

DOI: <https://doi.org/10.25689/NP.2020.2.95-105>

УДК 543.42, 622.276.6

## СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ КАК МЕТОД ПОДБОРА КИСЛОТНЫХ СОСТАВОВ ДЛЯ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ДОБЫЧИ

Рыбаков А.А., Зимин В.Д., Садыков Н.Н.

ГБОУ ВО «Альметьевский государственный нефтяной институт»

## SPECTROPHOTOMETRY AS A METHOD OF SELECTION OF ACIDIC COMPOSITIONS FOR WELL STIMULATION

A.A. Rybakov, V.D. Zimin, N.N. Sadykov

Almetyevsk State Oil Institute

E-mail: [r.akram@inbox.ru](mailto:r.akram@inbox.ru)

**Аннотация.** Целью данной работы является повышение точности подбора рецептур кислотных составов при кислотных обработках призабойных зон терригенных коллекторов добывающих скважин посредством применения метода спектрофотометрии к оценке качества полученных кислотных эмульсий.

Методика подбора необходимого кислотного состава для обработки призабойной зоны добывающей скважины заключается в комплексном подходе и необходимости применения спектрофотометрии. Перед проведением кислотной обработки производят отбор проб нефти со скважины-кандидата. Далее в лабораторных условиях готовят различные по концентрации кислотные составы, которые образуют кислотные эмульсии на основе отобранной нефти. С исходной нефтью и полученными кислотными составами готовят раствор в толуоле для дальнейших оптических исследований на спектрофотометре с определением оптической плотности при различных длинах волн. Математическим путем вычисляют коэффициент светопоглощения ( $K_{sp}$ ), строят графические зависимости от длины волны излучения и делают вывод о возможности применения исследуемых кислотных составов.

**Ключевые слова:** оптические методы, спектрофотометрия, кислотный состав, кислотные эмульсии, интенсификация добычи, асфальтены

**Abstract.** Aim of this work is increase accuracy of selection of formulations of acid compositions during acid treatments of bottom-hole zones of terrigenous reservoirs of producing wells by applying spectrophotometry method to assessing the quality of acid emulsions obtained.

Methodology for selecting necessary acid composition for processing bottom-hole zone of a producing well consists in an integrated approach and need for spectrophotometry. Before carrying out acid treatment, oil samples are taken from the candidate well. Further, in laboratory conditions, acid compositions of various concentrations are prepared, which form acid emulsions based on selected oil. A solution in toluene is prepared with initial oil and resulting acid compositions for further optical studies on a spectrophotometer with determination of optical density at various wavelengths. Mathematically, light absorption coefficient is calculated, graphical dependences on radiation wavelength are constructed, and a conclusion is drawn on possibility of using studied acid compositions.

**Key words:** *optical methods, spectrophotometry, acidic composition, acid emulsions, well stimulation, asphaltenes*

Основной задачей кислотной обработки скважин является восстановление коллекторских свойств в призабойной зоне пласта (ПЗП) за счет разрушения, растворения и выноса в ствол скважины коагулирующих твердых частиц естественного и техногенного происхождения, улучшения фильтрационных характеристик ПЗП путем расширения существующих и создания новых флюидопроводящих каналов предпочтительно по всей перфорированной толщине пласта. Рядом отечественных и зарубежных исследователей доказано, что значимость первого фактора существенно превалирует над вторым [1].

Наиболее распространенными составами для химического воздействия на пласт являются различные варианты кислотных растворов с добавками ингибиторов коррозии и поверхностно-активных веществ.

При проведении кислотных обработок терригенных коллекторов необходимо уделять особое внимание рецептуре состава и технологии закачки. В процессе взаимодействия кислоты с терригенной составляющей пласта могут образовываться осадки, вызывающие коагуляцию пласта, что снижает эффективность процесса кислотной обработки [2].

