

Э. Э. Ахмерова (магистрант)<sup>1</sup>, Е. А. Шафикова (к.х.н., вед. инж.)<sup>2</sup>, Г. И. Апкаримова (вед. инж.)<sup>2</sup>,  
К. Ю. Прочухан (к.х.н., доц., нач. упр.)<sup>2</sup>, Т. Р. Просочкина (д.х.н., проф., зав. каф.)<sup>1</sup>,  
И. С. Гайсин (магистрант)<sup>1</sup>, Ю. А. Прочухан (д.х.н., проф.)<sup>1,3</sup>

## ПОДБОР ЭФФЕКТИВНОГО КИСЛОТНОГО СОСТАВА ДЛЯ ОБРАБОТКИ КАРБОНАТНОГО КОЛЛЕКТОРА

<sup>1</sup> Уфимский государственный нефтяной технический университет,  
кафедра нефтехимии и химической технологии  
450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: agidel@ufanet.ru

<sup>2</sup> ООО «БашНИПНефть»,  
управление экспериментальных исследований  
450006, г. Уфа, ул. Ленина, 86/1; e-mail: ProchukhanKYu@bashneft.ru

<sup>3</sup> Башкирский государственный университет,  
кафедра высокомолекулярных соединений и общей химической технологии  
450076, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32; e-mail: dissovet2@rambler.ru

E. E. Akhmerova<sup>1</sup>, E. A. Shafikova<sup>2</sup>, G. I. Apkarimova<sup>2</sup>, K. Yu. Prochukhan<sup>2</sup>,  
T. R. Prosochkina<sup>1</sup>, I. S. Gaysin<sup>1</sup>, Yu. A. Prochukhan<sup>1,3</sup>

## SELECTION OF EFFECTIVE ACID COMPOUND FOR CARBONATE COLLECTOR TREATMENT

<sup>1</sup> Ufa State Petroleum Technological University  
1, Kosmonavtov Str., 450062, Ufa, Russia; e-mail: agidel@ufanet.ru

<sup>2</sup> LLC BashNIPneft  
86/1, Lenina Str., 450006, Ufa, Russia; e-mail: ProchukhanKYu@bashneft.ru

<sup>3</sup> Bashkir State University  
32, Zaki Validi Str., 450076, Ufa, Russia; e-mail: dissovet2@rambler.ru

Одним из широко используемых технологических методов для интенсификации притока добывающих скважин, эксплуатирующих карбонатный коллектор, является соляно-кислотная обработка (СКО). Данный вид стимуляции скважин составляет до 30% от общего количества геолого-технических мероприятий (ГТМ). Во время соляно-кислотной обработки призабойной зоны пласта (ПЗП) существуют риски образования устойчивой коллоидной системы, представленной нефтекислотной эмульсией (НКЭ). Причина возникновения такого рода эмульсий кроется в химическом составе нефти, а именно, наличии в ней асфальто-смолопарафинистых веществ (АСПВ). Полярные органические соединения, находящиеся в нефти, при размещении на границе раздела фаз нефть - вода оказывают стабилизирующее действие на эмульсию, особенно в присутствии ионов железа, снижая эффективность кислотных обработок (КО). Поэтому подбор эффективного демульгатора и стабилизатора ионов железа для кислотных составов с целью снижения рисков образования устойчивых НКЭ является весьма актуальной задачей. В работе рассматривается

To intensify the inflow of producing wells that exploit the carbonate reservoir, one of the widely used technological methods is hydrochloric acid treatment (MSE). This kind of stimulation of wells is up to 30% of the total number of geological and technical measures (GTM). During the hydrochloric acid treatment of the bottomhole formation zone (PZP), there are risks of forming a stable colloidal system, represented by an oil-acid emulsion (NCE). The reason for this kind of emulsion lies in the chemical composition of the oil, namely the presence of asphalt-tar-paraffinic substances (ASW) in it. Polar organic compounds in oil, when placed on the oil-water interface, have a stabilizing effect on the emulsion, especially in the presence of iron ions, reducing the efficiency of acid treatments. Therefore, the selection of an effective demulsifier and iron ion stabilizer for acidic compounds in order to reduce the risks of the formation of stable NCE is a very urgent task. The effect of the modifying additives of the demulsifier KR-11DE, the iron stabilizer KR-10IS, the mutual solvent KR-4D on the oil-acid emulsion, is examined and it is shown that the introduction of these modifiers in the base

