | 2,24 |
| **28** | 1,41 | 2,82 | 4,23 | 5,64 | 0,57 | 1,14 | 1,71 | 2,28 |
| **29** | 1,42 | 2,84 | 4,26 | 5,68 | 0,57 | 1,14 | 1,71 | 2,28 |
| **30** | 1,43 | 2,86 | 4,29 | 5,72 | 0,57 | 1,14 | 1,71 | 2,28 |

* 1. Бутылочка 3 – Контрольная. Отложить и держать при 20 °C для сравнения с двумя другими тестами, предусматривающими подогрев бутылочек.
  2. Через 30 минут нагревания проверить бутылочки 1 и 2 на предмет разделения фаз, помутнения, изменения цвета и (или) выпадения в осадок содержимого бутылочек. Сравнить две подогретые пробы с неподогретой (бутылочка 3).
  3. Профильтровать пробы через сита для того, чтобы убедиться, что в них отсутствует нежелательный осадок.
  4. Если необходимо провести тест пластовой воды, то следует повторить приведенные выше тесты с одной бутылочкой, содержащей 50 мл кислоты и окисное железо, и 50 мл пластовой воды.

Следует отказаться от использования кислоты, если наблюдаются признаки разделения фаз, помутнения с изменением цвета или осадкообразования.

Раствор трехвалентного соединения железа (обычно хлорного железа – FeCl3\*6H2O марки ЧДА), предназначенного для применения, должен быть концентрации 100  или 125  г/л (100 000 до 125 000 ppm) (Таблица 3). Подготовить сито с ячейкой 100 меш, изготовленное из кислотостойкой проволочной сетки с квадратной ячейкой.

**Таблица 3**

**Плотность растворов хлорного железа при 20 оС**

| Концентрация раствора, % | Плотность раствора хлорного железа, кг/л | Содержание хлорного железа, г/л | Содержание железа (Fe3+), | |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| г/л | ppm |
| 1 | 1,007 | 10,07 | 3,46 | 3 464,18 |
| 2 | 0,015 | 20,3 | 6,98 | 6 983,40 |
| 3 | 1,023 | 30,79 | 10,59 | 10 592,06 |
| 4 | 1,032 | 41,28 | 14,20 | 14 200,73 |
| 5 | 1,04 | 52,11 | 17,93 | 17 926,35 |
| 6 | 1,049 | 62,94 | 21,65 | 21 651,98 |
| 7 | 1,058 | 74,15 | 25,51 | 25 508,33 |
| 8 | 1,067 | 85,36 | 29,36 | 29 364,68 |
| 9 | 1,076 | 96,93 | 33,34 | 33 344,88 |
| 10 | 1,085 | 108,5 | 37,33 | 37 325,07 |
| 11 | 1,094 | 120,4 | 41,42 | 41 418,79 |
| 12 | 1,104 | 132,4 | 45,55 | 45 546,90 |
| 13 | 1,113 | 144,8 | 49,81 | 49 812,63 |
| 14 | 1,123 | 157,2 | 54,08 | 54 078,35 |
| 15 | 1,131 | 169,9 | 58,45 | 58 447,27 |
| 16 | 1,142 | 182,7 | 62,85 | 62 850,60 |
| 17 | 1,152 | 195,9 | 67,39 | 67 391,53 |
| 18 | 1,162 | 209,1 | 71,93 | 71 932,46 |
| 19 | 1,172 | 222,7 | 76,61 | 76 610,99 |
| 20 | 1,182 | 236,4 | 81,32 | 81 323,93 |
| 21 | 1,192 | 250,82 | 86,28 | 86 284,55 |
| 22 | 1,203 | 265,24 | 91,25 | 91 245,17 |
| 23 | 1,213 | 279,66 | 96,21 | 96 205,80 |
| 24 | 1,223 | 294,8 | 101,15 | 101150 |
| 25 | 1,234 | 308,5 | 106,13 | 106 127,04 |
| 26 | 1,245 | 324,26 | 111,55 | 111 548,64 |
| 27 | 1,257 | 340,02 | 116,97 | 116 970,23 |
| 28 | 1,268 | 355,78 | 122,39 | 122 391,83 |
| 29 | 1,28 | 371,54 | 127,81 | 127 813,42 |
| 30 | 1,291 | 387,3 | 133,24 | 133 235,02 |
| 31 | 1,303 | 404,54 | 139,17 | 139 165,75 |
| 32 | 1,316 | 421,78 | 145,10 | 145 096,48 |
| 33 | 1,328 | 439,02 | 151,03 | 151 027,21 |
| 34 | 1,341 | 456,26 | 156,96 | 156 957,94 |
| 35 | 1,353 | 473,5 | 162,89 | 162 888,67 |
| 36 | 1,366 | 492,16 | 169,31 | 169 307,89 |
| 37 | 1,379 | 510,82 | 175,73 | 175 727,11 |
| 38 | 1,391 | 529,18 | 182,04 | 182 043,14 |
| 39 | 1,404 | 548,1 | 188,55 | 188 551,80 |
| 40 | 1,417 | 566,8 | 194,98 | 194 984,79 |
| 41 | 1,431 | 579,08 | 199,21 | 199 209,23 |
| 42 | 1,444 | 601,36 | 206,87 | 206 873,77 |
| 43 | 1,458 | 623,64 | 214,54 | 214 538,31 |
| 44 | 1,471 | 645,92 | 222,20 | 222 202,85 |
| 45 | 1,485 | 668,2 | 229,87 | 229 867,39 |
| 46 | 1,498 | 689,66 | 237,25 | 237 249,84 |
| 47 | 1,511 | 711,12 | 244,63 | 244 632,29 |
| 48 | 1,525 | 732,58 | 252,01 | 252 014,74 |
| 49 | 1,538 | 754,04 | 259,40 | 259 397,19 |
| 50 | 1,551 | 775,5 | 266,78 | 266 779,64 |

* + - * 1. *ТЕСТИРОВАНИЕ КИСЛОТНОГО СОСТАВА ПОСЛЕ СНИЖЕНИЯ КИСЛОТНОСТИ*

Для приготовления отработанной 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. Карбонат кальция следует добавлять в кислотный состав небольшими порциями. Объем емкости для нейтрализации кислоты необходимо выбирать с запасом и превышать суммарный объем смешиваемых компонентов не менее, чем на 20 %.

При температуре системы 20 °С в бутылочки для нейтрализации наливается по 10 мл кислотных составов, затем добавляется различное количество раствора FeCl3 и небольшими порциями вносится карбонат кальция в количестве, эквимолярном хлористому водороду, содержащемуся в кислотном составе. После состав ставится на отработку до полного реагирования при периодическом перемешивании (вручную), пока с поверхности карбоната кальция не перестанет высвобождаться газ.

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

Вторичное осадкообразование наблюдается визуально, в частности, при образовании Fe(OH)3 в виде красноватого осадка.

* + - * 1. *МАССОВОЕ СОДЕРЖАНИЕ ШЛАМА (ОСАДКА) ПОСЛЕ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ*

Образование шлама (осадка) после нейтрализации кислоты может быть обусловлено содержанием в ней солей металлов – железа, кальция и других. Образование шлама после нейтрализации кислоты может привести к блокированию пор коллектора и негативно сказаться на результатах применения кислоты.

Тест на образование шлама может быть проведен для количественного определения способности кислоты и реагентов, добавляемых в нее, к удерживанию солей железа и кальция, которые вносятся в нее искусственно перед тестом.

Определение массового содержания шлама (осадка) проводят расчетным путем исходя из массы осадка и навески кислоты, взятой для нейтрализации щелочью.