Для предотвращения осложнений от кислотных стимуляций скважин и повышения их эффективности необходимо проведения тестирования. На сегодняшний день эффективность кислотных обработок проверяется

специальными лабораторными испытаниями. Важной задачей является отслеживания и регулирования физико-химические свойства нефти в ходе проведения кислотных обработки скважин с дальнейшим её освоением и вводом в эксплуатацию. Многие компании проводят их как в лабораторных, так и в промышленных условиях, непосредственно перед проведением работ на скважине [3].

АСПО являются одной из причин осложнений при кислотных обработках. Экспериментальные данные показали, что при смешении кислоты с нефтью в лабораторных условиях образуются эмульсии различной устойчивости, более высокой вязкости, чем исходная нефть. Это и может вызывать осложнения при фильтрации в пласте. При увеличении концентрации кислоты и увеличении температуры эксперимента вместе с эмульсией начинает выделяться осадок. Наличие в системе катионов железа в разы увеличивает количество твердого осадка, который еще больше может закупорить фильтрационные зоны [4].

В статьях [7, 8] описывается, что асфальтены находятся в нефти в виде диспергированных коллоидных частиц, которые стабилизируются благодаря смолисто-парафиновой оболочке. Под действием соляной кислоты происходит протонирование смол и асфальтенов, которые в дальнейшем образуют агрегаты, склонные к осаждению [8]. Нейтрализация и изменение зарядов у асфальтенов является одной из причин их осаждения. Наличие заряда у асфальтенов было доказано в исследованиях [5]: проведение слабого тока через образец нефти привело к осаждению асфальтенов на положительно заряженном электроде.

В статье [5] приведены результаты целой серии экспериментов, описывающих влияние концентрации соляной кислоты на осадкообразование. В серии тестов осадки выпадали из различных образцов нефти при обработке соляной кислотой концентрацией выше 1 % масс. Отмечено, что соли металлов, в частности хлориды, ускоряли

процесс осадкообразования. Особенно активно способствовал осаждению асфальтенов хлорид железа (III). Предполагается, что железо образует с соляной кислотой комплекс  $\text{HFeCl}_4$ , лучше растворимый в углеводородной фазе, чем сама кислота, тем самым ускоряя протонирование и осадкообразование [9].

Согласно исследованиям [6, 7], наличие в системе катионов  $\text{Fe}^{3+}$  сильнее способствует осадкообразованию, чем  $\text{Fe}^{2+}$ . Поэтому одним из наиболее распространенных методов борьбы с осадкообразованием является добавление в кислотный состав агентов, восстанавливающих  $\text{Fe}^{3+}$  в  $\text{Fe}^{2+}$  [10].

Из представленных технологий кислотных обработок добывающих скважин следует, что к каждой обработке необходимо подходить индивидуально. Нужно детально изучать действие кислотного состава, как на загрязнения, так и на нефть, содержащуюся в обрабатываемых пропластках.

С целью проведения исследований подобраны скважины-кандидаты для применения кислотной обработки призабойной зоны (ОПЗ) добывающих скважин Абдрахмановской площади (терригенные коллектора) Ромашкинского месторождения НГДУ «Лениногорскнефть» ПАО «Татнефть». Отбор проб производился по скважинам кандидатам до кислотной ОПЗ.

В табл. 1 представлена информация по геолого-технологической характеристике скважины №\*\*63, на которой проводился отбор проб нефти для исследований по подбору кислотного состава с целью дальнейшей обработки призабойной зоны данной скважины.

Перед проведением анализа необходимо предварительное обезвоживание образцов нефти. Для этого скважинная проба нефти в объеме 50 мл центрифугировалась в течение 15 минут при скорости вращения 4000 об/мин в лабораторных условиях.

