

|  |
| --- |
| **ПРИЛОЖЕНИЕ 4**  **К ТИПОВЫМ ТРЕБОВАНИЯМ КОМПАНИИ  «ПРИМЕНЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЙ ХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ПРИЗАБОЙНОЙ ЗОНЫ СКВАЖИН»** |

**МЕТОДИКИ** **ИСПЫТАНИЙ РАБОЧИХ РАСТВОРОВ КИСЛОТНЫХ СОСТАВОВ НА БАЗЕ ИСПОЛНИТЕЛЯ РАБОТ ПО ОБРАБОТКЕ ПРИЗАБОЙНОЙ ЗОНЫ И ПОЛЕВОЙ ЛАБОРАТОРИИ**

**№ П1-01.03 ТТР-0103**

**ВЕРСИЯ 1**

**МОСКВА**

**2****024**

**СОДЕРЖАНИЕ**

[1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРА СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ 3](#_Toc157775835)

[1.1. СУЩНОСТЬ МЕТОДА 3](#_Toc157775836)

[1.2. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ 3](#_Toc157775837)

[1.3. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА 3](#_Toc157775838)

[1.4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ 3](#_Toc157775839)

[2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КИСЛОТ ВХОДЯЩИХ В ГЛИНОКИСЛОТНЫЙ СОСТАВ 5](#_Toc157775840)

[2.1. СУЩНОСТЬ МЕТОДА 5](#_Toc157775841)

[2.2. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ 5](#_Toc157775842)

[2.3. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА 5](#_Toc157775843)

[2.3.1. КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ 5](#_Toc157775844)

[2.3.2. МЕРКУРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРИДОВ 6](#_Toc157775845)

[2.4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ 6](#_Toc157775846)

[2.5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКОГО СИГНАЛА ФОНА 7](#_Toc157775847)

[3. ТЕСТЫ НА СТАБИЛЬНОСТЬ КИСЛОТЫ И СТАБИЛИЗАЦИЮ ЖЕЛЕЗА 8](#_Toc157775848)

[3.1. ПОДГОТОВИТЬ СЛЕДУЮЩЕЕ ОБОРУДОВАНИЕ И МАТЕРИАЛЫ: 8](#_Toc157775849)

[3.2. ТЕСТИРОВАНИЕ ИСХОДНОГО КИСЛОТНОГО СОСТАВА 8](#_Toc157775850)

[3.3. СПОСОБЫ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ КИСЛОТНЫХ СОСТАВОВ 10](#_Toc157775851)

[4. ТЕСТ НА ОБРАЗОВАНИЕ ЭМУЛЬСИЙ 11](#_Toc157775852)

[5. ТЕСТ НА ОСАДКООБРАЗОВАНИЕ 12](#_Toc157775853)

[6. ПРОЦЕДУРА ПРОВЕДЕНИЯ ТЕСТИРОВАНИЯ КОРРОЗИОННОЙ АГРЕССИВНОСТИ КИСЛОТЫ 14](#_Toc157775854)

[7. ОСНОВНЫЕ ПРОЦЕДУРЫ ТЕСТИРОВАНИЯ ОТКЛОНИТЕЛЕЙ 17](#_Toc157775855)

[7.1. МЕТОД ВЫДАВЛИВАНИЯ ЭМУЛЬСИИ ПОД СЛОЙ ВОДЫ 17](#_Toc157775856)

[7.2. ТЕСТИРОВАНИЕ ВЯЗКОСТИ ОТКЛОНИТЕЛЯ 18](#_Toc157775857)

[8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРА ХЛОРИДА АММОНИЯ 19](#_Toc157775858)

[8.1. СУЩНОСТЬ МЕТОДА 19](#_Toc157775859)

[8.2. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ 19](#_Toc157775860)

[8.3. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА 19](#_Toc157775861)

[8.4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ 19](#_Toc157775862)

[9. ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАБОЧИХ РАСТВОРОВ КИСЛОТНЫХ СОСТАВОВ 21](#_Toc157775863)

[9.1. ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАБОЧЕГО РАСТВОРА СОЛЯНОКИСЛОТНОГО СОСТАВА ИЗ КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ 21](#_Toc157775864)

[9.2. ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАБОЧЕГО РАСТВОРА ГЛИНОКИСЛОТНОГО СОСТАВА ИЗ КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ СОЛЯНОЙ И ПЛАВИКОВОЙ КИСЛОТЫ 21](#_Toc157775865)

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРА СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

## СУЩНОСТЬ МЕТОДА

Концентрация соляной кислоты определяется методом кислотно-основного титрования. В качестве индикатора используется фенолфталеин.