Дата поступления 12.04.18

влияние модифицирующих добавок деэмульгатора KR-11ДЭ, стабилизатора железа KR-10ИС, взаимного растворителя KR-4D на нефтекислотную эмульсию и показано, что введение данных модификаторов в базовую кислоту снижает риски образования устойчивых коллоидных систем.

**Ключевые слова:** асфальто-смолопарафинистые вещества; взаимный растворитель; деэмульгатор; кислотная обработка; кислотное воздействие; коллоидная система; коэффициент извлечения нефти; нефтедобыча; нефтекислотная эмульсия; призабойная зона; соляно-кислотная обработка; стабилизатор ионов железа.

Одной из основных проблем, стоящих перед нефтегазодобывающими компаниями на сегодняшний день, является низкая степень извлечения углеводородного сырья из недр. Как известно, широко применяемые технологии нефтедобычи в России позволяют достичь коэффициента извлечения нефти не более 35%, и это является одним из основных препятствий эффективному освоению ценных природных ресурсов. Очевидно, что полноценному извлечению запасов углеводородов препятствует снижение в процессе эксплуатации проницаемости призабойной зоны (ПЗ) скважин вследствие кольматации зоны фильтрации, что неизменно влечет за собой ухудшение эксплуатационных характеристик скважин.

Существует ряд причин, ведущих к снижению проницаемости ПЗ добывающих и нагнетательных скважин. К ним относятся: выпадение и отложение асфальто-смолодержащих составляющих нефти, проникновение жидкостей глушения, высокоминерализованной пластовой воды в обводненных скважинах, образование водонефтяной эмульсии и т.д. <sup>1</sup>.

В связи с этим применяются методы, направленные на увеличение проницаемости ПЗ, приводящие к дополнительному притоку нефти и увеличивающие продуктивность скважины. Суть технологий обработки ПЗ заключается в разрушении образующегося в пласте или привнесенного извне кольматанта вследствие физико-химических взаимодействий с закачиваемыми химическими реагентами <sup>2</sup>.

Из множества существующих технологий обработки ПЗ (ОПЗ) скважины наиболее востребованным и популярным является кислотная обработка (КО). Она предназначена для очистки забоя призабойной зоны от кольматанта и повышения проницаемости пород в радиусе дренирования <sup>3</sup>.

Суть кислотной обработки заключается в формировании зон дополнительной фильтра-

acid reduces the risks of the formation of stable colloidal systems.

**Key words:** acid effect; acid treatment; asphalt-resin-paraffin substances; bottomhole zone; colloidal system; demulsifier; hydrochloric acid treatment; iron ion stabilizer; mutual solvent; oil-acid emulsion; oil production; oil recovery factor.

ции за счет формирования в карбонатной породе каверн и червоточин в призабойной зоне скважины (ПЗС), что повышает проницаемость пород, производительность скважин <sup>4</sup>.

Для соляно-кислотной обработки (СКО) чаще всего применяется водный раствор соляной кислоты (HCl) 12–15 %-ной концентрации <sup>3</sup>. Практика показала, что использование на месторождениях HCl в чистом виде недопустимо по ряду причин. Прежде всего, соляная кислота обладает высокой коррозионной активностью, высокой скоростью реакции с геологической породой, оказывает стабилизирующее действие на нефтекислотную эмульсию (НКЭ), в присутствии ионов железа образует нефилтруемые эмульсии и т.д. Стабильность и вязкость подобных коллоидных систем зависит от состава физико-химических свойств нефти <sup>6</sup>. Наличие такой эмульсии может отрицательно отразиться на результатах соляно-кислотной обработки скважин за счет блокирования потока нефти, поступающей в ствол скважины, или ограничения доступа раствора кислоты к поверхности породы продуктивного пласта <sup>7</sup>. Для того, чтобы нивелировать негативные эффекты, свойственные HCl, в нее вводят всевозможные модифицирующие добавки, спектр и дозировки которых достаточно широки. В перечне таких добавок практический интерес представляют, прежде всего, ингибиторы коррозии, замедлители скорости химической реакции, деэмульгаторы, стабилизаторы железа и т.д. <sup>4,5</sup>.