**Аппаратура, реактивы, растворы**:

* колба 2-50-2 по Межгосударственному стандарту ГОСТ 1770-74 (ИСО 1042-83, ИСО 4788-80) «Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия»;
* пипетка 2-1 (5) по Государственному стандарту ГОСТ 29169-91 (ИСО 648-77) «Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой»;
* бюретка 1-25-0,1 по Межгосударственному стандарту ГОСТ 29251-91 (ИСО 385-1-84) «Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки. Часть 1. Общие требования;
* натрия гидроокись по Межгосударственному стандарту ГОСТ 4328-77 «Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия», х.ч., раствор концентрации С(NaOН) = 10 %;
* метиловый оранжевый (индикатор), раствор с массовой долей 0,1 %; водный раствор готовят по Межгосударственному стандарту ГОСТ 4919.1-2016 «Реактивы и особо чистые вещества. Метолы приготовления растворов индикаторов»;
* вода дистиллированная по Национальному стандарту ГОСТ Р 58144-2018 «Вода дистиллированная. Технические условия»;
* стаканчик СН-85/15 по Межгосударственному стандарту ГОСТ 25336-82 «Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры»;
* колба 1-250 по Межгосударственному стандарту ГОСТ 25336-82 «Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры»;
* фильтры обеззоленные «синяя лента»;
* эксикатор 2-140 по Межгосударственному стандарту ГОСТ 25336-82 «Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры»;
* весы лабораторные 2-го класса точности;
* шкаф сушильный любого типа, обеспечивающий температуру 105±2 оС;
* промывалка с резиновой грушей.

**Подготовка к анализу.** Бумажный фильтр помещают в стаканчик для взвешивания (бюкс) и с открытой крышкой сушат в сушильном шкафу при температуре 105±2 оС в течение 45 минут, после чего бюкс закрывают крышкой, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Результат взвешивания записывают с точностью до четвертого десятичного знака – m1.

**Проведение анализа на массовое содержание шлама (осадка) после нейтрализации.** В предварительно взвешенную колбу (m2) с притертой пробкой вместимостью 250 см3 и содержащую 20 см3 воды помещают 5 см3 анализируемой кислоты и снова взвешивают (результат взвешивания записывают с точностью до четвертого десятичного знака – m3).

Добавляют в колбу 3-4 капли метилового оранжевого индикатора и титруют из бюретки 10% раствором гидроокиси натрия до перехода красной окраски в желтую.

Раствор фильтруют через воронку с фильтром. После фильтрации фильтр с осадком промывают при помощи промывалки дистиллированной водой, пока фильтрат не будет совершенно прозрачным и бесцветным.

Фильтр с осадком переносится в бюкс и высушивается до постоянной массы с открытой крышкой в сушильном шкафу при температуре 105±2 оС. Затем бюкс закрывается крышкой и охлаждается в эксикаторе в течение 30 минут и взвешивается. Результат взвешивания записывают с точностью до четвертого десятичного знака – m4.

**Обработка результатов анализа**. Массовую долю шлама после нейтрализации (X(шлам), в % масс.) находят по формуле (4):

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Х(шлам) = | (m4-m1)×100 | (4) |
| m3-m2 |

где:

m1 – масса пустого фильтра, г;

m2 – масса колбы без кислоты, г;

m3 – масса колбы с навеской анализируемой кислоты, г;

m4 – масса фильтра с осадком, г.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемо расхождение между которыми не превышает 10% (при Р=0,95).

##### *ТЕСТЫ НА СОВМЕСТИМОСТЬ КИСЛОТ СО СКВАЖИННОЙ ЖИДКОСТЬЮ*

Тест предназначен для определения совместимости кислоты и нейтрализованной кислоты с нефтью и попутно-добываемой водой.

Пластовые флюиды должны соответствовать объектам, подлежащим обработке.

Под совместимостью кислоты (частично нейтрализованной кислоты) с нефтью и попутно-добываемой водой подразумевается отсутствие явлений:

* образования осадков АСПО при смешении нефти и кислоты (частично нейтрализованной кислоты) при пластовой температуре в различных объемных соотношениях (25:75, 50:50, 75:25);
* образования стойких эмульсий при смешении нефти и кислоты или нейтрализованной кислоты при пластовой температуре в различных объемных соотношениях (25:75, 50:50, 75:25);
* образование нерастворимых осадков и(или) взвеси при смешивании кислоты и попутно-добываемой воды.
  + - * 1. *ТЕСТИРОВАНИЕ КИСЛОТНЫХ СОСТАВОВ ДЛЯ КАРБОНАТНЫХ КОЛЛЕКТОРОВ*

**Тест на образование устойчивой эмульсии.**

Для теста необходимо подготовить 4 стеклянные бутылочки емкостью 150-250 мл и пронумеровать их в следующем порядке: 4, 5, 6 и 7. Перед проведением теста профильтровать пробу нефти или конденсата через сито 100 меш.

* 1. Отмерить раствор кислоты и массу трехвалентного железа (до эквивалента способности снижения концентрации железа в промилле, указанного в названии кислотного состава) в четыре бутылочки емкостью 150 мл каждая.
  2. Бутылочка 4: налить 25,0 мл кислотного состава и 75,0 мл нефти (общий объем пробы – 100 мл, эмульсия 25 % обводнённости).
  3. Бутылочка 5:налить 50,0 мл кислотного состава и 50,0 мл нефти (общий объем пробы – 100 мл, эмульсия 50 % обводнённости).
  4. Бутылочка 6: налить 75,0 мл кислотного состава и 25,0 мл нефти (общий объем пробы – 100 мл, эмульсия 75 % обводнённости).
  5. Бутылочка 7: налить 50,0 мл «отработанного» кислотного состава (по п.1.2.2.4.2) и 50,0 мл нефти (общий объем пробы – 100 мл, эмульсия 50 % обводнённости).

На наружных сторонах бутылочек с кислотным раствором, прежде чем добавить нефть, отметить высоту столбика кислоты маркером с нестираемыми чернилами. Хорошо перемешать все четыре бутылочки в течение 30 секунд.

*Примечание: При необходимости разрешается предварительно подогреть кислоту и (или) нефть, предназначенные для проведения теста на распад эмульсии в водяной бане, для воссоздания условий пласта.*

Бутылочки 4, 5 и 6 (пробы с рабочей кислотой):

* + после добавления нефти поместить все бутылочки в термостат, нагретый до температуры забоя скважины, и не трогать их в течение 5 минут. Затем вынуть 3 бутылочки и проверить 3 пробы на предмет разделения фаз кислоты и нефти. Необходимо проследить за тем, чтобы крышки на всех бутылочках, помещаемых в водяную баню, всегда были немного приоткрыты, так как повышение температуры нефти или конденсата увеличивает давление испарения, в результате чего бутылочка может лопнуть;
  + снова поместить их в термостат, нагретый до температуры забоя скважины, и не трогать в течение 5 минут (не забудьте слегка приоткрыть крышки). После второго подогрева и статического отстоя, так же как и ранее, проверить снова пробы на разделение фаз. Если в водной фазе наблюдается прилипание нефти к стенкам сосуда, закрыть крышку бутылочки и слегка её перемешать, вращая в ладони. Определить визуально границу разделения кислоты и нефти. Поверхность контакта должна быть чистой и четкой;
  + снова поместить пробы в термостат на статический отстой. Общее время отстоя проб должно составлять 30 минут, включая, приведенные выше периоды. После истечения времени отстоя пробы снова проверяют на разделение фаз. Отмечают объёмы, отделившейся кислоты и нефти, качество границы раздела. Если по истечению 30 минут отстоя не происходит полного разделения эмульсий на две фазы: кислота и нефть, граница раздела размытая, то следует изменить состав, подобрав соответствующую присадку.

Бутылочка 7 выдерживается в термостате не менее 4 часов.

**Тест на осадкообразование.**

В данном тесте все бутылочки (№ 4, 5, 6 и 7) после теста на образование устойчивой эмульсии:

* + профильтровать содержимое каждой из бутылочек через сито 100 меш и проверить наличие сгустков или осадка после всех бутылочек. Не запрещено использовать вакуум-насос для фильтрации смеси. Осмотр сита осуществлять при ярком освещении;

*Примечание*. *В случае наличия эмульсии, которая плохо проходит через сито, образец можно пролить водой, взятой из нагретой водяной бани, или керосином (петролейным эфиром). Из-за поверхностного натяжения пробы и мелкого размера сита часть эмульсии может просочиться через фильтр только с помощью воды. Не используйте больше чем 500 мл воды для выполнения данной процедуры. Возможно, также промокнуть сита с обратной стороны фильтровальной бумагой.*

* + поместить бутылочку № 7 на 4 часа в термостат, нагретый до статической температуры забоя скважины. Профильтровать содержимое бутылочки № 7 через сито 100 меш и проверить наличие сгустков или осадка. Не запрещается использовать вакуум-насос для фильтрации смеси. Осмотр сита осуществлять при ярком освещении.

