****

|  |
| --- |
| **ПРИЛОЖЕНИЕ 3**  **К ТИПОВЫМ ТРЕБОВАНИЯМ КОМПАНИИ**  **«ПРИМЕНЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЙ ХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ПРИЗАБОЙНОЙ ЗОНЫ СКВАЖИН»** |

**ХАРАКТЕРИСТИКИ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ ТИПОВЫХ КОЛЬМАТАНТОВ**

**№ П1-01.03 ТТР-0103**

**ВЕРСИЯ 1**

**МОСКВА**

**2****024**

СОДЕРЖАНИЕ

[1. КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ КОМПОНЕТОВ КОЛЬМАТАНТОВ 3](#_Toc157688812)

[2. ФИЗИКО – ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОЛЬМАТАНТОВ 9](#_Toc157688813)

[3. ИСТОЧНИКИ И PVT-ПАРАМЕТРЫ, БЛАГОПРИЯТНЫЕ ДЛЯ ОБРАЗОВАНИЯ КОЛЬМАТАНТОВ 10](#_Toc157688814)

[4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГРУППОВОГО СОСТАВА КОЛЬМАТАНТА 11](#_Toc157688815)

[4.1. РЕАГЕНТЫ, МАТЕРИАЛЫ И ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА КОЛЬМАТАНТОВ 11](#_Toc157688816)

[4.2. ВЛАЖНОСТЬ (СОДЕРЖАНИЕ ВОДЫ) 12](#_Toc157688817)

[4.3. АСПО И НЕФТЕПРОДУКТЫ (КОМПОНЕНТЫ, РАСТВОРИМЫЕ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ) 12](#_Toc157688818)

[4.4. КАРБОНАТЫ (КАЛЬЦИТ, ДОЛОМИТ, СИДЕРИТ) 13](#_Toc157688819)

[4.5. НЕКАРБОНАТНЫЕ КОМПОНЕНТЫ, РАСТВОРИМЫЕ В СОЛЯНОЙ КИСЛОТЕ (ПРОДУКТЫ КОРРОЗИИ, СОЛИ ЖЕЛЕЗА, ГАЛИТ) 13](#_Toc157688820)

[4.6. КОМПОНЕНТЫ, РАСТВОРИМЫЕ В ГЛИНОКИСЛОТЕ 14](#_Toc157688821)

[4.7. КОМПОНЕНТЫ, НЕ РАСТВОРИМЫЕ В КИСЛОТАХ И РАСТВОРИТЕЛЯХ (БАРИТ, ГИПС) 15](#_Toc157688822)

[4.8. КОМПОНЕНТЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРЫ 15](#_Toc157688823)

[5. ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ КОЛЬМАТАНТА 16](#_Toc157688824)

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ КОМПОНЕТОВ КОЛЬМАТАНТОВ

#### ОБЩАЯ ИНФОМАЦИЯ

**Отбор проб кольматантов и маркировка**: отбор проб производят методом конверта путем взятия части образца с 4 точек расположенных по краям образца и 1 точки с центра. Поверхность перед отбором должна быть сухой, зачищена от пленки, ржавчины, жирных и масляных следов. Масса образца для проведения анализа должна быть не менее 500 грамм.

Допускается взятие пробы кольматанта для анализа с помощью приспособлений (шпатель, лопатка и др.).

Отобранную пробу кольматанта помещают в герметичную упаковку, исключающую изменение веса и характеристик пробы (высыхание, испарение и др.).

На упаковку наносятся обозначения содержащие информацию:

* месторождение, куст, скважина, место отбора пробы;
* дату и время отбора пробы;
* оборудование, из которого отобрана проба;
* характеристика пробы (отложение соли, АСПО, твердые частицы и др.);
* Фамилия И.О. и должность.

**Групповой состав кольматантов** **(число и доля компонентов)** определяется по реакции на контакт с основными реагентами (тест с реагентом), применяемыми для химических ОПЗ.

**Хранение проб кольматантов.** Хранят пробы кольматантов при комнатной температуре или в условиях, не позволяющих изменяться их агрегатному состоянию (замерзание, испарение и др.). Срок хранения должен быть минимальным для обеспечения доставки пробы в лабораторию для анализа.

Инженер-химик химико-аналитической лаборатории, принимая пробы кольматантов, заносит в журнал приема проб всю информацию о пробе и при необходимости (или отсутствии части ее) запрашивает ее дополнительно.