Таблица 1

*Геолого-технологическая характеристика скважины №\*\*63*

| Параметр                   | Скважина **63  |
|----------------------------|----------------|
|                            | Д <sub>0</sub> |
| Глубина кровли, м          | 1701           |
| Глубина подошвы, м         | 1708           |
| Коллектор                  | Песчаник       |
| Эффективная толщина, м     | 7              |
| Нефтенасыщенная толщина, м | 7              |
| Пористость, %              | 19,6           |
| Нефтенасыщенность, %       | 79,8           |

Для проведения оптических исследований на спектрофотометре, готовят кислотные эмульсии, полученные при смешении нефти с кислотами (HCl, САК, HF), которые растворяют в растворителе. В качестве растворителя был выбран толуол (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>). Растворы нефти в толуоле готовят при следующем соотношении компонентов: 0,08 мл нефти в 10 мл толуола.

Проводится определение оптической плотности образцов нефти на спектрофотометре SHIMADZU UV-1800. Данный прибор работает в ультрафиолетовой и видимой областях спектра. Оптическая система с разделением светового потока позволяет учесть флуктуации и дрейф интенсивности излучения источника света.

Спектрофотометр обеспечивает основные характеристики – максимально низкий уровень рассеянного света, высокую фотометрическую точность, стабильность базовой линии, широкий динамический диапазон.

Проводят исследование по оптической плотности в диапазоне длин волн от 200 до 600 нм с шагом 1 нм на спектрофотометре SHIMADZU UV-1800.

По формуле (1) находят коэффициенты светопоглощения  $K_{sp}$  для каждого полученного значения оптической плотности нефти при определенных длинах волн.

$$K_{\text{сп}} = \frac{D}{0,4343 \cdot C \cdot l}, \quad (1)$$

где  $K_{\text{сп}}$  – коэффициент светопоглощения,  $\text{см}^{-1}$ ;

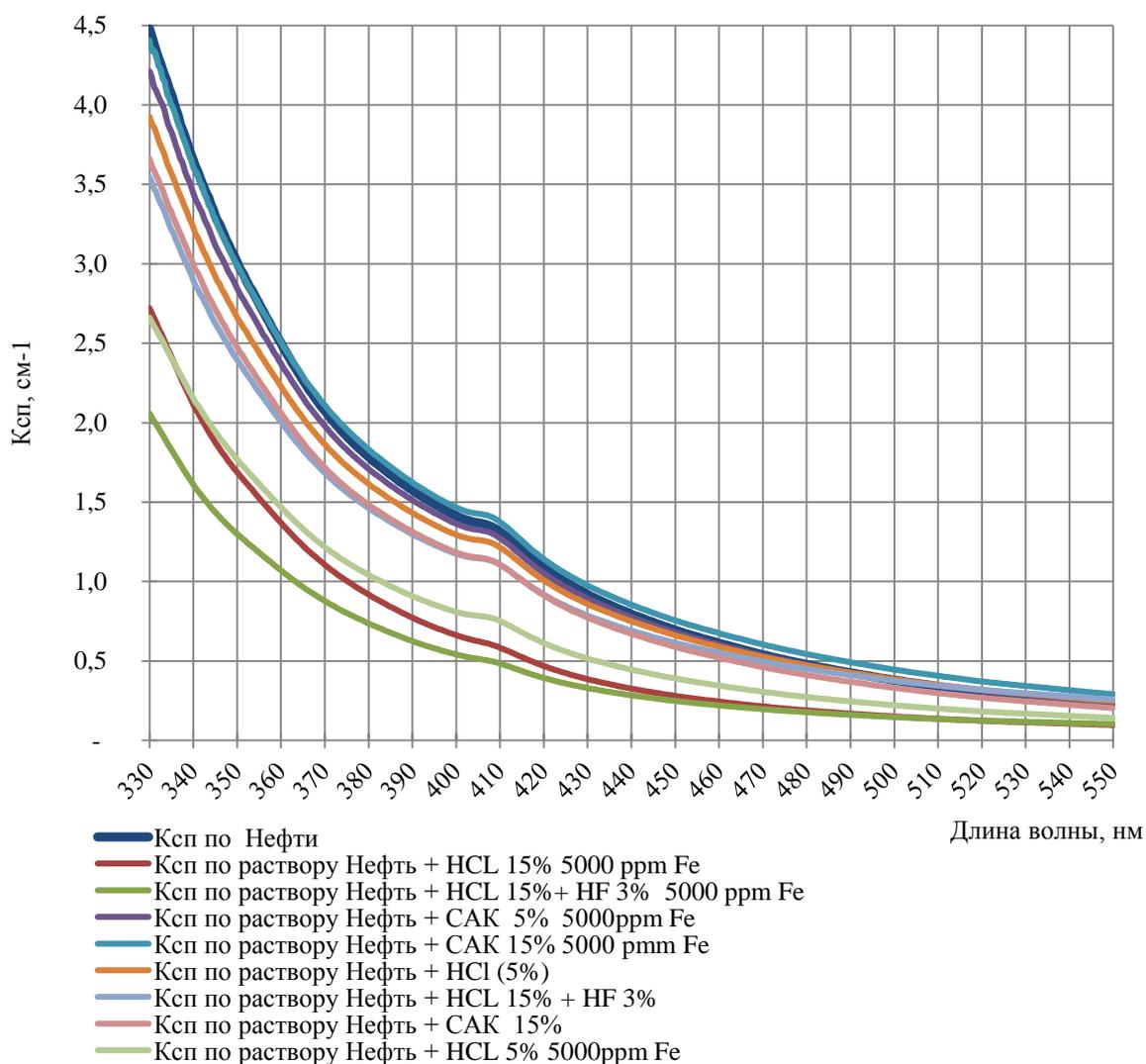
$D$  – оптическая плотность вещества;