*Примечание: Тест будет считаться пройденным при отсутствии осадка, эмульсии или выпадении каких-либо примесей. Если после фильтрования наблюдается что-либо из вышеперечисленного, то тест будет считаться не пройденным. Данный тест проводится только в ИЛ/ИЦ Исполнителя работ по ОПЗ. Проведение теста на кустовой площадке осуществляется по указанию представителя ОГ.*

Если необходимо провести тест с пластовой водой, то следует повторить представленные выше тесты с одной бутылочкой пробы, содержащей 50 мл раствора кислоты и хлорного железа и 50 мл пластовой воды.

При проведении ОПЗ на скважинах, переводимых из других категорий в нагнетательные рабочий и отработанный кислотный составы смешиваются в соотношениях 50:50 с условным пластовым флюидом, содержащим 75% об. пластовой воды и 25% нефти.

Для действующего нагнетательного фонда скважин тестирование проводится только с пластовой водой.

Следует отказаться от использования данной кислоты, если на сите остается осадок или твердая фаза, или если вся жидкость не проходит через сито за достаточно короткий промежуток времени.

ПРИМЕРЫ ТЕСТОВ.

На Рисунках 1 и 2 представлены пробы, прошедшие и не прошедшие тест на совместимость, соответственно.

 

**Рис. 1 Пробы, прошедшие тест на совместимость**

 

**Рис. 2 Пробы, не прошедшие тест на совместимость**

* + - * 1. *ТЕСТИРОВАНИЕ СОЛЯНОКИСЛОТНОГО СОСТАВА ДЛЯ ТЕРРИГЕННЫХ КОЛЛЕКТОРОВ*

Проверка совместимости частично (на 95%) нейтрализованной кислоты с нефтью обеспечивается в ходе тестов с использованием кислоты, разбавленной попутно-добываемой водой в отношении 5:95.

Оборудование и материалы.

**Для проведения теста необходимо следующее оборудование:**

* бутылки пластиковые или стеклянные объемом 300-500 см3 с пробкой – 20 шт.;
* цилиндр мерный 1(2)-250-2 по Межгосударственному стандарту ГОСТ 1770-74 (ИСО 1042-83, ИСО 4788-80) «Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия» – 4 шт.;
* термостат водяной с терморегулятором;
* термометр со шкалой до 150 оС;
* стаканчики для взвешивания (бюксы) Межгосударственному стандарту ГОСТ 25336-82 «Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры» – 2 шт.;
* весы лабораторные 3 класса точности с пределом взвешивания 500 г;
* колбы мерные объемом 1(2)- 250-2 по Межгосударственному стандарту ГОСТ 1770-74 (ИСО 1042-83, ИСО 4788-80) «Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия» – 5 шт.;
* пипетки градуированные 2 класса точности по Межгосударственному стандарту ГОСТ 29227-91 (ИСО 835-1-81) «Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования» вместимостью 5 см3 – 2 шт.;
* сита 100 меш (0,149 мм);
* фотоаппарат.

**Для проведения теста необходимы следующие материалы и реагенты:**

* кальций хлористый 2-водный марки «чда» или «хч» – 500 грамм или кальций хлористый 6-водный марки «чда» или «хч» – 500 грамм;
* железо хлорид (III) 6-водное по Государственному стандарту ГОСТ 4147-74 «Реактивы. Железо (III) хлорид 6-водный. Технические условия» марки «ч» – 500 грамм;
* вода дистиллированная по Национальному стандарту ГОСТ Р 58144-2018 «Вода дистиллированная. Технические условия»;
* модель попутно-добываемой воды;
* нефть, исследуемая на совместимость;
* кислотный состав, исследуемый на совместимость;

Допускается использовать оборудование аналогичное или лучшее по качеству.

Подготовка к проведению теста.

Перед проведением теста профильтровать пробу нефти или конденсата через сито 100 меш.

Приготовить раствор, содержащий смесь хлористого кальция и хлорного железа с концентрацией ионов кальция (II) и ионов железа (III) 40 г/дм3. Для этого следует:

* взять навеску 38,65 г хлорного железа 6-водного и количественно перенести ее в мерную колбу объемом 200 см3;
* взять навеску 29,40 г хлористого кальция 2-водного или 43,80 г хлористого кальция 6-водного и количественно перенести ее в ту же мерную колбу (с хлорным железом) объемом 200 см3;
* добавить в мерную колбу дистиллированную воду и растворить полностью соли, довести объем раствора до метки дистиллированную водой.

Выдержать в термостате в течение 30 минут при пластовой температуре попутно-добываемую воду, нефть и кислотный состав, отобранные для тестирования на совместимость.

Отмерить мерными цилиндрами воду, кислоту и пипеткой раствор смеси СаСl2 + FeCl3 в объемах, указанных в таблице 4 и перенести в пронумерованные бутылки. Маркером на стенке бутылки отметить уровень жидкости в бутылке.

Добавить в бутылки нефть в количествах, указанных в Таблице 4. Хорошо перемешать содержимое всех бутылок в течение 60 секунд.

**Таблица 4**

**Подготовка к проведению теста на совместимость**

| **№** | **СОВМЕСТИМОСТЬ** | **ДОЛЯ НЕФТИ, %** | **ОБЪЕМ НЕФТИ,**  **см3** | **ОБЪЕМ ВОДЫ,**  **см3** | **ОБЪЕМ КИСЛОТЫ, см3** | **ОБЪЕМ РАСТВОРА**  **СаСl2 + FeCl3, см3** |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | Кислота-нефть | 25 | 50 | 0 | 150 | 0 |
| 2 | 50 | 100 | 0 | 100 | 0 |
| 3 | 75 | 150 | 0 | 50 | 0 |
| 4 | Частично нейтрализованная кислота - нефть | 25 | 50 | 130 | 15 | 5 |
| 5 | 50 | 100 | 85 | 10 | 5 |
| 6 | 75 | 150 | 40 | 5 | 5 |
| 7 | Вода - кислота | 0 | 0 | 50 | 150 | 0 |
| 8 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 9 | 0 | 0 | 150 | 50 | 0 |

Проведение теста на совместимость.

Приоткрыть крышки бутылок для выхода паров и выдержать содержимое всех бутылок (Таблица 4) в термостате при температуре, соответствующей температуре пласта в течение 30 минут.

Если в водной фазе наблюдается прилипание нефти к стенкам сосуда, закрыть крышку бутылки и слегка её перемешать, вращая в ладони. Определить визуально границу разделения кислоты и нефти. Поверхность контакта должна быть чистой и четкой.

Через 30 минут отстоя извлечь бутылки из термостата. В бутылках, извлеченных из термостата зафиксировать:

* положение границы раздела фаз относительно уровня, отмеченного маркером в бут.1-6;
* наличие осадка или взвеси в водной фазе в бутылках 4-9;
* наличие эмульсии в бутылках 1-6.

Профильтровать содержимое бутылок (с 1 по 6) раздельно через сита 100 меш и проверить наличие сгустков или осадка на сите. Можно использовать вакуум-насос для фильтрации смеси. Сделать фотографии сит после фильтрации. Осмотр сита осуществлять при ярком освещении.

*Примечание*: *В случае наличия эмульсии, которая плохо проходит через сито, образец можно пролить водой, взятой из нагретой водяной бани или керосином (петролейным эфиром). Из-за поверхностного напряжения пробы и мелкого размера сита, часть эмульсии может просочиться через фильтр только с помощью воды. Не используйте больше чем 500 см3 воды для выполнения данной процедуры. Возможно, также промокнуть сита с обратной стороны фильтровальной бумагой.*

Фиксирование результатов теста на совместимость.