Образованию устойчивых нефтекислотных эмульсий (НКЭ) способствует множество причин. Во-первых, большое содержание ионов железа, поступающих в кислоту с используемой для приготовления разбавленных кислотных растворов водой, которая хранится и транспортируется в металлических емкостях. Во-вторых, при закачке кислоты по технологическим трубам кислотный состав (КС) смывает продукты коррозии в пласт <sup>8</sup>.

**Характеристики кислотных составов на основе соляной кислоты**

№ кислотного состава	Соляная кислота (HCl), %	Деэмульгатор KR-11ДЭ марки А, %	Стабилизатор железа KR-10ИС марки Б, %	Комплексный спиртосодержащий растворитель KR-4D, %
1	15	0.4	0.7	-
2	15	0.4	0.6	10
3	15	0.4	0.6	20

Образование НКЭ можно предотвратить добавлением в раствор соляной кислоты противоэмульсионных присадок и реагентов, стабилизирующих соединения трехвалентного железа. В качестве таких присадок применяются различные деэмульгаторы и стабилизаторы ионов железа, добавляемые в раствор кислоты на стадии приготовления кислотных составов до закачки их в призабойную зону пласта.

Целью данной работы являлось исследование влияния модифицирующих добавок к базовому кислотному составу на стабильность нефтекислотной эмульсии с целью снижения риска образования устойчивых коллоидных систем.

### Материалы и методы исследования

В ходе лабораторного тестирования были использованы следующие химические реагенты:

1. Соляная кислота, ингибированная, производства ОА «Башкирская содовая компания» (ТУ 2122-205-00203312-2000).

2. Деэмульгатор KR-11ДЭ марки А, производства ООО «Крезол-НефтеСервис» (ТУ 2458-014-79640352-2013).

3. Ингибитор солеотложений KR-10ИС марки Б, производства ООО «Крезол-НефтеСервис» (ТУ 2458-012-79640352-2013).

4. Комплексный спиртосодержащий взаимный растворитель KR-4D, производства ООО «Крезол-НефтеСервис» (ТУ 2458-004-79640352-2011).

Химический состав реагентов и отдельных компонентов является интеллектуальной собственностью компании разработчиков и составляет коммерческую тайну, потому в данной статье не приводится.

Основной характеристикой применимости кислотных составов на основе соляной кислоты является совместимость этих составов с пластовым флюидом месторождения, где планируется проведение кислотной обработки ПЗП. Совместимость оценивается по образованию НКЭ и выпадению осадка при контакте кислотного состава с нефтью в пластовых условиях.

В процессе лабораторных испытаний проводилась оценка совместимости кислотных составов с нефтью, сравнение эффективности ингибированной соляной кислоты и кислотных составов, содержащих присадки (табл. 1). Кислотные составы №1–3 представляют собой ингибированный базовый раствор HCl – 15% мас., содержащий деэмульгатор KR-11ДЭ марки А и стабилизатор железа – ингибитор солеотложений KR-10ИС марки Б. В качестве присадки, ингибирующей образование НКЭ и осадка был рассмотрен также комплексный спиртосодержащий растворитель KR-4D в количестве 10 и 20 % об.

В ходе выполнения исследований проводилось определение технологических свойств модифицированного кислотного состава (МКС) в сравнении с ингибированной соляной кислотой, производства ОА «Башкирская содовая компания» (ТУ 2122-205-00203312-2000) в интервале пластовых температур 18-22°C в течение 4 ч. Определялась совместимость кислотных составов с пластовым флюидом карбонатного объекта Стур (табл. 2) при соотношении компонентов 50:50 в отсутствие и в присутствии ионов трехвалентного железа, которые специально вводились в водный раствор кислоты в количестве 2000 ppm. Аналогичные исследования совместимости проводились с 15%-ной ингибированной HCl, не содержащей добавок.