Основным уравнением является взаимодействие ионов гидроксония (или водорода) с ионами гидроксила:

H₃O⁺ + OH‾ → 2H₂O или H⁺ + OH‾ → H₂O (1)

Метод позволяет количественно определять концентрации кислот (с помощью растворов щелочей с известной концентрацией), оснований (с помощью титрованных растворов кислот с известной концентрацией) и других веществ, реагирующих в стехиометрических соотношениях с кислотами и основаниями в водных растворах.

В данном методе техника определения заключается в том, что к определенному количеству раствора соляной кислоты постепенно приливают раствор гидроксида натрия известной концентрации до наступления точки эквивалентности. Точка эквивалентности устанавливается по изменению окраски индикатора, предварительно добавленного в титруемый раствор.

## 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»).

## ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

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

## ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

Массовую долю соляной кислоты (X) в процентах вычисляют по формуле 2:

X= (V×0,03646×100)/(V₁×ρ) (2)

где:

V – объем раствора гидроксида натрия NaOH, израсходованного на титрование, см³; 0,03646 – масса хлористого водорода, соответствующая 1 см³ 1н. раствора NaOH, г;

V₁ – объем порции кислотного раствора, взятого для анализа (1 или 2 см³ – 2см3 предпочтительнее для снижения погрешности определения концентрации), см³;

ρ – плотность кислотного раствора, г/ см³.

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

# 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.2.5.).

## 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 (ГОСТ 4919.1).

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= (3)

где:

VHg – объем раствора азотнокислой ртути, израсходованного на титрование в п. 2.3.2, см³; для учета влияния мешающих компонентов значение VHg корректируется (уменьшается) на величину аналитического сигнала фона, определенного в п. 2.5

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. 2.3.2;

V₁ – объем порции кислотного раствора, взятого для анализа (1 см³) в п. 2.3.2, см³;

ρ – плотность кислотного раствора, г/см³.

XHF= (4)

где:

VNa – объем раствора гидроксида натрия NaOH, израсходованного на титрование в   
п. 2.3.1, см³;

VHg – объем раствора азотнокислой ртути, израсходованного на титрование в п. 2.3.2, см³; для учета влияния фона значение VHg корректируется (уменьшается) на величину аналитического сигнала фона, определенного в п. 2.5;

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. 2.3.2;

V₁ – объем порции кислотного раствора, взятого для анализа (1 или 2 см³) в п. 2.3.2, см³;

V2 – объем порции кислотного раствора, взятого для анализа в п. 2.3.1, 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.

Кроме того, результат титрования в п. 2.3.1 (VNa) должен с отклонением не более 10% соответствовать расчетному значению VNa(расч), полученному по формуле:

(5)

где:

V2 – объем порции кислотного раствора, взятого для анализа в п. 2.3.1, 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. Добавляется 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.

# ТЕСТЫ НА СТАБИЛЬНОСТЬ КИСЛОТЫ И СТАБИЛИЗАЦИЮ ЖЕЛЕЗА

## ПОДГОТОВИТЬ СЛЕДУЮЩЕЕ ОБОРУДОВАНИЕ И МАТЕРИАЛЫ:

* + стеклянные колбы (бутылочки) объёмом на 150, 250 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 или FeCl3⸳6H2O в сухом виде.