Результаты отрицательных тестов на совместимость кислотного состава с нефтью и попутно-добываемой водой и рекомендации на применение кислотного состава выдаются в соответствии с Таблицей 5.

**Таблица 5**

**Результаты теста и рекомендации на применение кислотного состава**

| **№** | **Тест на совместимость** | **Итог теста** | **Результат по совместимости** | **Рекомендации\*** |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | Кислота – нефть | Осадок на сите 100 меш | Несовместим.  Кислотный состав  не использовать | Внести растворитель в кислотный состав |
| 2 | Стойкая эмульсия | Внести деэмульгатор и (или) растворитель в КС |
| 3 | Частично нейтрализованная кислота – нефть | Стойкая эмульсия | Несовместим.  Кислотный состав  не использовать | Внести деэмульгатор и (или) растворитель и (или) стабилизатор осадков в КС |
| 4 | Осадок или взвесь | Внести стабилизатор вторичных осадков в КС |
| 5 | Вода – кислота | Осадок или взвесь | Несовместим.  Кислотный состав  не использовать | Внести стабилизатор вторичных осадков в КС |

*\* - после модификации кислотного состава (КС) тест повторить*

Результат теста фиксируется в Таблице 6 путем внесения буквенных символов «Н» (несовместим) или «С» (совместим).

**Таблица 6**

**Результаты лабораторного определения совместимости кислот и кислотных**

**композиций с нефтью**

| **№** | **Месторождение** | **Скв.** | **Кислота** | **Результат Теста на совместимость**  **(С-совместим, Н-несовместим)**  **при соотношении кислота : нефть** | | |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **25:75** | **50:50** | **75:25** |
| 1 |  |  |  |  |  |  |
| 2 |  |  |  |  |  |  |
| 3 |  |  |  |  |  |  |
| 4 |  |  |  |  |  |  |

Н – результат теста считается **не совместимым** при образовании осадков (сладжей) или стойких эмульсий, не проходимых через сито 100 меш.

С – результат теста считается **совместимым** при отсутствии осадков (сладжей) и эмульсий или образовании легкоразрушаемой эмульсии, проходимой через сито 100 меш.

Диапазон объемных отношений «нефть:кислота» 25:75, 50:50, 75:25 позволяет провести тест на возможность образование эмульсий первого и второго рода (прямых и обратных).

**Кислота считается совместимой с нефтью** при отсутствии осадков (сладжей) или стойких эмульсий, не проходимых через сито 100 меш при всех трех объемных соотношения «нефть:кислота» (25:75, 50:50, 75:25).

Кислотные составы, не прошедшие тест на совместимость, запрещаются к использованию для ОПЗ. Такие кислотные составы для обеспечения совместимости рекомендуется модифицировать или заменить. После модификации или замены тесты на совместимость повторить в полном объеме.

#### *ГЛИНОКИСЛОТА*

##### *ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ ФТОРИСТОГО ВОДОРОДА (ПЛАВИКОВОЙ КИСЛОТЫ)*

Метод определения основан на реакции нейтрализации ионов водорода гидроокисью натрия.

В качестве индикатора применяют фенолфталеин.

**Проведение анализа на содержание фтористого водорода.** Пипеткой отбирают 20 см3 раствора кислоты А (приготовление описано в п. 1.2.2.1) в коническую колбу вместимостью 250 см3, добавляют 25 см3 воды, 2-3 капли раствора индикатора фенолфталеин и титруют раствором гидроокиси натрия до перехода бесцветной окраски в малиновую.

**Обработка результатов.**

Массовую долю фтористого водорода X(HF), %, вычисляют по формуле (5):

|  |  |
| --- | --- |
|  | (5) |
|

где:

V1– объем раствора гидроокиси натрия концентрации точно С(NaOH) = 0,1 моль/дм3, пошедший на титрование с метиловым оранжевым (по п. 1.2.2.1), см3;

V2– объем раствора гидроокиси натрия концентрации точно С(NaOH) = 0,1 моль/дм3, пошедший на титрование с фенолфталеином, см3;

V – объем раствора анализируемой кислоты, взятый для выполнения анализа, см3;

m – масса колбы с водой, г;

m1 – масса колбы с водой и анализируемой кислотой, г;

0,0020006 – масса фтористого водорода, соответствующая 1 см3 раствора гидроокиси натрия,

концентрации точно С(NaOH) = 0,1 моль/дм3, г.

За результат анализа принимают среднеарифметическое результатов двух параллельных измерений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 0,5 % при удовлетворительной доверительной вероятности Р = 0,95.

Относительная суммарная погрешность определения ±2 % при доверительной вероятности Р = 0,95.

##### *ТЕСТИРОВАНИЕ ГЛИНОКИСЛОТНОГО СОСТАВА*

Тесты проводятся по методикам, приведенным выше в разделе (соляная кислота для карбонатных коллекторов). Для получения нейтрализованной глинокислоты в неё добавляют заранее рассчитанное количество 10 М раствора NaOH до остаточной концентрации HCl в кислотном составе 3 % по массе.

Для высоких температур количество 10 М раствора NaOH рассчитывают на полную нейтрализацию кислоты.

* + - * 1. *РАСТВОРИМОСТЬ КОЛЬМАТАНТА В ГЛИНОКИСЛОТЕ*

Для определения растворимости кольматанта в глинокислоте его отмывают от органического компонента и растворимой в соляной кислоте составляюшей в соответствии с п. 4.3 и 4.5 Приложения 3 настоящих Типовых требований.

Для испытания осадок с фильтра в количестве 2,0 г (*m1*) после выполнения операции по 4.5 Приложения 3 настоящих Типовых требований переносят в тефлоновый стаканчик. В стаканчик наливают 5 мл глинокислоты и помещают в водяную баню с пластовой температурой на 6 часов.

После чего снимают стаканчик с водяной бани, доводят температуру до комнатной. Фильтруют содержимое стаканчика через бумажный фильтр, перенося твердый остаток из стаканчика на фильтр.

Бумажный фильтр предварительно сушат в сушильном шкафу при температуре 105 оС и взвешивают. Результат взвешивания в граммах записывают с точностью до четвертого десятичного знака.

Твердый осадок на фильтре промывают несколькими порциями дистиллированной воды до рН ~ 7 (по универсальному индикатору). Затем фильтр помещают в фарфоровую чашку и сушат в сушильном шкафу при температуре 105 оС в течение 1 часа.

Чашку с фильтром извлекают из сушильного шкафа, охлаждают до комнатной температуры в эксикаторе и фильтр взвешивают. Результат взвешивания в граммах записывают с точностью до четвертого десятичного знака – m2.

Растворяющая способность глинокислоты определяют по формуле (6):

, г/г (6)

где:

m1 – масса образца до опыта, г;

m2 – масса образца после опыта, г;

V – объём глинокислоты, мл;

ρ – плотность глинокислоты, г/мл.

#### *ПРОЦЕДУРА ПРОВЕДЕНИЯ ТЕСТИРОВАНИЯ КОРРОЗИОННОЙ АГРЕССИВНОСТИ КИСЛОТЫ*

Тест на скорость распространения коррозии должен быть проведен именно с той маркой стали НКТ, которая будет использована в этой скважине (Государственный стандартГОСТ 9.908-85 (СТ СЭВ 4815-84, СТ СЭВ 6445-88) «Единая система защиты от коррозии и старения. Металлы и сплавы. Методы определения показателей коррозии и коррозионной стойкости»**).**

Скорость коррозии определяют по изменению массы образца стали, приходящейся на единицу поверхности, в единицу времени (в данном случае за 12 часов):

, (7)

где:

*v* – скорость коррозии, г/см2;

m1, m2 – масса образца стали до и после испытаний, г;

S – площадь поверхности купона (образца), см2.