Таблица 2

### Физико-химические свойства нефти, объект Стур (карбонат)

Наименование показателя	Значение
Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	902.9
Вязкость, мПа·с при 20 °С	55.5
Массовое содержание, %	
серы	3.1
смола силикагелевых	23.4
асфальтенов	7.5
парафинов	2.6
воды	13.9
Температура плавления парафина, °С	48.9
Температура начала кипения, °С	64.1
Фракционный состав (объемное содержание выкипающих), %:	
150–200 °С	17.5
200–300 °С	20.4

Деэмульгатор KR-11 ДЭ марки А и Б ТУ 2458-014-79640352-2013. Высокоэффективный, маслорастворимый, быстродействующий деэмульгатор KR-11ДЭ, предназначен для разрушения водонефтяных эмульсий, обезвоживания и обессоливания нефти в системах сбора, транспорта и на установках подготовки нефти. Эффективен при обработке смесей эмульсий различных горизонтов. Основные преимущества: высокая эффективность в широком интервале температур от +5 до –40 °С; снижение вязкости эмульсий; высокая скорость сброса воды; глубокое обезвоживание и обессоливание.

Комплексный ингибитор солеотложений KR-10 ИС марки А и Б ТУ 2458-012-79640352-2013 обладает высокой эффективностью против карбонатных и сульфатных отложений минеральных солей в процессе добычи, транспортировки и подготовки нефти. Может применяться в условиях высокой минерализации попутно добываемых вод. Содержит в своем составе хелатные соединения, проявляет высокую активность в отношении ионов железа, производителем рекомендуется как добавка к модифицированным кислотным составам в качестве стабилизатора ионов железа.

Растворитель АСПО марки KR-4D для обработки нефтяных и газовых скважин ТУ 2458-004-79640352-2011. Комплексный взаимный растворитель KR-4D из смеси спиртов, диспергаторов и комплекса ПАВ предназначен для борьбы с микрокапиллярными водонефтяными эмульсиями I и II рода, осушки стенок низкопроницаемых поровых коллекторов, при селективных соляно- и глинокислотных обработках. Комплексный взаимный растворитель KR-4D, обладая функциями полярного растворителя, активно размягчает и растворяет асфальто-смолопарафинистые отложения (АСПО); эффективно разре-

шает конфликт «вода-нефть» на границе раздела фаз, обеспечивая тем самым глубокое проникновение спирто-кислотного состава в отдаленные участки пласта; смешиваясь с нефтью в отдаленных участках пласта, способствует резкому увеличению ее подвижности и смещению фактора газонасыщения нефти.

При смешивании КС с пластовыми флюидами в указанных соотношениях через 4 ч оценивался процент расслоения эмульсии на кислотную и органическую фазы, а также наличие или отсутствие коагулянта при пластовой температуре 18–22 °С. Промежуточный контроль разделения НКЭ проводили через 0.5 ч. Для определения наличия осадка эмульсии через 4 ч фильтровали через сито 100 мкм. Результаты тестирования приведены в табл. 3.

### Результаты и их обсуждение

Согласно полученным данным, при контакте флюида с 15%-ным раствором ингибированной HCl, не содержащим ионов трехвалентного железа, через 0.5 ч происходило разделение НКЭ на 100%, осадок присутствует (рис. 1, табл. 3). В присутствии ионов трехвалентного железа также образуется осадок (рис. 2).

Кислотный состав №1 за 4 ч разделяется на нефтяную и кислотную фазы на 80% (рис. 1). Кислотный состав, содержащий ионы трехвалентного железа, при контакте с нефтью образует осадок, в небольших количествах оседающий на сите 140 мкм (рис. 2).