Основные типы кольматантов представлены в Таблице 1.

**Таблица 1**

**Типы кольматантов**

| **№** | **Компоненты кольматантов** | **Тест реагентом** | **Групповой признак** | **Типовой реагент**  **для ОПЗ** |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | Карбонатные соли (кальцит, доломит) | Соляная кислота | Полное растворение | Соляная кислота, катионактивное ПАВ, ОЭДФ (1-2%) |
| 2 | Продукты коррозии, соли железа, галит | Полное растворение | Соляная кислота, катионактивное ПАВ, ОЭДФ (2%) |
| 3 | Глина, песок, терригенные минералы | Глинокислота | Растворение (не полное) | Глинокислота, катионактивное ПАВ |
| 4 | АСПО | Органический растворитель | Растворение | Органич. растворитель с ароматикой |
| 5 | Эмульсии | Растворение (не полное) | Органич.растворитель, деэмульгатор |
| 6 | Полимеры | Перекисный деструктор | Снижение вязкости | Соляная кислота с деструктором (0,5-2%) |
| 7 | Барит, целестин, гипс | Любой | Не растворим в кислотах | Соляная кислота, катионактивное ПАВ, ОЭДФ (2%) |

#### КАРБОНАТНЫЕ СОЛИ (КАЛЬЦИТ, ДОЛОМИТ)

**Внешний вид**: белые, серые или коричневые (при наличии солей железа) кристаллы или масса (Рисунок 1).

**Физические свойства**: немагнитная масса, плотностью до 2,7 г/см3.

**Химические свойства**: не растворим в воде, спиртах, органических растворителях, растворимы в кислотах с интенсивным выделением пузырьков газа (Рисунок 2).

**Формула**: кальцит – карбонат кальция СаСО3, доломит – карбонат кальция, магния mСаСО3 \* *n*MgCO3.

|  |  |
| --- | --- |
| P1030475 | P1030561 |
|  |  |
| **Рис. 1 Внешний вид кальцита** | **Рис. 2 Растворение кальцита в соляной кислоте** |

#### ПРОДУКТЫ КОРРОЗИИ (ОКСИДЫ ЖЕЛЕЗА)

**Внешний вид**: Кристаллы или масса коричневого цвета, возможно проявление ферромагнетизма (притягиваются к магниту), Рисунок 3.

**Физические свойства**: Масса, плотностью до 5,2 г/см3.

**Химические свойства**: Частично или полностью растворимые в соляной кислоте. Кислотный раствор желтого или коричневого цвета, Рисунок 4. Растворим в глинокислоте. При наличии примеси кальцита возможно выделение газа при контакте с соляной кислотой.

Не растворим в органических растворителях.

**Формула**: гидратированный оксид железа (II, III) - Fe3O4 \* nH2O или гидратированный оксид железа (III) Fe2O3 \* nH2O.

|  |  |
| --- | --- |
| P1030481 | P1030512 |
|  |  |
| **Рис. 3 Внешний вид продуктов  коррозии (оксиды железа)** | **Рис. 4 Растворение продуктов  коррозии в соляной кислоте** |

#### ГЛИНА (БЕНТОНИТ, КАОЛИНИТ, ТЕРРИГЕННЫЙ МАТЕРИАЛ)

**Внешний вид**: Порошок серого или коричневого цвета, Рисунок 5.

**Физические свойства**: твердые частицы плотностью до 2,5 г/см3.

**Химические свойства**: Нерастворимый в соляной кислоте порошок серого или коричневого цвета. При перемешивании с водой, солевыми растворами, соляной кислотой порошок легко взмучивается с образованием коллоидного раствора (Рисунок 6). Растворим в глинокислоте. При наличии в глине примеси кальцита возможно незначительное выделение газа и (или) окрашивание раствора в светло-желтый цвет (из-за примеси солей железа) при контакте глины с соляной кислотой.

Частично или полностью растворима в глинокислоте. Не растворима в органических растворителях.

**Формула (каолинит)**: гидратированный силикат алюминия - Al2(Si2O5)(OH)4.

|  |  |
| --- | --- |
| P1030575 | P1030579 |
|  |  |
| **Рис. 5 Внешний вид бентонита** | **Рис. 6 Суспензия (взвесь) глины в воде** |

#### ПЕСОК (КВАРЦ)

**Внешний вид**: Блестящие кристаллы серого, темного или светло-серого (редко прозрачны) цвета, Рисунок 7.

**Физические свойства**: твердые кристаллы плотностью до 2,65 г/см3.

**Химические свойства**: Нерастворимые в воде, в органических растворителях, в соляной кислоте кристаллы или твердые частицы серого или коричневого цвета (Рисунок 8). При наличии примеси кальцита возможно незначительное выделение газа и (или) окрашивание раствора в светло-желтый цвет (примеси солей железа) при контакте с соляной кислотой.