Для проведения процедуры используется новая труба НКТ (обычно марки «K»), которая разрезается на отрезки длиной 2,54 см по телу трубы между резьбовым соединением и муфтой. Затем каждый отрезок необходимо разрезать ещё на 4 одинаковые части. Трубу следует разрезать высокоскоростным отрезным прецизионным оборудованием, а не газовым резаком (если резать трубу резаком, прочность стали изменится и это повлияет на результаты теста). **Купоны заводского изготовления не могут быть использованы для этого теста.** В каждом купоне следует просверлить отверстие для подвешивания внутри баночки с кислотным раствором. Необходимо, чтобы все отверстия в купонах имели один диаметр. Диаметр самих отверстий значения не имеет, т.к. их площадь не должна учитываться при определении площади образца купона. Для проведения тестирования на скорость коррозии купоны не могут быть использованы более одного раза.

Купоны должны быть взвешены перед тестированием.

Скорость коррозии не должна превышать следующие значения:

* + - при температуре на забое ниже 93 0C скорость коррозии за 12 часов не должна превышать значения 0,009765 г/см². Если потеря веса выше указанного значения, то тест считается не пройденным, необходимо поменять ингибитор коррозии или увеличить его концентрацию, а затем повторить тест для получения требуемых ограничений;
    - при температуре на забое выше 93 0C скорость коррозии за 12 ч не должна превышать 0,02412 г/cм². Если скорость коррозии выше этого значения, то тест считается не пройденным, необходимо поменять ингибитор коррозии или увеличить его концентрацию, а затем повторить тест для получения требуемых ограничений.

Все тесты на скорость коррозии должны проводиться с использованием кислотного состава, содержащего ВСЕ химические реагенты для данной композиции. Тесты на скорость коррозии должны проводиться при статической температуре забоя скважины. Для проведения тестов при температурах выше 93ºС необходимо использование автоклава.

*Примечания.*

*При наличии точечной коррозии её cкорость определяют по степени.*

*Степень точечной коррозии – не должна превышать 5 ед. по девятибальной шкале.*

*0. Отсутствие точек, поверхность без изменений.*

*1. Отсутствие точек, межзерновая коррозия по краям.*

*2. Отсутствие точек на главной поверхности. Мелкие точки по краям.*

*3. Менее 25 точек – мелкая точечная коррозия.*

*4. 25 точек – мелкая точечная коррозия.*

*5. Менее 11 точек - 0,40–0,79 мм в диаметре, 0,20–0,41 мм глубиной.*

*6. 11-25 точек, размер как в пункте 5.*

*7. Больше чем 25 точек, размер как в пункте 5.*

*8. Большие точки - 1,60–3,20 мм в диаметре; более 0,79 мм глубиной.*

*9. Неприемлемо – Заменить антикоррозийные химические реагенты.*

На Рисунке 3 приведена иллюстрация теста на скорость распространения коррозии при температуре 93 0С.

На Рисунке 4 приведен пример теста на скорость коррозии (Баночки должны находиться в водяной бане или термошкафе)



**Рис. 3 Тест на скорость коррозии. Степень точечной коррозии обозначена красными цифрами**



**Рис. 4 Проведение теста на скорость коррозии**

#### *ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КИСЛОТ ВХОДЯЩИХ В ГЛИНОКИСЛОТНЫЙ СОСТАВ*

##### *СУЩНОСТЬ МЕТОДА*

Определение проводится путем кислотно-основного титрования и меркуриметрического определения хлоридов.

Сначала определяется суммарное количество вещества кислот HCl и HF методом кислотно-основного титрования. Затем определяется количественное содержание хлоридов, которое численно равно количеству вещества соляной кислоты. По разнице между суммарным количеством кислот и количеством вещества HCl находят количество вещества HF.

Меркуриметрический метод определения хлоридов основан на титровании хлорид-ионов раствором нитрата ртути (II) в присутствии индикатора дифенилкарбазона. Добавление нитрата ртути (II) в раствор, содержащий хлорид-ионы, приводит к образованию в кислой среде растворимой, но практически неионизированной хлорной ртути (II). В точке эквивалентности происходит реакция ионов ртути (II) с дифенилкарбазоном с образованием соединения, окрашивающего раствор в фиолетовый цвет.

В ряде случаев химические реагенты в кислотной композиции и (или) ионный состав воды для приготовления кислотных составов могут влиять на результат определения. Это влияние заключается в вовлечении титранта азотнокислой ртути в побочные реакции. В результате происходит завышение массовой доли соляной кислоты XHCl и занижение массовой доли плавиковой кислоты XHF. Для устранения этого влияния проводится определение аналитического сигнала фона (п. 1.2.5.5).

##### *АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ*

Мерная лабораторная стеклянная посуда.

Вода дистиллированная (Национальный стандарт ГОСТ Р 58144-2018 «Вода дистиллированная. Технические условия»).

Гидроксид натрия (Межгосударственный стандарт ГОСТ 4328-77 «Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия»), раствор с концентрацией 1 моль/дм³ (1н.) готовят по Межгосударственному стандарту ГОСТ 25794.1-83 «Реактивы. Методы приготовления титрованных растворов для кислотно-основного титрования».

Фенолфталеин, 1% спиртовой раствор (Межгосударственный стандарт ГОСТ 4919.1-2016 «Реактивы и особо чистые вещества. Метолы приготовления растворов индикаторов»).

Смешанный индикатор: 0,5 г дифенилкарбазона и 0,05 г бромфенолового синего переносят в мерную колбу емкостью 100 см³ и доводят объем раствора 96%-м этиловым спиртом до метки.

0,05 н. раствор азотнокислой ртути по Государственному стандарту ГОСТ 23268.17-78 «Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Методы определения хлорид-ионов».

##### *ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА*

* + - * 1. *КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ*

В коническую колбу вместимостью 200 – 250 см³, содержащую 30 – 50 см³ воды, помещают 1 или 2 см³ определяемого раствора кислоты. Добавляют 3-4 капли раствора фенолфталеина и титруют раствором гидроокиси натрия до появления неисчезающей розовой окраски.

* + - * 1. *МЕРКУРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРИДОВ*

В пипетку Мора на 10 см³ набирают анализируемый раствор и переносят его в мерную колбу на 100 см³. Доводят до метки (до 100 см³) дистиллированной водой и перемешивают. В коническую колбу вместимостью 250 см³, содержащую 50 см³ воды, отмеривают 1 или 2 см³ разбавленного анализируемого раствора и добавляют 10 капель смешанного индикатора. Затем содержимое колбы титруют 0,05 н. раствором азотнокислой ртути до исчезновения желтой окраски раствора.

##### *ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ*

Массовую долю соляной (XHCl) и плавиковой кислот (XHF) в процентах вычисляют по формулам:

XHCl= (8)

где:

VHg – объем раствора азотнокислой ртути, израсходованного на титрование   
в п. 1.2.5.3.2, см³;

для учета влияния мешающих компонентов значение VHg корректируется (уменьшается) на величину аналитического сигнала фона, определенного в п. 1.2.5.5;

0,05 – нормальность раствора азотнокислой ртути, н;

0,03646 – масса хлористого водорода, соответствующая 1 см³ 1 н. раствора азотнокислой ртути, г;

10 – коэффициент разбавления анализируемого глинокислотного раствора в п. 1.2.5.3.2;

V₁ – объем порции кислотного раствора, взятого для анализа (1 см³) в п. 1.2.5.3.2, см³;

ρ – плотность кислотного раствора, г/см³.

XHF= (9)

где VNa – объем раствора гидроксида натрия NaOH, израсходованного на титрование в п. 1.2.5.3.1., см³;

VHg – объем раствора азотнокислой ртути, израсходованного на титрование в п. 1.2.5.3.2, см³; для учета влияния фона значение VHg корректируется (уменьшается) на величину аналитического сигнала фона, определенного в п. 1.2.5.5.

0,05 – нормальность раствора азотнокислой ртути, н;

0,02 – масса фтороводорода, содержащегося в 1 см³ 1 н. раствора плавиковой кислоты, г;

10 – коэффициент разбавления анализируемого глинокислотного раствора в п. 1.2.5.3.2;

V₁ – объем порции кислотного раствора, взятого для анализа (1 или 2 см³) в п. 1.2.5.3.2, см³;

V2 – объем порции кислотного раствора, взятого для анализа в п. 1.2.5.3.1, см³;

ρ – плотность кислотного раствора, г/см³.