Добавление комплексного взаимного растворителя KR-4D в состав МКС в дозировке 10% об. также способствует разделению до 80% эмульсии без образования осадка, присутствие же ионов железа в кислотном составе приводит к образованию осадка. Увеличение

Таблица 3

**Результаты совместимости кислотных составов с пластовыми флюидами**

Соотношение нефти и кислотного состава	Расслоение через 0.5 ч, %	Расслоение через 4 ч, %	Осадок на сите
<b>15%-ный раствор ингибированной HCl</b>			
50:50 (без Fe <sup>3+</sup> )	100	100	Осадок
50:50 (с Fe <sup>3+</sup> )	0	0	Осадок
<b>Кислотный состав №1</b>			
50:50 (без Fe <sup>3+</sup> )	80	80	Отсутствует
50:50 (с Fe <sup>3+</sup> )	80	80	Присутствуют следовые количества осадка
<b>Кислотный состав №2</b>			
50:50 (без Fe <sup>3+</sup> )	80	80	Отсутствует
50:50 (с Fe <sup>3+</sup> )	70	70	Присутствует осадок
<b>Кислотный состав №3</b>			
50:50 (без Fe <sup>3+</sup> )	80	80	Отсутствует
50:50 (с Fe <sup>3+</sup> )	100	100	Присутствует осадок