$C$  – концентрация измеряемого вещества, д.ед;

$l$  – длина кюветы, см.

Выбирают из полученных значений  $K_{\text{сп}}$  при длине волны от 385 и до 510 нм, строят по полученным данным по исследуемой пробе нефти и кислотным эмульсиям корреляционные зависимости  $K_{\text{сп}}$  [11-13].

Результаты исследования образцов приведены на рис. 1 и в табл. 2, где представлен анализ динамики изменения  $K_{\text{сп}}$ .



**Рис.1. Результаты исследования зависимости изменения коэффициента светопоглощения от длины волны для нефти и кислотных эмульсий**

Таблица 2

**Результаты исследований оптической плотности нефти и кислотных эмульсий**

| Длина волны, нм | Коэффициенты светопоглощения $K_{sp}$ , см |                                |                                       |                              |                                |                  |                            |                 |                              |
|-----------------|--|--------------------------------|---------------------------------------|------------------------------|--------------------------------|------------------|----------------------------|-----------------|------------------------------|
|                 | Нефть                                      | Нефть + HCL 15%<br>5000 ppm Fe | Нефть + HCL 15%+<br>HF 3% 5000 ppm Fe | Нефть + САК 5%<br>5000ppm Fe | Нефть + САК 15%<br>5000 ppm Fe | Нефть + HCl (5%) | Нефть + HCL 15% +<br>HF 3% | Нефть + САК 15% | Нефть + HCL 5%<br>5000ppm Fe |
| 385             | 1,674                                      | 0,841                          | 0,678                                 | 1,604                        | 1,723                          | 1,517            | 1,376                      | 1,392           | 0,970                        |
| 410             | 1,314                                      | 0,583                          | 0,482                                 | 1,272                        | 1,374                          | 1,213            | 1,106                      | 1,106           | 0,751                        |
| 510             | 0,340                                      | 0,137                          | 0,135                                 | 0,345                        | 0,408                          | 0,349            | 0,345                      | 0,298           | 0,201                        |

Таким образом, в результате выполненных исследований зависимости коэффициента светопоглощения нефти и кислотных эмульсий, установлено что уменьшение  $K_{sp}$  указывает на выпадение асфальтенов в нефти.