Отклонение концентрации соляной кислоты от плана работ должно составлять не более 10% отн.

Допустимое отклонение по содержанию плавиковой кислоты в глинокислотной композиции составляет 20% отн.

Результат титрования в п. 1.2.5.1 (VNa) должен с отклонением не более 10% соответствовать расчетному значению VNa(расч), полученному по формуле:

(10)

где:

V2 – объем порции кислотного раствора, взятого для анализа в п. 1.2.5.1, см³;

%HCl – содержание соляной кислоты (HCl) в кислотном растворе согласно плану работ;

%HF – содержание плавиковой кислоты (HF) в кислотном растворе согласно плану работ;

ρ – плотность кислотного раствора, г/см³.

##### *ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКОГО СИГНАЛА ФОНА*

Готовится контрольный («холостой») раствор по рецептуре приготовления кислотного состава, в котором кислоты (соляная и плавиковая) по объему заменяют на дистиллированную воду.

В пипетку Мора на 10 см³ набирают контрольный раствор и переносят его в мерную колбу на 100 см³. Доводят до метки (до 100 см³) дистиллированной водой и перемешивают. В коническую колбу вместимостью 250 см³, содержащую 50 см³ воды, отмеривают 1 см³ или 2 см³ разбавленного контрольного раствора и добавляют 10 капель смешанного индикатора. Добавляют 0,2 н. раствор азотной кислоты до перехода цвета раствора в желтый, а затем еще 0,5 см³ 0,2 н. раствора азотной кислоты. Затем содержимое колбы титруют 0,05 н. раствором азотнокислой ртути до фиолетового цвета раствора.

Полученное значение объема азотнокислой ртути является аналитическим сигналом фона, который учитывается при вычислении массовых долей соляной (XHCl) и плавиковой кислот (XHF) в п. 2.4.

Примечание: выбранный объем разбавленного контрольного раствора должен совпадать с объемом разбавленного анализируемого раствора из п. 2.3.2.

### КОРРОЗИОННАЯ АГРЕССИВНОСТЬ СМЕСИ ОТРАБОТАННОЙ КИСЛОТЫ И МОДЕЛИ ПОПУТНО-ДОБЫВАЕМОЙ ВОДЫ БЕЗ ДОБАВКИ БАЗОВОГО (ДЛЯ ТРУБОПРОВОДОВ) ИНГИБИТОРА КОРРОЗИИ

Температура испытания – температура в системе сбора.

Приготовление отработанной формы кислоты производится по методикам, представленным в предыдущем разделе.

Модель среды – смесь нейтрализованной формы кислоты и модели перекачиваемой воды (без базового для трубопроводов ингибитора коррозии) в соотношении 1:25.

Определение скорости коррозии производится гравиметрическим методом, согласно разделу 5 Типовых требований Компании № П1-01.05 ТТР-0148«Применение химических реагентов на объектах добычи углеводородного сырья Компании», Государственному стандарту ГОСТ 9.506 (СТ СЭВ 5733-86) «Единая система защиты от коррозии и старения. Ингибиторы коррозии металлов в водно-нефтяных средах. Методы определения защитной способности», Национальному стандарту, ГОСТ Р 9.905-2007 (ИСО 7384:2001, ИСО 11845:1995) «Единая система защиты от коррозии и старения. Методы коррозионных испытаний. Общие требования».

### ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ

Изменение поверхностного натяжения. Определение межфазного натяжения может производиться несколькими различными способами (например, сталагмометрический метод или метод вращающейся капли).

### ВЛИЯНИЕ РАБОЧЕГО И ОТРАБОТАННОГО НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ БАЗОВОГО ДЕЭМУЛЬГАТОРА В УСЛОВИЯХ УСТАНОВКИ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО СБРОСА ВОДЫ ИЛИ УСТАНОВКИ ПОДГОТОВКИ НЕФТИ

Для оценки совместимости испытываемого ХР с базовым деэмульгатором определение вести на нефти и модельной воде объектов испытаний по формуле (11):

Ксовм = (100-WДЭ+КС)/ (100-WДЭ) (11)

где:

WДЭ – остаточная обводненность в присутствии базового деэмульгатора в среде, не содержащей какого-либо другого (вторичного) химического реагента;

WДЭ+КС – остаточная обводненность в присутствии базового деэмульгатора в среде, содержащей какой-либо другой (вторичный) химический реагент.

Считается, что если:

* 0,92 < Ксовм ≤ 1,08 – химические реагенты совместимы (присутствие вторичного химического реагента незначительно изменяет эффективность использования основного химического реагента);
* Ксовм < 0,92 – химические реагенты несовместимы (присутствие вторичного химического реагента снижает эффективность использования основного химического реагента);
* Ксовм > 1,08 – химические реагенты совместимы с синергетическим эффектом (присутствие вторичного химического реагента повышает эффективность использования основного химического реагента).

Полученные данные вносятся в Таблицу 7.

**Таблица 7**

**Результаты оценки влияния КС …на подготовку нефти**

| **ШИФР**  **РЕАГЕНТА** | **СООТНОШЕНИЕ**  **ДОБАВЛЯЕМОГО КС С СЫРОЙ НЕФТЬЮ** | **ОБЪЁМ ОТДЕЛИВШЕЙСЯ ВОДЫ** | | **ОСТАТОЧНАЯ**  **ОБВОДНЕННОСТЬ, %** | **КСОВМ ПО ОСТАТОЧНОЙ ВОДЕ** | **КСОВМ ПО ОТДЕЛИВШЕЙСЯ ВОДЕ, СМ3** |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **см3** | **%** |
| …ºС | | | | | | |
| Контрольная проба без реагента | - | 0,0 | 0,0 |  |  |  |
| Деэмульгатор … | - | 0,0 | 0,0 |  |  |  |
| КС … + Деэмульгатор … | …/…  (по объему) | 0,0 | 0,0 |  |  |  |

### ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОГО СОСТАВА НА ОБРАЗОВАНИЕ ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА УСТАНОВКУ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО СБРОСА ВОДЫ И ПОДГОТОВКИ НЕФТИ

Для оценки влияния кислотного состава на образование хлорорганических соединений на УПСВ и УПН используются частично нейтрализованный кислотный состав (NaOH до 3%  – для терригенных коллекторов, и карбонатом кальция до pH 3–4 – для карбонатных коллекторов) и нефть объекта подготовки (товарной) в соотношении 1:1.

Полученная смесь после тщательного перемешивания выдерживается в при температурных условиях УПСВ и УПН.

Обезвоживание нефтяной фазы производится согласно рекомендации по методике определения ХОС в воде и нефтешламе. В полученной обезвоженной нефтяной фазе производится определение содержания ХОС.

### РАСТВОРИМОСТЬ ГОРНОЙ ПОРОДЫ ПРИ ПЛАСТОВОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Определение нерастворимого остатка производится с целью установления количественных соотношений между растворимой и нерастворимой частями породы.

В качестве растворителя обычно используется 5 % соляная кислота при подогреве её до 80 оС в течение часа. Обычно нерастворимая часть состоит из обломочных и глинистых минералов.

Для определения берут проэкстрагированные от нефти образцы горной породы.

**Растворение образца керна в 5 %-ной соляной кислоте.**

Из раздробленной на мелкие обломки (обычно мельче 5 мм) породы после квартования отбирают навеску 3-5 г (*m*0) и обрабатывают её в стеклянном стакане растворителем (≈ 100 мл 5 %-ой НСl).

После этого путём фильтрования отделяют нерастворимую часть от раствора. Оставшуюся часть промывают на фильтре горячей дистиллированной водой и высушивают в сушильном шкафу до постоянного веса и взвешивают. Вычисляют массу остатка (*m*1) (по формуле 12) и процентное содержание растворимой в соляной кислоте части (по формуле 13).