## ТЕСТИРОВАНИЕ ИСХОДНОГО КИСЛОТНОГО СОСТАВА

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

Определяется следующий порядок тестирования:

* + налить цилиндром 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 раствор трехвалентного железа в количестве. Возможно добавление трехвалентного железа в сухом виде или в виде раствора трехвалентного железа. Расчетные значения представлены в Таблицах 1 и 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**

**Объем раствора железа, необходимый для проведения тестирования на совместимость**

| **ПЛОТНОСТЬ КИСЛОТНОГО СОСТАВА** | **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/см3 | г. | г. | г. | г. | г. | г. | г. | г. |
| 1,0230 | 1,27 | 2,54 | 3,81 | 5,08 | 0,51 | 1,02 | 1,53 | 2,04 |
| 1,0279 | 1,27 | 2,54 | 3,81 | 5,08 | 0,51 | 1,02 | 1,53 | 2,04 |
| 1,0328 | 1,28 | 2,56 | 3,84 | 5,12 | 0,51 | 1,02 | 1,53 | 2,04 |
| 1,0376 | 1,29 | 2,58 | 3,87 | 5,16 | 0,51 | 1,02 | 1,53 | 2,04 |
| 1,0425 | 1,29 | 2,58 | 3,87 | 5,16 | 0,52 | 1,04 | 1,56 | 2,08 |
| 1,0474 | 1,30 | 2,60 | 3,90 | 5,20 | 0,52 | 1,04 | 1,56 | 2,08 |
| 1,0524 | 1,30 | 2,60 | 3,90 | 5,20 | 0,52 | 1,04 | 1,56 | 2,08 |
| 1,0574 | 1,31 | 2,62 | 3,93 | 5,24 | 0,52 | 1,04 | 1,56 | 2,08 |
| 1,0625 | 1,32 | 2,64 | 3,96 | 5,28 | 0,53 | 1,06 | 1,59 | 2,12 |
| 1,0675 | 1,32 | 2,64 | 3,96 | 5,28 | 0,53 | 1,06 | 1,59 | 2,12 |
| 1,0726 | 1,33 | 2,66 | 3,99 | 5,32 | 0,53 | 1,06 | 1,59 | 2,12 |
| 1,0776 | 1,34 | 2,68 | 4,02 | 5,36 | 0,53 | 1,06 | 1,59 | 2,12 |
| 1,0827 | 1,34 | 2,68 | 4,02 | 5,36 | 0,54 | 1,08 | 1,62 | 2,16 |
| 1,0878 | 1,35 | 2,70 | 4,05 | 5,40 | 0,54 | 1,08 | 1,62 | 2,16 |
| 1,0929 | 1,36 | 2,72 | 4,08 | 5,44 | 0,54 | 1,08 | 1,62 | 2,16 |
| 1,0980 | 1,36 | 2,72 | 4,08 | 5,44 | 0,54 | 1,08 | 1,62 | 2,16 |
| 1,1032 | 1,37 | 2,74 | 4,11 | 5,48 | 0,55 | 1,10 | 1,65 | 2,20 |
| 1,1083 | 1,37 | 2,74 | 4,11 | 5,48 | 0,55 | 1,10 | 1,65 | 2,20 |
| 1,1135 | 1,38 | 2,76 | 4,14 | 5,52 | 0,55 | 1,10 | 1,65 | 2,20 |
| 1,1187 | 1,39 | 2,78 | 4,17 | 5,56 | 0,55 | 1,10 | 1,65 | 2,20 |
| 1,1239 | 1,39 | 2,78 | 4,17 | 5,56 | 0,56 | 1,12 | 1,68 | 2,24 |
| 1,1290 | 1,40 | 2,80 | 4,20 | 5,60 | 0,56 | 1,12 | 1,68 | 2,24 |
| 1,1341 | 1,41 | 2,82 | 4,23 | 5,64 | 0,56 | 1,12 | 1,68 | 2,24 |
| 1,1392 | 1,41 | 2,82 | 4,23 | 5,64 | 0,57 | 1,14 | 1,71 | 2,28 |
| 1,1443 | 1,42 | 2,84 | 4,26 | 5,68 | 0,57 | 1,14 | 1,71 | 2,28 |
| 1,1493 | 1,43 | 2,86 | 4,29 | 5,72 | 0,57 | 1,14 | 1,71 | 2,28 |

* + бутылочка 3 – контрольная. Отложить и держать при 20 °C для сравнения с двумя другими тестами, предусматривающими подогрев бутылочек;
  + 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);
  + профильтровать пробы через сита для того, чтобы убедиться, что в них отсутствует нежелательный осадок;
  + 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.

## СПОСОБЫ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ КИСЛОТНЫХ СОСТАВОВ

* + 1. Для приготовления отработанного кислотного состава на основе соляной кислоты используется карбонат кальция в количестве, необходимом для нейтрализации раствора до pH 3 – 4. Пример расчета представлен в Таблице 3.