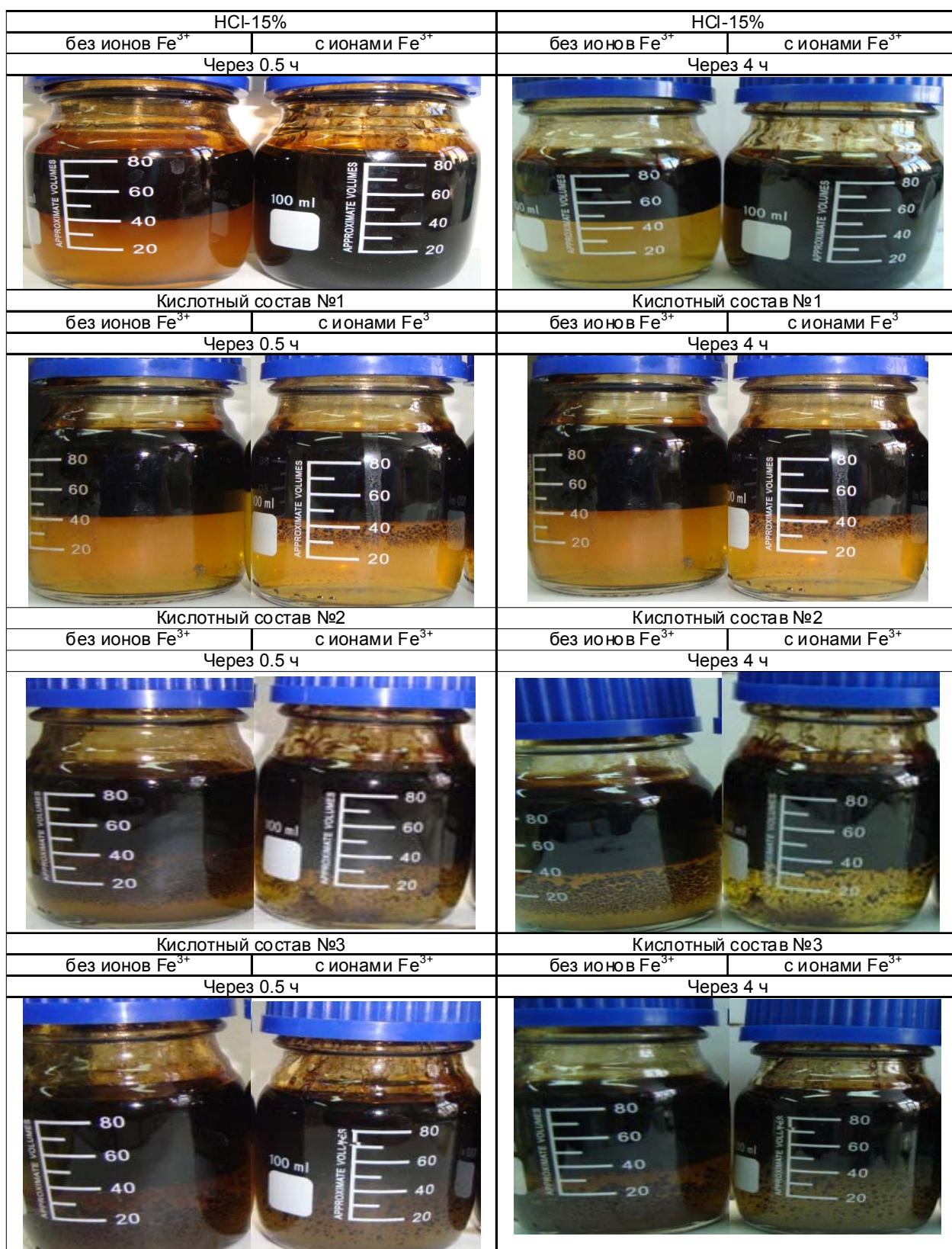
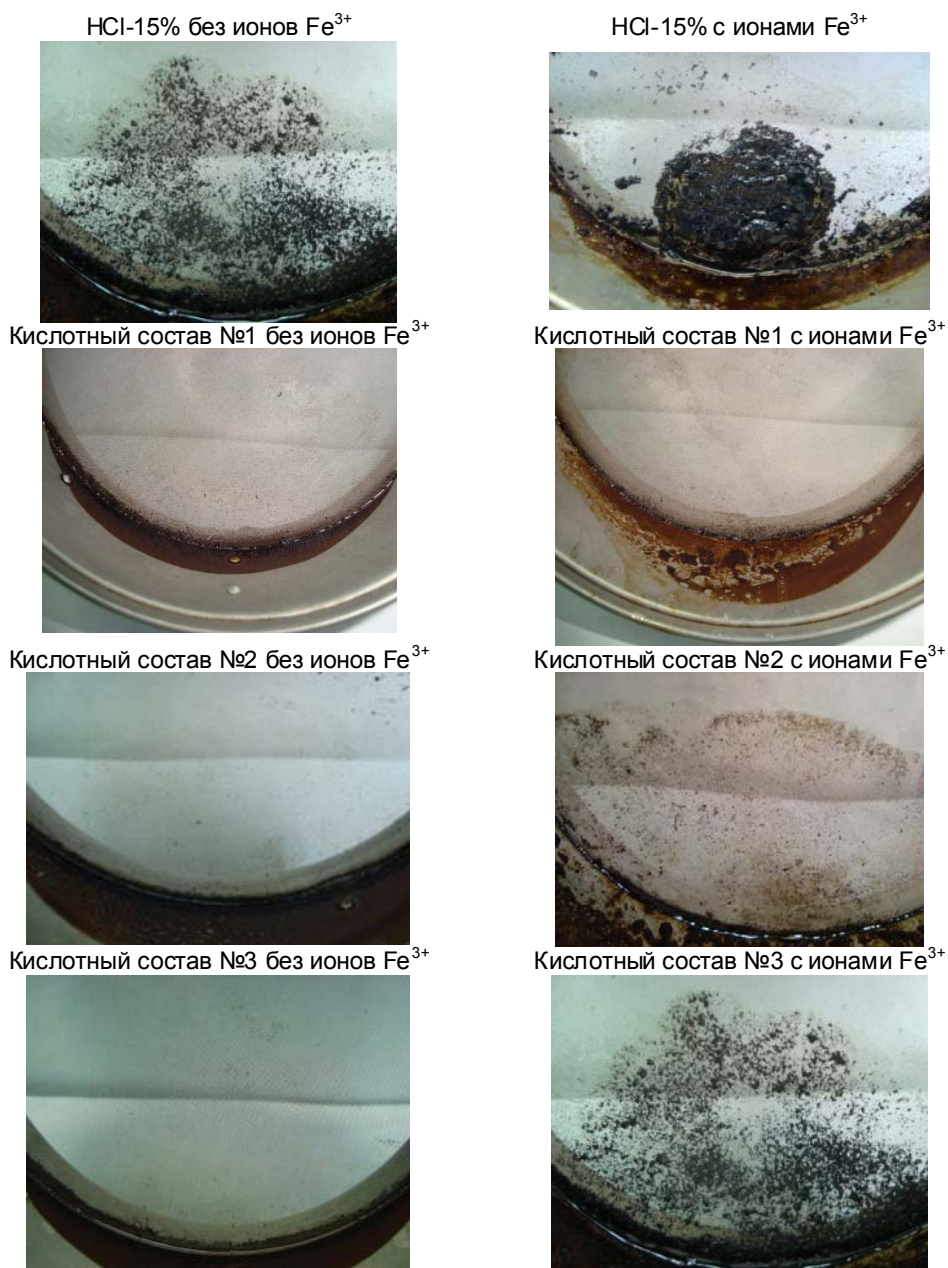