Частично или полностью растворим в глинокислоте. При наличии примеси кальцита возможно незначительное выделение газа и (или) окрашивание раствора в светло-желтый цвет (примеси солей железа) при контакте с соляной кислотой.

**Формула (кварц)**: двуокись кремния - SiO2 (с примесью оксидов железа, алюминия).

|  |  |
| --- | --- |
| **Железо+кальцит, после соляной к-ты(кварц, гипс, барит)-4** | P1030488 |
|  |  |
| **Рис. 7 Внешний вид песка** | **Рис. 8 Внешний вид отмытого кварцевого песка** |

#### АСФАЛЬТЕНЫ

**Внешний вид**: Наиболее высокомолекулярные компоненты нефти, твердые хрупкие вещества черного или бурого цвета, Рисунок 9.

**Физические свойства**: твердые кристаллы (после выделения в индивидуальном виде) или аморфная масса плотностью выше 1,0 г/см3. Размягчаются в инертной атм при 200-300°С с переходом в пластичное состояние.

**Химические свойства**: Растворяются в ароматических растворителях, хлороформе, сероуглероде (Рисунок 10), нерастворимы в спиртах, ацетоне, бензине газовов стабилизированном (Рисунок 11). При нагревании размягчаются, но не плавятся. В нефти присутствуют в виде коллоидов. Выпадают в осадок при разведении нефти с бензином газовым стабилизированным (1:20). Склонны к ассоциации с образованием надмолекулярных структур, в виде стопки плоских молекул с расстоянием между ними около 0,40 нм.

Если вещество густое, пастообразное или твердое при комнатной температуре, растворяется в ароматических растворителях, не растворяется в бензине газовом стабилизированным, его плотность 1 г/см3 и выше, то вероятно это асфальтены (или смесь смол и асфальтенов).

**Формула**: Асфальтены – гетероатомные соединения, содержащие атомы азота, кислорода, серы и имеющие переменный состав.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| P1030525 | P1030529 | P1030554 |
|  |  |  |
| **Рис. 9 Внешний вид асфальтенов** | **Рис. 10 Растворение асфальтенов в толуоле** | **Рис. 11 Поведение асфальтенов в бензине газовом стабилизированным** |

#### СМОЛЫ

**Внешний вид**: вещества от светло-коричневого до черного цвета (молекулярный вес 400-1500, Рисунок 12) от липкой текучей массы до хрупкого аморфного твердого вещества.

**Физические свойства**: вещества от липкой текучей массы до хрупкого аморфного твердого вещества плотностью 0,99-1,08 г/см3.

**Химические свойства**: Не растворимы в воде, кислотах, спиртах. Растворяются в ароматических и алифатических растворителях, бензине газовом стабилизированным. Размягчаются в инертной атм 35-90 °С (Рисунок 13).

Если вещество густое, пастообразное или твердое при комнатной температуре, растворяется в бензине газовом стабилизированном, ароматических растворителях и его плотность 0,99 г/см3 и выше, то вероятно это смола или смесь смол и асфальтенов.

**Формула**: Смолы – гетероатомные соединения, содержат гетероатомы азота, кислорода, серы, имеют переменный состав, молекулярная масса 400÷1500 ед.

|  |  |
| --- | --- |
| DSC02377 | DSC02386 |
|  |  |
| **Рис. 12 Внешний вид смол** | **Рис. 13 Растворение смол в Нефрасе** |

#### ПАРАФИНЫ

**Внешний вид**: Твердые вещества (в индивидуальном виде) от серо-белого до черного цвета (Рисунки 14, 15).

**Физические свойства**: Выделяются (кристаллизуются) из нефти при вымораживании (депарафинизация) в виде от текучей массы до хрупкого аморфного твердого вещества. Молекулярный вес до 500 г/моль. Плавятся при температуре 30÷65 оС. Плотность ниже 0,9 г/см3 (часто 0,8÷0,9 г/см3).

**Химические свойства**: Смесь предельных углеводородов. Растворимы в бензине газовом стабилизированном и ароматических растворителях. Не растворимы в воде, кислотах, спиртах.