Карбонат кальция может использоваться в виде п**о**рошка с высокой удельной поверхностью или в виде мраморной крошки с более низкой удельной поверхностью. Высокая удельная поверхность частиц используемого карбоната кальция служит причиной большой площади контакта карбоната кальция с раствором кислоты. Следствием является бурная реакция и высокое пенообразование в результате выделения диоксида углерода и наличия в кислотном составе различных ПАВ. Поэтому карбонат кальция следует добавлять в кислотный состав небольшими порциями, а объем емкости для нейтрализации кислоты выбирать с запасом и превышать суммарный объем смешиваемых компонентов не менее чем на 20 %.

**Таблица 3**

**Масса карбоната кальция для нейтрализации солянокислотного состава**

| **Концентрация HCl** | **Масса СаСО3:** | |
| --- | --- | --- |
| **50 мл** | **100 мл** |
| **%** | г. | г. |
| **5** | 3,55 | 7,10 |
| **15** | 11,05 | 22,10 |
| **20** | 15,10 | 30,20 |

* + 1. Для приготовления отработанного кислотного состава на основе глинокислоты используется 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.

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

# ТЕСТ НА ОБРАЗОВАНИЕ ЭМУЛЬСИЙ

1. 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.:
   * 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;
   * бутылочка 4: налить 25,0 мл кислотного состава и 75,0 мл нефти (общий объем пробы – 100 мл, эмульсия 25 % обводнённости);
   * бутылочка 5: налить 50,0 мл кислотного состава и 50,0 мл нефти (общий объем пробы – 100 мл, эмульсия 50 % обводнённости;.
   * бутылочка 6: налить 75,0 мл кислотного состава и 25,0 мл нефти (общий объем пробы – 100 мл, эмульсия 75 % обводнённости);
   * бутылочка 7: налить 50,0 мл «отработанного» кислотного состава (по п.3.3) 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 30 минут. 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;
  + 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

1. 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**

# ПРОЦЕДУРА ПРОВЕДЕНИЯ ТЕСТИРОВАНИЯ КОРРОЗИОННОЙ АГРЕССИВНОСТИ КИСЛОТЫ

1. Тест на скорость распространения коррозии должен быть проведен именно с той маркой стали НКТ, которая будет использована в этой скважине. (Национальный стандарт ГОСТ Р 9.905-2007 (ИСО 7384:2001, ИСО 11845:1995) «Единая система защиты от коррозии и старения. Методы коррозионных испытаний. Общие требования»).

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

, (6)

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**

# ОСНОВНЫЕ ПРОЦЕДУРЫ ТЕСТИРОВАНИЯ ОТКЛОНИТЕЛЕЙ

## МЕТОД ВЫДАВЛИВАНИЯ ЭМУЛЬСИИ ПОД СЛОЙ ВОДЫ

Кроме того, для проверки образования эмульсии (как дублирующий метод; используется без определения количественных характеристик) можно использовать метод выдавливания эмульсии под слой воды. Готовая кислотная эмульсия не должна расплываться в воде, а сохранять форму в виде капли. В противном случае эмульсия не сформировалась, требуется дальнейшее продолжение перемешивания.



**Рис. 5 Выдавливание эмульсии под слой воды**

Необходимо тщательно следить за временем стабильности эмульсии. Повторить тест через 1 час, чтобы убедиться, что изменений нет. Если наблюдаются изменения, то требуется убедиться в том, что все химические реагенты действительно размешаны.

Внесите изменения в состав, если это требуется. Удельная электропроводность замешанной пробы не должна превышать 10 мкСм/см на время, которое определяется по следующей формуле:

**A** стаб. эмульсии = 1,25 \* А проведение ОПЗ при Т= (Тпл + Тповерх)/2 , (7)

где:

A стаб. эмульсии – время стабильности эмульсии, мин;

А проведение ОПЗ – время проведения (закачки) ОПЗ, мин;

Тпл – пластовая температура, ºС;

Тповерх – температура окружающей среды, ºС.

Данные должны быть зафиксированы в отчете ОПЗ. Это подтвердит факт того, что кислотная эмульсия попала в пласт, как и планировалось по дизайну на обработку, до того, как она начала разрушаться.