Аналитическим путем по полученным результатам исследований и графическим зависимостям коэффициента светопоглощения и длины волны излучаемого света можно сделать выводы, что уменьшение значения коэффициент светопоглощения для приготовленного конкретного кислотного состава при той же длине волны, что и для исходной нефти, указывает на выпадение асфальтенов из нефти в образованной кислотной эмульсии. При увеличении концентрации кислоты вместе с эмульсией начинает выделяться осадок. Наличие в системе катионов железа в разы увеличивает количество твердого осадка, который еще больше может закупорить поры в призабойной зоне обрабатываемой скважины. Для подбора кислотного состава необходимо для конкретной скважины-кандидата выбрать по семейству кривых на графиках полученных зависимостей коэффициента светопоглощения и длины волны ту, что наиболее близка к базовой кривой исходной нефти.

Традиционно совместимость кислот с нефтью определяется на основе «сладж» анализа. Но для предотвращения осложнений от кислотных стимуляций скважин необходимо комплексно подходить к методике подбора скважин-кандидатов и необходимого кислотного состава, учитывая не только природу породы-коллектора, его фильтрационно-емкостные характеристики, а также физико-химические свойства флюида, но и оценить устойчивость образуемой в результате химической реакции с нефтью кислотной эмульсии, плохо фильтрующейся в нефтенасыщенной толще, и, самое главное, вероятность выпадения при этом асфальтенов, закупоривающих поры в призабойной зоне при осаждении [14].

Таким образом, предлагаемый способ подбора кислотного состава для интенсификации добычи нефти позволит повысить эффективность кислотных обработок. В результате применения данного технического решения достигается предупреждение осложнений, связанных не только с образованием эмульсий, плохо фильтрующихся в нефтенасыщенной толще, но и с закупоркой пор осаждающимися асфальтенами.

#### Список литературы

1. Методы повышения эффективности разработки пластов с трудноизвлекаемыми запасами / ОАО «ВНИИНЕФТЬ»; под ред. В.С. Рудой, С.А. Жданова. – М.: ОАО «ВНИИНЕФТЬ», 2007. – 182 с.
2. Силин, М.А. Стимуляция терригенных коллекторов по межтрубному пространству добывающих скважин / М.А. Силин, Л.А. Магадова, Л.Ф. Давлетшина, О.Ф. Ефанова // Нефтепромысловое дело. – 2012. - №7. - С.27-30.
3. Орлов, М.С. Динамика изменения реологических свойств высоковязкой нефти при комплексной кислотной обработке терригенного пласта / М.С. Орлов, Д.Г. Петраков // Международный научно-исследовательский журнал. – 2015. – № 4. – С. 68–72.
4. Давлетшина, Л.Ф. О необходимости изучения особенностей поведения углеводородов для повышения эффективности кислотных обработок скважин / Л.Ф. Давлетшина, Л.И. Толстых, П.С. Михайлова // Территория нефтегаз. – 2016. – № 4. – С. 90-96.