Если вещество не плавится при комнатной температуре, растворяется в бензине газовом стабилизированном и Нефрасе, его плотность меньше 0,9 г/см3, вероятно это парафин.

**Формула**: Твердые парафины CnHm 16 ≤ n ≤ 35. Церезины n ≥ 36.

|  |  |
| --- | --- |
| P1030562 | P1030546 |
|  |  |
| **Рис. 14 Внешний вид парафинов** | **Рис. 15 Внешний вид парафинов** |

#### ГИПС

**Внешний вид**: белые, серые или коричневые (при наличии солей железа) кристаллы или масса (Рисунок 16).

**Физические свойства**: немагнитная масса, плотностью до 2,3 г/см3. Отличительным признаком гипса от барита (плотность до 4,7 г/см3) является плотность не более 2,3 г/см3.

**Химические свойства**: мало растворим в воде (2 г/л) и в растворе соляной кислоты (фото 17), не растворим в спиртах, органических растворителях. При наличии примеси кальцита возможно частичное растворение и незначительное выделение газа и (или) окрашивание раствора в светло - желтый цвет (примеси солей железа) при контакте с соляной кислотой.

**Формула**: гипс – дигидрат сульфата кальция СаSО4\*2H2O.

|  |  |
| --- | --- |
| P1030595 | P1030601 |
|  |  |
| **Рис. 16 Внешний вид гипса** | **Рис. 17 Поведение гипса в соляной кислоте** |

#### БАРИТ, ЦЕЛЕСТИН

**Внешний вид**: белые, серые или коричневые (при наличии солей железа) кристаллы или масса (Рисунок 18).

**Физические свойства**: немагнитная масса, плотностью 4,3÷4,7 г/см3 (барит) или 3,96 г/см3 (целестин). Отличительным признаком барита от гипса (плотность не более 2,3 г/см3) является более высокая плотность до 4,7 г/см3.

**Химические свойства**: не растворим в воде, спиртах, органических растворителях, кислотах (рис. 19). При наличии примеси кальцита возможно частичное растворение и незначительное выделение газа и (или) окрашивание раствора в светло-желтый цвет (примеси солей железа) при контакте с соляной кислотой.

**Формула**: барит – сульфат бария, ВаSО4, целестин – сульфат стронция SrSО4.

|  |  |
| --- | --- |
| P1030473 | P1030501 |
|  |  |
| **Рис. 18 Внешний вид барита** | **Рис. 19 Поведение барита в соляной кислоте** |
|  |  |

ФИЗИКО – ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОЛЬМАТАНТОВ

Физико-химические характеристики компонентов кольматантов приведены в Таблице 2.

**Таблица 2**

**Физико-химические характеристики компонентов кольматантов**

| **КОМПОНЕНТ КОЛЬМАТАНТА**\* | **ВНЕШНИЙ ВИД** | **ПЛОТНОСТЬ, г/см3** | **РАСТВОРИМОСТЬ В** | | |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **КИСЛОТЕ** | **БГС** | **Нефрас-Ар, С** |
| Кальцит | Серовато-белый порошок | ≤2.7 | Р с выдел. газа | Н | Н |
| Барит | Серовато-белый порошок | ≤4.5 | Н | Н | Н |
| Целестин | Серовато-белый порошок | ≤3.96 | Н | Н | Н |
| Гипс | Серовато-белый порошок | ≤2.7 | Н | Н | Н |
| Глина | Бело-серый или коричн. аморфный порошок | ≤2.5 | Н – в соляной  Р– в глинокислоте | Н | Н |
| Песок | Твердые порошок бело-серого или темного цвета | ≤2.65 | Н – в соляной  Р– в глинокислоте | Н | Н |
| Оксиды железа | Темно-коричневый или черный порошок | ≤5.2 | Р, раствор  желто-коричневый | Н | Н |
| Парафины | Густая белая или черная паста или твердая масса | 0.8÷0.9 | Н | Р | Р |
| Смолы | Аморфная масса от темно-бурого до черного цвета | 1.0÷1.1 | Н | Р | Р |
| Асфальтены | Густая черная или темно-бурая или твердая масса | 1.0÷1.1 | Н | Н | Р |
| Н – не растворим, Р – растворим. БГС – бензин газовый стабилизированный.  \* Компоненты часто отлагаются совместно с преобладанием одного из них. | | | | | |

ИСТОЧНИКИ И PVT-ПАРАМЕТРЫ, БЛАГОПРИЯТНЫЕ ДЛЯ ОБРАЗОВАНИЯ КОЛЬМАТАНТОВ

Возможные источники и PVT-параметры, благоприятные для образования кольматантов, приведены в Таблице 3.