*Примечания:*

*До закачки в пласт любая кислота должна быть перемешана в емкости.*

*Если кислотный раствор находился в статическом состоянии более одного часа, то перед закачиванием в скважину, весь состав должен быть обязательно перемешан в объеме одной емкости при максимальном скоростном режиме.*

*При выполнении процедуры обязательно используются индивидуальные средства защиты (маска, перчатки и т. п.).*

*Так как кислотная эмульсия содержит горючий углеводород, необходимо следовать соответствующим мерам пожарной безопасности.*

## ТЕСТИРОВАНИЕ ВЯЗКОСТИ ОТКЛОНИТЕЛЯ

Вязкость отклонителей проверяют с использованием ротационного вискозиметра типа Fann-35 с применением ротора R1 (радиус 1,8415см), боба или балансира B1 (радиус 1,7245см, длина 3,8см) и торсионной пружины F1 (константа 386).

Перед проведением испытаний необходимо откалибровать вискозиметр, используя калибровочное масло с вязкостью от 20 до 50 сПз. Использовать воду в качестве калибровочной жидкости запрещается. Внести данные калибровки в журнал.

Вязкость (сПз), измеряется при 170 сек-1 (100 оборотов в минуту). Испытания при других скоростях сдвига необходимо выполнять по запросу специалистов ОГ.

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРА ХЛОРИДА АММОНИЯ

## СУЩНОСТЬ МЕТОДА

Определение проводится с помощью меркуриметрического определения хлоридов. Принимается, что количество вещества хлорид-ионов равно количеству вещества хлорида аммония. Описание меркуриметрического метода приведено в п. 2.3.2.

Результат определения величины концентрации хлорида аммония, как правило, получается завышенным, поскольку раствор может содержать другие хлориды (натрия, калия, кальция), которые будут приняты за хлорид аммония. В связи с этим рассчитанную концентрацию хлорида аммония следует считать оценочной и реальная концентрация меньше или равна расчетной. В случае возникновения сомнений и разногласий по поводу приведенной ниже методики при определении концентрации раствора хлорида аммония необходимо провести определение по Межгосударственному стандарту ГОСТ 3773-72 «Реактивы. Аммоний хлористый. Технические условия».

## АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

Мерная лабораторная стеклянная посуда.

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

Смешанный индикатор: 0,5 г дифенилкарбазона и 0,05 г бромфенолового синего переносят в мерную колбу емкостью 100 см³ и доводят объем раствора 96%-ном 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».

0,2 н раствор азотной кислоты по Государственному стандарту ГОСТ 23268.17-78 «Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Методы определения хлорид-ионов».

## ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

В коническую колбу вместимостью 250 см³, содержащую 50 см³ дистиллированной воды, отмеривают 1 см³ разбавленного анализируемого раствора и прибавляют 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.

## ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

Массовую долю хлорида аммония (X) в процентах вычисляют по формуле:

X= (8)

где:

VHg – объем раствора азотнокислой ртути, израсходованного на титрование, см³;

0,05 – нормальность раствора азотнокислой ртути, н;

0,05348 – масса хлорида аммония, соответствующая 1 см³ 1 н. раствора азотнокислой ртути, г;

V – объем порции раствора хлорида аммония, взятого для анализа (1 см³), см³;

ρ – плотность раствора хлорида аммония, г/см³.

Отклонение концентрации хлорида аммония от плана работ должно составлять не более 10% отн.

# ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАБОЧИХ РАСТВОРОВ КИСЛОТНЫХ СОСТАВОВ

## ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАБОЧЕГО РАСТВОРА СОЛЯНОКИСЛОТНОГО СОСТАВА ИЗ КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

При приготовлении разбавленных растворов из более концентрированных или путем смешения растворов разных концентраций для расчета соотношения объёмов удобно пользоваться правилом смешения, так называемым правилом «креста». Это правило может быть иллюстрировано схемой получения 15 %-ного (по массе) раствора HCl разбавлением 36 %-ного (по массе) раствора HCl водой.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Концентрация одного из компонентов | | Разность | Следует смешать |
| имеющаяся | требуемая |
|  |  |  |  |
| 36 (HCl) |  | (15-0) | 15 частей |
|  | 15 |  |  |
| 0 (вода) |  | (36-15) | 21 часть |
| Т.е. берется 15 весовых частей 36 %-ной HCl и 21 весовая часть воды и получается 36 весовых частей 15 %-ной HCl. | | | |

Необходимо определить требуемый объем жидких добавок. Этот объем уменьшает общий объем воды. Исключение составляют лишь некоторые ароматические растворители.