*m*1 = *m*бюкс+фильтр+остаток - *m*бюкс+фильтр , (12)

|  |  |
| --- | --- |
|  | (13) |

**Растворение в глинокислоте.**

Навеску остатка, полученного после определения растворимости в соляной кислоте (*m*1), количественно переносят в тефлоновый стаканчик и заливают 10 мл глинокислотой. Затем выдерживают в течение 5 часов в термостате при пластовой температуре.

После чего вынимают стаканчик из термостата, доводят температуру до комнатной. Остаток из стаканчика переносят на бумажный фильтр, предварительно доведенный до постоянного веса. Остатки кернового образца на фильтре промывают от кислоты несколькими порциями дистиллированной воды до рН ~ 7 (по универсальному индикатору). И затем фильтр с отмытым остатком высушивают в сушильном шкафу при температуре 105 оС до постоянного веса. Количество прореагировавшего с глинокислотой образца горной породы (*m*2**)** рассчитывается по формуле (14):

***m*2 = *m*бюкс+фильтр+остаток - *m*бюкс+фильтр (**14)

Растворимость породы в глинокислоте рассчитывают по формуле (15):

|  |  |
| --- | --- |
|  | (15) |

### ОТНОСИТЕЛЬНАЯ СКОРОСТЬ РАСТВОРЕНИЯ КАРБОНАТНОЙ ПОРОДЫ

Для определения скорости растворения карбонатной породы используется волюмометрический метод с фиксацией объема выделяющегося СО2.

Определение активности кислоты производится по отношению к нефте- и водонасыщенной карбонатной породе, что позволяет лучше учесть эффекты смачивания, гидрофобизации и гидрофилизации поверхности порового пространства и, соответственно, селективность воздействия.

Влияние добавок на скорость реакции кислоты с оценивают по начальным скоростям процесса или по количеству СО2, выделившегося за определенный промежуток времени, или на основе качественного сопоставления кинетических кривых выделения СО2.

Использование горной породы и пластовых флюидов конкретного месторождения в экспериментах увеличивает точность физико-химического моделирования процессов, происходящих в призабойной зоне скважин.

Использование 10 кратного избыток раствора кислоты исключает влияние конечной концентрации на скорость реакции и позволяет полностью растворить карбонатную породу.

**Подготовка кернового материала для определения скорости растворения в кислоте.**

В исследованиях используют дезинтегрированный образец горной карбонатной породы. Для получения навески массой 1000 мг нужно отобрать и измельчить не менее 3 г сухих фрагментов керна.

После измельчения образца необходимо просеять порошок через сито с размером ячеек 0,25 мм. Отобранную фракцию образца экстрагируют органическим растворителем (четыреххлористым углеродом CCl4 или хлороформом CHCl3). Для экстрагирования можно использовать следующий способ.

В стеклянный стаканчик помещают просеянный образец, добавляют растворитель и выдерживают некоторое время, сливают растворитель и заливают новую партию. Повторяют до тех пор, пока растворитель не будет оставаться чистым. После этого образец высушивают при 105 оС и отбирают для взвешивания.

Далее взвешенный образец смачивают пластовым флюидом (нефтью или водой). Для этого через слой толщиной 25-30 мм дезинтегрированной породы профильтровывают изовискозную модель нефти или модель пластовой воды. Избыток жидкости удаляется фильтрованием на воронке Бюхнера.

Также для смачивания возможно применить следующий способ. В стеклянный стаканчик помещают взвешенный образец, добавляют пластовый флюид (нефть или воду) так, чтобы покрыть весь образец и выдерживают примерно 12 ч. После этого сливают излишек пластового флюида, а саму навеску осушают фильтровальной бумагой.

В реактор помещают необходимое количество дезинтегрированного, смоченного пластовым флюидом керна, затем быстро прибавляют 10-кратный избыток раствора кислоты и определяют скорость растворения породы в кислоте волюметрическим способом в соответствии с методикой.

### СКОРОСТЬ РАСТВОРЕНИЯ ГЛИНИСТЫХ КОМПОНЕНТОВ В ГЛИНОКИСЛОТЕ ПРИ ПЛАСТОВОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Опыты по растворению глинистых компонентов (бентонит, монтмориллонит, каолинит, гидрослюды), входящих в состав пластов-коллекторов, проводятся с кислотными составами, содержащими фтористые соединения и предназначенными для обработки терригенных коллекторов.

***Аппаратура и реактивы:***

* 3 навески глины массой 2,0 г каждая;
* 3 бумажных фильтра из фильтровальной бумаги;
* 4 тефлоновых стакана;
* 3 тефлоновых воронки;
* аналитические весы с точностью 0,1 мг;
* мерный пластмассовый цилиндр объемом 100 мл с ценой деления не более 1 мл;
* шкаф сушильный с терморегулятором;
* баня или термостат;
* часы;
* испытуемый кислотный состав. Количество испытуемого раствора около 15 мл (в 2,5 раза больше массы навески, умноженной на количество измерений).

***Методика эксперимента.***

Навески глины сушатся до постоянной массы при температуре 105 °C.

Навеску глины в количестве 2,0 г, взятую с точностью до ± 0,0001 г помещают в тефлоновый стаканчик и заливают 5 мл кислотного состава. Затем выдерживают в течение 5 мин при пластовой температуре. После чего содержимое стаканчика количественно переносят на бумажный фильтр, предварительно высушенный до постоянного веса. Остатки глины на фильтре от кислоты промывают несколькими порциями дистиллированной воды до рН ~ 7 (по универсальному индикатору). И затем фильтр с отмытыми остатками глины высушивают в сушильном шкафу при температуре 105 0С до постоянного веса.

Аналогично проводят испытания для времени 15 и 30 минут.

***Обработка результатов.***

Растворимость глины, %, рассчитывали по формуле (16):

|  |  |
| --- | --- |
|  | (16) |

где:

*m1* – масса глины до опыта, г;

*m2* – масса глины после опыта, г.

Скорость растворения глины рассчитывается по формуле (17):

|  |  |
| --- | --- |
|  | (17) |

где:

*t* – время испытания, мин;

*V*г – скорость растворения глины, мин-1.

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

### РАСТВОРИМОСТЬ КВАРЦЕВОГО ПЕСКА

Опыты по растворению кварцевого песка проводятся с кислотными составами, содержащими фтористые соединения и предназначенными для обработки терригенных коллекторов. В качестве образцов кварца применяют фракцию кварцевого песка 0,1-0,2 мм.

***Аппаратура и реактивы:***

* 3 навески кварцевого песка массой 2,0 г каждая;
* 3 бумажных фильтра из фильтровальной бумаги;
* 4 тефлоновых стакана;
* 3 тефлоновых воронки;
* аналитические весы с точностью 0,1 мг;
* мерный пластмассовый цилиндр объемом 100 мл с ценой деления не более 1 мл;
* шкаф сушильный с терморегулятором;
* баня или термостат;
* часы;
* испытуемый кислотный состав. Количество испытуемого раствора около 15 мл (в 2,5 раза больше массы навески, умноженной на количество измерений).

***Методика эксперимента.***

Навески кварцевого песка сушатся до постоянной массы при температуре 120 °C.

Навеску кварцевого песка в количестве 2,0 г, взятую с точностью до ± 0,0001 г аккуратно переносят в тефлоновый стакан, в который приливали 5 мл рабочего раствора кислоты. После тщательного перемешивания стакан прикрывают крышкой. Затем выдерживают в течение 5 мин при пластовой температуре. После чего содержимое стаканчика количественно переносят на бумажный фильтр, предварительно высушенный до постоянного веса. Остатки кварцевого песка на фильтре от кислоты промывают несколькими порциями дистиллированной воды до рН ~ 7 (по универсальному индикатору). И затем фильтр с отмытыми остатками кварцевого песка высушивают в сушильном шкафу при температуре 120 0С до постоянного веса.

Аналогично проводят испытания для времени 10, 15, 20, 30, 60 и 300 минут.

***Обработка результатов.***

Растворимость кварцевого песка, %, рассчитывали по формуле (18):

|  |  |
| --- | --- |
|  | (18) |

где:

m1 – масса кварцевого песка до опыта, г;

m2 – масса кварцевого песка после опыта, г.