**Таблица 3**

**Источники и PVT-параметры, благоприятные для образования кольматантов**

| **Компонент кольматанта** | **Источник** | **PVT условия** |
| --- | --- | --- |
| Кальцит, доломит  (карбонаты кальция, магния) | Пересыщенная ионами кальция и гидрокарбонат ионами (углекислый газ) попутная вода. Растворы хлористого кальция и Триасалта-СТ (растворы глушения) | Снижение забойного давления, повышение температуры |
| Барит  (сульфат бария) | Пересыщенная ионами бария и сульфат ионами вода. Попадание барита (утяжелитель бурового раствора) в пласт при бурении скважины. Применение сульфит спиртовой барды (ССБ), сульфатов, алкилсерной кислоты, персульфатов (деструктор геля ГРП) | Концентрационное пересыщение |
| Гипс  (сульфат кальция) | Пересыщенная ионами кальция и сульфат ионами попутная вода; ССБ, сульфаты, алкилсерная кислота, сульфитный щелок | Повышение температуры |
| Глина, Песок | Слабо сцементированный или нормальный коллектор после ГРП, СКО | Разрушение коллектора при ГРП, СКО |
| Оксиды железа | Коррозия обсадной колонны и скважинного оборудования, ОПЗ реагентами с железом (СКО) | СКО, хлоркальциевые растворы глушения |
| Парафины | Парафинистая нефть, ОПЗ растворителями | Снижение температуры, давления, разгазирование Р(заб)<Р(нас) |
| Асфальтены  смолы | Миграция нативных (пластовых) АС, смешение несовместимых кислот и нефти | Повышение Р(пл.),  Р(пл) – Р(нас) > 200 атм |

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГРУППОВОГО СОСТАВА КОЛЬМАТАНТА

* 1. РЕАГЕНТЫ, МАТЕРИАЛЫ И ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА КОЛЬМАТАНТОВ

РЕАГЕНТЫ:

* кислота соляная реактивная по Государственному стандарту ГОСТ 3118-77\* (СТ СЭВ 4276-83) «Реактивы. Кислота соляная. Технические условия» (марки «ч», «чда», «хч»), разбавленная дистиллированной водой до концентрации 12 % (масс.);
* толуол по Межгосударственному стандарту ГОСТ 14710-78 «Толуол нефтяной. Технические условия»;
* спирт этиловый ректификованный, Межгосударственный стандарт ГОСТ 5962-2013 «Спирт этиловый ректификованный из пищевого сырья. Технические условия»;

смесь соляной (12÷14 % масс.) по Государственному стандарту ГОСТ 3118-77\*

(СТ СЭВ 4276-83) «Реактивы. Кислота соляная. Технические условия» и плавиковой (3÷5 % масс.) по Межгосударственному стандарту ГОСТ 10484-78 «Реактивы. Кислота фтористоводородная. Технические условия» кислот;

* вода дистиллированная по Национальному стандарту ГОСТ Р 58144-2018 «Вода дистиллированная. Технические условия».

ОБОРУДОВАНИЕ И ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА:

* весы аналитические 2 класса точности;
* весы технические лабораторные 4 класса точности с пределом взвешивания не менее 200 г. по Национальному стандарту ГОСТ Р 53228-2008 «Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания»;
* шкаф сушильный общелабораторного назначения по ОСТ 16.0.801.397;
* плитка электрическая по Межгосударственному стандарту ГОСТ 14919-83 «Электроплиты, электроплитки и жарочные электрошкафы бытовые. Общие технические условия»;
* 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: 10 см3 – 4;
* цилиндры мерные по Межгосударственному стандарту ГОСТ 1770-74 (ИСО 1042-83, ИСО 4788-80) «Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия» вместимостью: 100 см3 – 2;
* колбы конические по Межгосударственному стандарту ГОСТ 25336-82 «Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры» вместимостью 250 см3 – 5;
* колба коническая термостойкая по Межгосударственному стандарту ГОСТ 25336-82 «Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры» вместимостью 250 см3 – 5;
* стаканы химические по Межгосударственному стандарту ГОСТ 25336-82 «Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры» вместимостью 100 см3 – 5, 250 см3 – 5;
* стаканчики для взвешивания (бюксы) по Межгосударственному стандарту ГОСТ 25336-82 «Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры» – 5;
* чашка фарфоровая по Государственному стандарту ГОСТ 9147-80\* «Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия»– 5;
* стаканчик фторопластовый объемом 100 см3 – 5 шт;
* фильтры бумажные обеззоленные «красная лента» по Межгосударственному стандарту ГОСТ 12026-76 «Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия».
  1. ВЛАЖНОСТЬ (СОДЕРЖАНИЕ ВОДЫ)