Рис. 1. Совместимость фаз ингибированной HCl – 15% и кислотных составов №1–3 с пластовым флюидом дозировки растворителя до 20% об. способствует разделению до 100% эмульсии, при этом происходит увеличение количества осадка. Исходя из вышесказанного, следует заметить, что добавление растворителя в количестве 10 или 20 % об. привело к образованию незначительного количества осадка (рис. 2). Это связано в первую очередь с физико-химическим составом нефти, а именно, наличием асфальто-смолопарафинистых веществ.





**Рис. 2.** Результаты фильтрации осадка ингибированной HCl–15% и кислотных составов № 1–3 с пластиковым флюидом

На основании анализа данных лабораторных тестов, для полевых испытаний с целью подтверждения эффективности соляно-кислотной обработки ПЗП добывающей скважины был выбран состав КС-1. Данные по результатам обработки скважины приведены в табл. 4.

Таким образом, после СКО дебит нефти возрос в 2.6 раза, продуктивность увеличилась в 3.8 раза и обводненность снизилась на 0.9%, что свидетельствует об эффективности кислотных воздействий. Введение в КС растворителя KR-4D в количестве до 20% для нефтей данного типа мало эффективно.

Таблица 4  
**Результаты обработки ПЗП скважины модифицированным кислотным составом КС-1**

Наименование показателя	До обработки	После обработки	
		план	факт
Дебит жидкости, м <sup>3</sup> /сут	6.0	12.4	17.0
Дебит нефти, т/сут	2.40	5.6	6.30
Продуктивность, м <sup>3</sup> /сут/атм	0.06	0.13	0.23
Обводненность, %	51.5	50-60	50.6

## Литература

1. Федоренко В. Ю., Нигматуллин М.М., Петухов А.С., Гаврилов В.В., Крупин С.В. Кислотные составы для обработки призабойной зоны пласта. Оптимизация по содержанию стабилизатора железа, применительно к некоторым нефтям Поволжского региона. // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – №13. – С.136-140.
2. Кинзябулатова К.А., Апкаримова Г.И., Шафикова Е.А., Прочухан К.Ю., Прочухан Ю.А. Гелеобразующие агенты, применяемые при кислотной обработке. // Нефтепромышленное дело. – 2016. – №11. – С.39.
3. Варисова Р.Р., Альмухаметова Э.М. Кислотная обработка. Обработка призабойной зоны пласта кислотой / Современные технологии в нефтегазовом деле. – Уфа: изд-во УГНТУ, 2013. – С.62-67.
4. Чулкова А.О., Прочухан К.Ю., Прочухан Ю.А., Апкаримова Г.И., Шафикова Е.А. Эффективность деэмульгаторов в процессе разрушения нефтекислотных эмульсий. // Нефтепромышленное дело. – 2016. – №7. – С.26-29.
5. Кожин В.Н., Фирсов В.В., Федоренко Н.В., Амиров А.А., Сагитов Д.К. Построение карт уровня восприимчивости карбонатных пород к соляно-кислотным обработкам. // Нефтепромышленное дело. – 2015. – № 3. – С.18-21.
6. Кузнецов М.А., Фирсов В.В., Мельников М.Н., Попов А.Ю., Сагитов Д.К. Альтернативный метод оценки карбонатности с целью повышения успешности соляно-кислотной обработки на примере Сорочинско-Никольского месторождения. // Нефтепромышленное дело. – 2011. – №4. – С.20-25.
7. Амелин И.Д., Сургучев М.Л., Давыдов А.В. Прогноз разработки нефтяных залежей на поздней стадии. – М.: Недра, 1994. – 308 с.
8. Токунов В.И., Саушин А.З. Технологические жидкости и составы для повышения продуктивности нефтяных и газовых скважин. – М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2004. – 711 с.