5. Sheu, E. Asphaltene self-association and precipitation in solvents-AC conductivity measurements / E. Sheu, Y. Long, H. Hamza // *Asphaltenes, Heavy Oils and Petroleomics*. – Springer. – 2007. – P. 259-278.
6. O’Neil, B. Prevention of acid-induced asphaltene precipitation: a comparison of anionic vs. cationic surfactants / B. O’Neil, D. Maley // *Soc. Petrol. Eng.* – 2015 – V. 54(1). – P. 49-50.
7. Rietjens, M. Acid-sludge: How small particles can make a big impact [Электронный ресурс] / M. Rietjens, M. Mieuwpoort // The Hague, SPE European Formation Damage Conference. – 1999. – Режим доступа: <https://www.onepetro.org/>
8. Rietjens, M. Phase transport of HCl, HFeCl<sub>4</sub>, water and crude oil components in acid/crude oil systems / M. Rietjens, Menno van Haasterecht // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2003. – V. 268(2). – P. 489-500.
9. AlMubarak, T. Investigation of acid-induced emulsion and asphaltene precipitation in low permeability carbonate reservoirs [Электронный ресурс] / T. AlMubarak, M. AlKhalidi, S. Aramco and oth. // *Soc. Petrol. Eng.* – 2015. Режим доступа: <https://www.onepetro.org/>
10. Moore, E. W. Formation, Effect and Prevention of Asphaltene Sludges During Stimulation Treatments / E. W. Moore, C. W. Crowe, A. R. Hendrickson // *J Pet Technol.* – 1965. – V.19(9). – P.1024.
11. Пат. 2663417 РФ, МПК E 21 B43/27. Способ подбора кислотного состава для интенсификации добычи нефти» / И.А. Гуськова, А.А. Рыбаков, В.Д. Зимин, Н.Н. Садыков; заявитель и патентообладатель Государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Альметьевский государственный нефтяной институт". – №2017115626; заявл. 03.05.17; опубл. 06.08.2018, бюл. №22.
12. Пат. 2429343 РФ, МПК E21B 43/16. Способ разработки нефтяной залежи / Н.Г. Ибрагимов, И.А. Гуськова, Р.Р. Ибатуллин, А.Р. Рахманов, А.Т. Габдрахманов, М.В. Швецов; заявитель и патентообладатель ОАО «Татнефть» им. В.Д. Шашина. – №2010142776/03; заявл. 20.10.10; опубл. 20.09.11, бюл. №26.
13. Теория и практика методов борьбы с органическими отложениями на поздней стадии разработки нефтяных месторождений / Н.Г. Ибрагимов, В.П. Тронов, И.А. Гуськова // М.: Нефтяное хозяйство, 2010. – 240 с.
14. Итоговый отчет «Подбор кислотного состава для обработки пластов по межтрубному пространству с помощью колтюбинговой установки» / НТУ №0002/1413/3781 от 01.01.2016 (ГБОУ ВО АГНИ, ПАО «Татнефть») / И.А. Гуськова, Л.Ф. Давлетшина, А.А. Рыбаков и др.

### References

1. V.S. Rudoy, S.A. Zhdanov *Metody povysheniya effektivnosti razrabotki plastov s trudnoizvlekaemyimi zapasami* [Methods of improving unconventional reservoir management]. Moscow: VNIINEFT Publ, 2007, 182 p (in Russian)
2. M.A. Silin, L.A. Magadova, L.F. Davletshin, O.F. Efanova *Stimulyaciya terrigennyh kollektorov po mezhtrubnomu prostranstvu dobyvayushchih skvazhin* [Terrigenous