В кольматантах, представляющих собой отложения АСПО, эмульсии, содержание воды определяется методом, описанным в Межгосударственном стандарте ГОСТ 2477-2014 «Нефть и нефтепродукты. Метод определения содержания воды» путем отгонки с органическим растворителем (метод Дина-Старка). Содержание воды (в % масс.) записывают в итоговую таблицу.

Для определения воды методом Дина-Старка взвешивают 20,0±5,0 г кольматанта с точностью до четвертого десятичного знака (m1) и помещают в колбу для отгонки воды.

Если кольматант оставляет следы на бумаге, имеет жидкую консистенцию, вес кольматанта определяют по разнице колбы с кольматантом (m2),масс пустой колбы (m3) и с точностью до четвертого десятичного знака:

m1 = m2 - m3. (1)

В качестве растворителя для отгонки воды используют толуол. Кольматант заливают 100 см3 толуола и отгоняют растворитель с водой в приемную мерную пробирку аппарата Дина-Старка. Отгонку ведут до прекращения роста воды в мерной пробирке. Массу воды в мерной пробирке определяют по градуировочным делениям (m4).

Содержание воды (Х1, в % масс.) определяют по формуле (1):

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

* 1. АСПО И НЕФТЕПРОДУКТЫ (КОМПОНЕНТЫ, РАСТВОРИМЫЕ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ)

После отгонки воды разбирают аппарат Дина-Старка. Кольматант с остатками растворителя фильтруют через воронку с бумажным фильтром. Бумажный фильтр предварительно сушат в сушильном шкафу при температуре 105 оС и взвешивают. Результат взвешивания в граммах записывают с точностью до четвертого десятичного знака – m5.

Твердый остаток из колбы полностью переносят с порциями растворителя на фильтр. Твердый осадок на фильтре промывают 3 порциями толуола по 3-5 см3. Затем фильтр помещают в фарфоровую чашку и сушат в сушильном шкафу при температуре 105оС 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 – m6.

Содержание АСПО и нефтепродуктов (Х2, в % масс.) определяют по формуле (3):

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Х2 = | m1 - m4 - (m6 - m5)\*100% | = | m1 - m4 - (m6 - m5)\*100% | . (3) |
| m2 - m3 | m1 |

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Исходный кольм-1** | **Влажность, псоле сушки-2** | **АСПО и нефтепрод, после толуола(кальцит, галит, железо, кварц, гипс)-3** |
|  |  |  |
| **Рис. 20 Кольматант до начала анализа** | **Рис. 21 Кольматант после сушки в сушильном шкафу** | **Рис. 22 Кольматант после экстракции воды и АСПО** |

* 1. КАРБОНАТЫ (КАЛЬЦИТ, ДОЛОМИТ, СИДЕРИТ)

Плоскодонную колбу объемом 250 см3, покрытую часовым стеклом взвешивают на весах. Результат взвешивания в граммах записывают с точностью до четвертого десятичного знака – m7.

Навеску кольматанта, взятую после определения влажности и АСПО (после операции 4.3) массой 5,0±2,0 грамм помещают в колбу, покрывают часовым стеклом и взвешивают. Результат взвешивания в граммах записывают с точностью до четвертого десятичного знака – m8. Допускается уменьшить массу навески до 2,0±0,5 грамм.

В химический стаканчик объемом 100 см3 наливают 70 см3 соляной кислоты концентрации 10-12%. Покрывают стаканчик часовым стеклом и взвешивают на весах. Результат взвешивания в граммах записывают с точностью до четвертого десятичного знака – m9.

В плоскодонную колбу с кольматантом приливают соляную кислоту порциями по 3-7 см3, каждый раз прикрывая ее часовым стеклом до прекращения выделения газа. Для лучшего массообмена рекомендуется перемешивать содержимое колбы вращательными движениями.

После прекращения выделения газов колбу, покрытую часовым стеклом, взвешивают на весах. Результат взвешивания в граммах записывают с точностью до четвертого десятичного знака – m10.