Скорость растворения рассчитывается по формуле (19):

|  |  |
| --- | --- |
|  | (19) |

где:

t – время испытания, мин;

Vк – скорость растворения кварцевого песка, мин-1.

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

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ФАЗОВОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ КЕРНА

К тестированию допускаются ХР или их растворы в соответствие с требованиями раздела 6 настоящих Типовых требований.

Целями исследований являются:

* определение фильтрационных параметров: проницаемость модели пористой среды по флюиду до и после фильтрации ХР;
* определение необходимого объема закачки кислотного состава (до образования высокопроводящего канала, до улучшения фильтрационных свойств после очистки от осложняющих факторов и др.);
* определение максимального градиента давления при закачке кислотного состава и построение зависимости градиента давления от объема закачки;
* определение оптимальной скорости закачки кислотного состава.

Подготовка пористых сред к исследованиям осуществляется в соответствии с основными требованиями Положения Компании № П1-01.03 Р-0136 «Исследование керна».

Для выполнения фильтрационных исследований подбираются модели коллектора, соответствующие литологическим и петрофизическим свойствам изучаемого объекта. В качестве моделей могут рассматриваться стандартные цилиндрические образцы керна, модель трещины, насыпная модель из дезинтегрированного натурного керна (в случае если это соответствует основному типу проводимости, характерному для объектов группы месторождений ***ОГ***) или пропанта.

При создании модели трещины использовать непроницаемые образцы керна объекта разработки, предварительно проэкстрагированные спиртобензольной смесью в аппаратах Сокслета, отмытые от солей дистиллированной водой и высушенные в сушильном шкафу. Для обеспечения постоянной величины зазора модели трещины и предотвращения плотного смыкания трещины на одну ее половинку по внешнему краю накладываются полоски фольги толщиной соответствующей раскрытости трещины на объекте.

Сравнение разных ХР и подбор оптимальной скорости закачки ХР для 1 объекта должно проводиться по единой методике (включая подготовку образцов) в одинаковых термобарических условиях. Самым главным фактом является использование моделей коллектора с одинаковыми петрофизическими свойствами.

Несмотря на то, что образцы кернового материала могут быть отобраны из одного объекта одного и того же месторождения и иметь одинаковый состав, но все же параметры (пористость и проницаемость) образцов кернов могут существенно различаться, что свидетельствует о наличии разной разветвленности поровых каналов в керне.

Рассчитать и оценить влияние каждого фактора испытываемой системы (минеральный состав породы, её структуру, флюиды, ХР) на показатели фильтрации является задачей многофакторной, требующей изучения каждой отдельной составляющей для понимания особенностей и путей поиска более эффективных составов.

Проведение фильтрационных испытаний на дезинтегрированном (молотом) керне («насыпные модели») позволяет не учитывать структуру порового пространства и особенности минералогического состава конкретных кернов.

Насыпная модель из дезинтегрированного керна позволяет смешать весь объем материала и изучать особенности воздействия ХР на минералы, слагающие пласт.

Однако применение насыпной модели из дезинтегрированного кернового материала и модели трещины для моделирования ОПЗ рекомендуется проводить только в крайнем случае, при отсутствии возможности составления других вариантов модели коллектора.

Допускается использовать насыпные модели при тестировании кислотных ХР за исключением объектов коллектора, которые сложены карбонатными горными породами.

Начальные условия насыщенности флюидами для проведения исследования создаются исходя из требуемых условий (начальные, текущие или условия поздней стадии разработки коллектора). В зависимости от условий насыщенности модели коллектора могут быть насыщены либо на 100% одним флюидом (методом вакуумирования или вытеснения), либо могут быть созданы условия остаточной флюидонасыщенности (методом вытеснения, центрифугирования, полупроницаемой мембраны или капиллярной вытяжки).

***В испытаниях используется изовискозная модель нефти и модель пластовой воды.***

Физико-химические свойства модели изовискозной нефти представлены в Таблице 8.

**Таблица 8**

**Физико-химические свойства модели изовискозной нефти**

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Месторождение** | **Объект разработки** | **Плотность изовискозной нефти при**  **t = 20,0 ℃, кг/м3** | **Кинематическая вязкость изовискозной нефти**  **при 20 °С, мм2/с** | **Содержание, масс %** | | |
| **Парафинов** | **Асфальтенов** | **Смол** |
| **-** | **-** | **-** | **-** | **-** | **-** | **-** |

Эксперименты проводятся на специальных установках, основными функциональными частями которых являются термостатируемая насыпная модель пласта или «кернодержатель» для опытов с керном (образцом породы продуктивного пласта). Керны подготавливают, экстрагируя от углеводородов и воды. Все эксперименты проводят в одинаковых термобарических условиях пласта изучаемого объекта разработки, для обеспечения равных условий проведения опытов и возможности сравнения нескольких составов между собой. Насосы для создания прямого и обратного направления фильтрации различных технологических жидкостей, дифференциальный манометр для измерения перепада давления в системе и приемник для фиксирования показателей замеров являются составляющими фильтрационной установки. При выполнении экспериментов, направленных на тестирование реагентов и составов, предназначенных для улучшения фильтрационно-емкостных свойств, критерии подобия фактически не соблюдают. В процессе таких экспериментов изучается влияние на фильтрационно-емкостные свойства реакции исследуемого состава с компонентами породы, слагающими пористую среду реального коллектора, и пластовыми флюидами, которые заполняют поровые каналы, поэтому серию лабораторных экспериментов проводят на единичных образцах кернов.

Режимы фильтрации базового флюида в опытах подбираются исходя из режимов разработки коллектора. Режим фильтрации ХР задается исходя из планируемых режимов проведения операции ОПЗ на месторождении.

Перед проведением опыта модель коллектора фотографируется (за исключением насыпной модели).

На начальном этапе производится замер «базовых» фильтрационных параметров по флюиду.

**Методика проведения испытаний:**

* фильтрация модели пластовой воды через водонасыщенный образец керна в количестве не менее 3-х поровых объёмов с постоянным расходом до стабилизации перепада давления. Определение коэффициента проницаемости по модели пластовой воды;
* фильтрация изовискозной нефти через образец керна в количестве не менее 3-х поровых объемов с постоянным расходом до стабилизации перепада давления. Определение коэффициента фазовой проницаемости по нефти до обработки ХР;
* фильтрация ХР через образец керна с постоянным расходом до прорыва (момент прорыва определяется по резкому снижению перепада давления) или градиентом давления до наступления одного из условий:
* образование высокопроводящего канала (резкое снижение градиента давления);
* затухание фильтрации (достижение максимально допустимого градиента давления или отсутствие фильтрации ХР - снижение проницаемости более, чем в 100 раз);
* стабилизация параметров фильтрации на протяжении не менее 100% порового объема.

На этой стадии определяется объем прокачанной жидкости до прорыва, максимальный градиент давления при закачке ХР:

* выдержка ХР в керне 60 минут;
* фильтрация изовискозной нефти через образец керна в количестве не менее 3-х поровых объемов с постоянным расходом до стабилизации перепада давления. Определение коэффициента фазовой проницаемости по нефти после обработки ХР.

Рассчитывается коэффициент восстановления (или кратность увеличения) фазовой проницаемости по флюиду после обработки ХР.

После опытов модель коллектора извлекается из кернодержателя и фотографируются входной и выходной торцы керна (при возможности).

### ОБЪЕМНОЕ РАСШИРЕНИЕ КЕРНА ПРИ КОНТАКТЕ С НЕЙТРАЛИЗОВАННЫМ КИСЛОТНЫМ СОСТАВОМ ПРИ ПЛАСТОВОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

В связи с тем, что на оценку набухаемости горной породы могут воздействовать процессы растворения и вторичного осадкообразования, испытания проводятся на нейтрализованных растворах кислоты.

Требование: объемное расширение керна при контакте с нейтрализованным кислотным составом при пластовой температуре в течение 7 часов должно быть не выше, чем на 10 % (отн.) от аналогичного показателя на модели пластовой воды.

Для испытания применяется метод Жигача-Ярова.