*Примечание. Некоторые добавки (жидкие или твердые) являются кислотными и могут влиять на конечную концентрацию кислоты, увеличивая или уменьшая концентрацию. Такие добавки следует регистрировать и вносить в таблицы с указанием ожидаемого влияния на концентрацию, исходя из концентрации добавки в данной смеси.*

Добавить 0,5 % пеногасителя или деэмульгатора во все неэмульгированные кислотные растворы (например, 0,5 % деэмульгатора в 2 м3 (200 л) раствора соответствует 10 л).

Определить концентрацию конечного кислотного раствора в соответствии с разделом 2. Проверить концентрацию титрованной кислоты при помощи ареометра со шкалой до тысячных единиц (0,001).

В случае приготовления кислотного состава с модификаторами, масса добавляемых модификаторов вычитается из массы жидкости (воды) используемой для затворения.

*Примечание: Необходимо всегда добавлять концентрированную кислоту в воду, т.к. при добавлении воды в концентрированную кислоту происходит интенсивное разогревание раствора за счет экзотермичности реакции, которое может привести к разбрызгиванию кислоты, что представляет опасность.*

## ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАБОЧЕГО РАСТВОРА ГЛИНОКИСЛОТНОГО СОСТАВА ИЗ КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ СОЛЯНОЙ И ПЛАВИКОВОЙ КИСЛОТЫ

Основой для расчётов при составлении планового объема рабочего раствора (**V**p) являются концентрации и плотности растворов товарных форм кислот.

Так как концентрации компонентов в глинокислоте задаются в массовых процентах, то вначале определяется количество реагентов в кг для приготовления 1 т кислоты. При этом следует учитывать, что вода для приготовления может быть не только пресная. Следовательно, и плотность у неё не будет равной 1.

Значения концентраций товарных форм кислот берутся по результатам входного контроля

Ниже приводится расчеты по количеству исходных кислот, необходимых **для получения 1 т рабочего кислотного раствора** с требуемой концентрацией.

***Количество товарной формы соляной кислоты:***

|  |  |
| --- | --- |
| MHCl = AHCl / AT1\*1000, кг | (9) |

где:

MHCl – количество HCl в 1 т рабочего раствора, кг;

AHCl – концентрация HCl в 1 кг рабочего раствора с требуемой концентрацией, %;

Ат1– концентрация HCl в товарной форме соляной кислоты, %.

|  |  |
| --- | --- |
| VHCl = MHCl/ **ρ**HCl , л. | (10) |

***Количество товарной формы плавиковой кислоты:***

|  |  |
| --- | --- |
| MHF = AHF/ AT2\*1000, кг | (11) |

где:

MHF – количество HF в 1 т рабочего раствора, кг;

AHF – концентрация HF в 1 кг рабочего раствора с заданной концентрацией, %;

AT2 – концентрация HF в товарной форме плавиковой кислоты, %.

|  |  |
| --- | --- |
| VHF = MHF/ **ρ**HF , л | (12) |

***Количество жидкости затворения (вода):***

|  |  |
| --- | --- |
| Mводы = 1 - MHCl -MHF, кг | (13) |

|  |  |
| --- | --- |
| Vводы = Mводы/ **ρ**воды , л | (14) |

Объем 1 т (V1) рабочего раствора будет равен сумме объемов всех компонентов рабочей кислотного состава с учетом их плотности.

|  |  |
| --- | --- |
| V1 = VHCl  + VHF  + Vводы | (15) |

Плотность рабочего раствора (**ρ**p)

|  |  |
| --- | --- |
| **ρ**p = 1/ V1 , кг/л | (16) |

Вес планового объема рабочего кислотного состава:

|  |  |
| --- | --- |
| Мр = **V**p \* **ρ**p . | (17) |

В случае приготовления кислотного состава с модификаторами, масса добавляемых модификаторов вычитается из массы жидкости (воды) используемой для затворения.