Стаканчик с остатками отработанной кислоты, покрытый часовым стеклом, взвешивают на весах. Результат взвешивания в граммах записывают с точностью до четвертого десятичного знака – m11.

Содержание карбонатов, в пересчете на кальцит (Х3, в % масс.) определяют по формуле (4):

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Х3 = | (m8  + m9) – (m10 + m11)\*100 | \*(100 - Х1 - X2). | (4) |
| (m8- m7)\*100 |

* 1. НЕКАРБОНАТНЫЕ КОМПОНЕНТЫ, РАСТВОРИМЫЕ В СОЛЯНОЙ КИСЛОТЕ (ПРОДУКТЫ КОРРОЗИИ, СОЛИ ЖЕЛЕЗА, ГАЛИТ)

В плоскодонную колбу с продуктом и соляной кислотой, после проведения операции по п. 4.3, приливают остатки соляной кислоты (из стаканчика после операции по п. 4.4), накрывают часовым стеклом, помещают на электрическую плитку с самой малой интенсивностью нагрева и нагревают в течение 1 часа, не доводя до кипения.

После чего снимают колбу с плитки, доводят температуру до комнатной. Фильтруют содержимое колбы через бумажный фильтр, перенося твердый остаток из колбы на фильтр.

Бумажный фильтр предварительно сушат в сушильном шкафу при температуре 105оС и взвешивают. Результат взвешивания в граммах записывают с точностью до четвертого десятичного знака – m12.

Твердый осадок на фильтре промывают 3 порциями дистиллированной воды по 5-10 см3. Затем фильтр помещают в фарфоровую чашку и сушат в сушильном шкафу при температуре 105оС 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 – m13.

Содержание растворимых в соляной кислоте веществ (соли железа, продукты коррозии, Х4, в % масс.) определяют по формуле (5):

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Х4 = | (m8  - m7) – (m13 - m12) | \*(100 - Х1 - X2). | (5) |
| m8- m7 |

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **АСПО и нефтепрод, после толуола(кальцит, галит, железо, кварц, гипс)-3** | **P1030561** | **Железо+кальцит, после соляной к-ты(кварц, гипс, барит)-4** |
|  |  |  |
| **Рис. 23 Кольматант до обработки соляной кислотой** | **Рис. 24 Кольматант во время обработки соляной кислотой** | **Рис. 25 Кольматант после обработки соляной кислотой (удалены карбонаты, галит и кислоторастворимые соли)** |

* 1. КОМПОНЕНТЫ, РАСТВОРИМЫЕ В ГЛИНОКИСЛОТЕ

К кольматантам, растворимым в глинокислоте, относятся: глина, песок, терригенные минералы, обломки проппанта, некоторые остатки бурового раствора.

Осадок с фильтра после выполнения операции по п. 4.5 количественно переносят в тефлоновый стаканчик. В стаканчик наливают 20 см3 глинокислоты (смесь, содержащая 12% соляной кислоты и 4 % фтористоводородной кислоты). Стаканчик помещается в водяную баню с температурой 80 оС на 2 часа.

После чего снимают стаканчик снимают 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 105оС и взвешивают. Результат взвешивания в граммах записывают с точностью до четвертого десятичного знака – m14.

Твердый осадок на фильтре промывают 3 порциями теплой дистиллированной воды по 5÷10 см3. 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 – m15.

Содержание компонентов, растворимых в глинокислоте (Х5, в % масс.) определяют по формуле (6):

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Х5 = | (m13  - m12) – (m15 - m14) | \*(100 - Х1 - X2) . | (6) |
| m8- m7 |

|  |  |
| --- | --- |
| **Железо+кальцит, после соляной к-ты(кварц, гипс, барит)-4** | **Песок, после плавиковой к-ты(барит+гипс)-5** |
|  |  |
| **Рис. 26 Кольматант до обработки глинокислотой** | **Рис. 27 Кольматант после обработки глинокислотой (удалены кварц, глина, терригенные минералы)** |

* 1. КОМПОНЕНТЫ, НЕ РАСТВОРИМЫЕ В КИСЛОТАХ И РАСТВОРИТЕЛЯХ (БАРИТ, ГИПС)

К кольматантам, не растворимым в кислотах и растворителях, относятся: барит, гипс, остатки утяжеленного баритом бурового раствора, некоторые минералы, некоторые полимеры.