- reservoir stimulation via production well annulus]. *Neftepromyslovoye delo*, 2012, No.7, pp.27-30 (in Russian)
3. M.S. Orlov, D.G. Petrakov *Dinamika izmeneniya reologicheskikh svoystv vysokovyazkoj nefti pri kompleksnoj kislotnoj obrabotke terrigenogo plasta* [Heavy oil rheology changing during terrigenous reservoir acidizing]. *International research journal*, 2015, No.4, pp.68-72 (in Russian)
  4. L.F. Davletshina, L.I. Tolstykh, P.S. Mikhailova *O neobhodimosti izucheniya osobennostej povedeniya uglevodorodov dlya povysheniya effektivnosti kislotnyh obrabotok skvazhi* [On importance of hydrocarbon behavior studying to improve well acidizing]. *Territoriya neftegaz*, 2016, No.4, pp.90-96 (in Russian)
  5. Sheu, E., Y. Long, H. Hamza Asphaltene self-association and precipitation in solvents-AC conductivity measurements. *Heavy Oils and Petroleomics*, Springer Publ, 2007, pp.259-278. (in English)
  6. O'Neil, B, Maley Prevention of acid-induced asphaltene precipitation: a comparison of anionic vs. cationic surfactants. *Soc. Petrol. Eng*, 2015, V. 54(1), pp. 49-50 (in English)
  7. M. Rietjens, M. Mieuwpoort Acid-sludge: How small particles can make a big impact. The Hague, SPE European Formation Damage Conference, 1999. Available at: <https://www.onepetro.org/> (in English)
  8. M. Rietjens, Menno van Haasterecht Phase transport of HCl, HFeCl<sub>4</sub>, water and crude oil components in acid/crude oil systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, V. 268(2), pp. 489-500 (in English)
  9. T. AlMubarak, M. AlKhaldi, S. Aramco Investigation of acid-induced emulsion and asphaltene precipitation in low permeability carbonate reservoirs. *Soc. Petrol. Eng.*, 2015. Available at: <https://www.onepetro.org/> (in English)
  10. E.W. Moore, C.W. Crowe, A.R. Hendrickson Formation, Effect and Prevention of Asphaltene Sludges During Stimulation Treatments. *J Pet Technol*, 1965, V.19(9), 1024 p (in English)
  11. I.A. Guskova, A.A. Rybakov, V.D. Zimin, N.N. Sadykov *Sposob podbora kislotnogo sostava dlya intensivizatsii dobychi nefti* [Selection of acid system for oil well stimulation]. RF Patent No.2663417. Patent applicant and owner: Almeteyevsk State Petroleum Institute. (in Russian)
  12. N.G. Ibragimov, I.A. Guskova, R.R. Ibatullin, A.R. Rakhmanov, A.T. *Gabdrakhmanov Sposob razrabotki neftyanoy zalezhi* [Oil recovery method]. RF Patent No.2429343. Patent applicant and owner: PJSC TATNEFT (in Russian)
  13. N.G. Ibragimov, V.P. Tronov, I.A. Guskova *Teoriya i praktika metodov bor'by s organicheskimi otlozheniyami na pozdnej stadii razrabotki neftnykh mestorozhdenij* [Theory and practice of scale control in mature fields]. Moscow: Neftyanoye khozyaistvo, 2010, 240 p (in Russian)
  14. I.A. Guskova, L.F. Davletshina, A.A. Rybakov *Podbor kislotnogo sostava dlya obrabotki plastov po mezhrubnomu prostranstvu s pomoshch'yu koltyubingovoy ustanovki* [Selection of acid system for reservoir stimulation via the annulus using coil-tubing unit]. Almeteyevsk State Petroleum Institute, PJSC TATNEFT. (in Russian)

**Сведения об авторах**

*Рыбаков Акрам Александрович*, кандидат технических наук, старший преподаватель ГБОУ ВО «Альметьевский государственный нефтяной институт», г.Альметьевск, Республика Татарстан, Российская Федерация  
E-mail: r.akram@inbox.ru

*Зимин Владимир Дмитриевич*, аспирант ГБОУ ВО «Альметьевский государственный нефтяной институт», г.Альметьевск, Республика Татарстан, Российская Федерация  
E-mail: zimin9404@mail.ru

*Садыков Назир Назарович*, аспирант ГБОУ ВО «Альметьевский государственный нефтяной институт», г.Альметьевск, Республика Татарстан, Российская Федерация  
E-mail: www.nazir1994@mail.ru

**Authors**

*A.A. Rybakov*, PhD, Senior Lecturer, SBEI HE Almetyevsk State Oil Institute, Almetyevsk, Republic of Tatarstan, Russian Federation  
E-mail: r.akram@inbox.ru

*V.D. Zimin*, graduate student, SBEI HE Almetyevsk State Oil Institute, Almetyevsk, Republic of Tatarstan, Russian Federation  
E-mail: zimin9404@mail.ru

*N.N. Sadykov*, graduate student, SBEI HE Almetyevsk State Oil Institute, Almetyevsk, Republic of Tatarstan, Russian Federation  
E-mail: www.nazir1994@mail.ru

**Рыбаков Акрам Александрович**  
**423450, Российская Федерация, Республика Татарстан**  
**г. Альметьевск, ул. Ленина, 2**  
**Тел.: +7 (952) 039-99-99**  
**E-mail: r.akram@inbox.ru**