## References

1. Fedorenko V. Yu., Nigmatullin M.M., Petukhov A.S., Gavrilo V.V., Krupin S.V. *Kislotnyye sostavy dlya obrabotki prizaboynoy zony plasta. Optimizatsiya po sodержaniyu stabilizatora zheleza, primenitel'no k nekotorym neftyam Povolzhskogo region* [Acidic formulations for treating the bottomhole formation zone. Optimization of the content of the iron stabilizer, with respect to some of the oil in the Volga region]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan Technological University], 2011, no.13, pp.136-140.
2. Kinzybulatova K.A., Apkarimova G.I., Shafikova E.A., Prochukhan K.Yu., Prochuhan Yu.A. *Geleobrazuyushchiye agenty, primenyayemye pri kislotnoy obrabotke* [Gelling agents used in acid treatment]. *Neftepromyslovoye delo* [Oilfield business], 2016, no.11, p.39.
3. Varisova R.R., Almukhametova E.M. *Kislotnaya obrabotka. Obrabotka prizaboynoy zony plasta kislotoy* [Acid treatment. Treatment of bottomhole formation zone with acid]. *Sovremennyye tekhnologii v neftegazovom dele* [Treatment of bottomhole formation zone with acid]. Ufa, USPTU Publ., 2013, pp.62-67.
4. Chulkova A.O., Prochukhan K.Yu., Prochukhan Yu.A., Apkarimova G.I., Shafikova E.A. *Effektivnost' deemul'gatorov v protsesse razrusheniya neftekislotnykh emul'siy* [Effectiveness of demulsifiers in the process of destruction of oil-acid emulsions]. *Neftepromyslovoye delo* [Oilfield business], 2016, no.7, pp.26-29.
5. Kozhin V.N., Firsov V.V., Fedorenko N.V., Amirov A.A., Sagitov D.K. *Postroyeniye kart urovnya vospriimchivosti karbonatnykh porod k solyano-kislotnym obrabotkam* [Mapping the level of susceptibility of carbonate rocks to hydrochloric acid treatments]. *Neftepromyslovoye delo* [Oilfield business], 2015, no.3, pp.18-21.
6. Kuznetsov M.A., Firsov V.V., Melnikov M.N., Popov A.Yu., Sagitov D.K. *Al'ternativnyy metod otsenki karbonatnosti s tsel'yu povysheniya uspeshnosti solyano-kislotnoy obrabotok na primere Sorochinsko-Nikol'skogo mestorozhdeniya* [An alternative method for assessing carbonate content in order to improve the success of hydrochloric acid treatments in the Sorochinsko-Nikolskoye field]. *Neftepromyslovoye delo* [Oilfield business], 2011, no.4, pp.20-25.
7. Amelin I.D., Surgutchev M.L., Davydov A.V. *Prognoz razrabotki neftyanykh zalezhey na pozdney stadii* [Forecast development of oil deposits at a late stage]. Moscow, Nedra Publ., 1994, 308 p.
8. Tokunov V.I., Saushin A.Z. *Tekhnologicheskiye zhidkosti i sostavy dlya povysheniya produktivnosti neftyanykh i gazovykh skvazhin* [Technological liquids and compositions for increasing the productivity of oil and gas wells]. Moscow, Nedra-Business Center Publ., 2004, 711 p.