Содержание компонентов, не растворимых в кислотах и растворителях (Х6, в % масс.) определяют по формуле (7):

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Х6 = | (m15  - m14) | \*(100 - Х1 - X2) . | (7) |
| m8- m7 |

* 1. КОМПОНЕНТЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРЫ

К компонентам, содержащим полимеры, относятся остатки жидкостей ГРП (гуаровый гель), гели полиакриламида (реагенты для технологий потокоотклонения), остатки полимерного бурового раствора (гели эфиров целлюлозы - гидроксиэтилцеллюлоза, карбоксиметил целлюлоза и др.). Практически все полимеры, используемые в скважинных технологиях, водорастворимы. В скважинных условиях возможно образование концентрированных сгустков полимеров по причине отжима воды из растворов полимеров на поверхности поровом материале (коллекторе). Сгустки полимеров, извлекаемые из скважин, всегда содержат большое количество воды, глины, песка, солей.

Кольматант, с повышенным содержание полимеров, возможно распознать по наличию вязкости (тянущаяся струйка жидкости или загущенная жидкость) раствора кольматанта в воде.

**Качественная идентификация наличия полимера в кольматанте**. Навеску кольматанта, массой 25±5 грамм помещают в химический стаканчик объемом 100 см3 и заливают теплой дистиллированной водой в объеме 50 см3. Перемешивают на мешалке или вручную в течение 15 минут. После отстаивания сливают верхний слой жидкости. Если он мутный и содержит большое количество осадка, осадок центрифугируют. Раствор набирают в пипетку объемом 10 см3 и замеряют время истечения всего объема жидкости из одной и той же вертикальной пипетки. Сравнивают среднее значение из трех замеров времени истечения фильтрата кольматанта со средним значением из трех замеров времени истечения воды.

При превышении времени истечения фильтрата кольматанта над временем истечения воды в 5 и более раз, делают качественное заключение о присутствии в кольматанте полимерных компонентов.

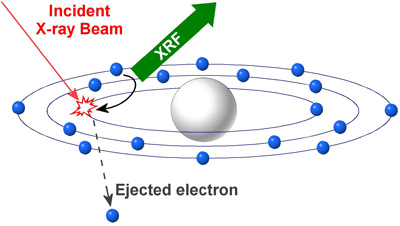
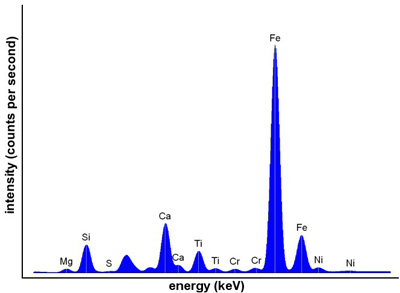
ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ КОЛЬМАТАНТА

Необходимость проведения элементного состава кольматанта возникает в ряде случаев, например, для выяснения:

* пути и источников происхождения кольматанта;
* минерального состава кольматанта;
* условий его образования и условий предотвращения его образования;
* возможности реагентов по удалению или предотвращению образования кольматанта;
* наличия того или элемента в составе кольматанта.

Наиболее универсальным, достоверным и экспрессным методом определения элементного состава твердых, сыпучих, вязких образцов кольматантов является метод ренгено-флуоресцентного анализа.

Рентгено-флуоресцентный анализ – инструментальный метод элементного анализа, основанный на изучении спектра рентгеновских лучей, испущенных образцом. Он основан на том, что при возбуждении атома удаляются электроны из внутренних оболочек. Электроны из внешних оболочек перескакивают на вакантные места, высвобождая избыточную энергию в виде кванта рентгеновского диапазона или передавая ее другому электрону из внешних оболочек (оже-электрон). По энергиям и количеству испущенных квантов судят о количественном и качественном составе анализируемого вещества.

**Рис. 28 Схема возбуждения и спектр рентгеновской флуоресценции**

В качестве источников возбуждения применяют рентгеновское излучение (первичное излучение) или электронный удар. Для анализа спектра вторичного излучения применяют либо дифракцию рентгеновских лучей на кристалле (волновая дисперсия), либо используют детекторы, чувствительные к энергии поглощенного кванта (энергетическая дисперсия).

На Рисунке 28 приведен типичный спектр рентгеновской флуоресценции вещества, состоящего из атомов нескольких элементов: железа, кальция, титана, хрома, никеля, магния, кремния и серы. Количественное содержание элементов определяют по стандартным образцам состава в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора.