

ГЛАВА II

ПРИМЕНЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ РАССОЛОВ (БРОМИДОВ) ПРИ БУРЕНИИ, ЗАКАНЧИВАНИИ И РЕМОНТЕ СКВАЖИН

В данной главе приводятся сведения о технологических жидкостях на основе неорганических солей (без твердой фазы), имеющих высокую плотность. Применение этих жидкостей позволяет снизить временные, а следовательно, и стоимостные затраты на операции, проводимые в скважинах, и за счет сохранения коллекторских свойств пласта повысить начальные дебиты при вторичном вскрытии пласта в среднем на 20-30%. По данным фирмы Magsovar, увеличение продуктивности при использовании жидкостей без твердой фазы в некоторых случаях достигало 850% [29]. Отсутствие твердой фазы, способной необратимо загрязнить призабойную зону пласта (ПЗП), а также высокая концентрация солей, необходимая для достижения высокой плотности, сводящая к минимуму гидратацию глинистых минералов пласта, объясняют успешное применение этих растворов.

Анализ зарубежного литературного материала, а также имеющийся некоторый отечественный опыт работы на площадях ПО Краснодарнефтегаз с рассолами на основе бромидов кальция и бромидов цинка, разработанными ВНИИКРнефтью совместно с ВНИИЙодобромом, позволяют всесторонне и объективно оценить данные жидкости.

§ 1. БУРОВЫЕ РАСТВОРЫ НА ОСНОВЕ БРОМИДОВ

Определенный интерес представляет использование рассолов в качестве буровых растворов, что позволяет значительно повысить скорости проходки. Отсутствие твердой фазы уменьшает абразивность, увеличивает срок службы долот, облегчает регулирование показателей (особенно в высокотемпературных скважинах) по сравнению с глинистыми растворами, содержащими множество ингредиентов, и в конечном счете, сокращает время бурения. Чистые рассолы, имеющие высокую естественную плотность без утяжелителя, легче поддерживать в рабочем состоянии.

Особый интерес представляют рассолы при вскрытии пропластков и пластов, сложенных горными породами, склонными к гидратации или диспергированию. Здесь с помощью высококонцентрированных солевых растворов можно избежать сужения ствола, обвалов стенок скважины, а также снижения проницаемости пласта – коллектора даже при наличии в нем 4% водочувствительных глин. Стабилизирующее действие кальциевых и калиевых рассолов достаточной концентрации сказывается даже при последующем контакте пласта с пресной водой. Однако нельзя однозначно утверждать, что рассолы являются ингибиторами набухания для всех типов глин, в связи со сложностью и разнообразием состава последних. Чаще всего рассолы не исключают, а лишь значительно уменьшают гидратацию глинистых минералов пласта.

Из рассолов на основе хлорида и бромида кальция готовят инвертный эмульсионный буровой раствор, обладающий высокой ингибирующей способностью и сохраняющий коллекторские свойства продуктивного пласта. В настоящее время разрабатываются новые поверхностно-активные вещества (ПАВ), которые позволяют вводить в инвертные эмульсии рассол, приготовленный на основе бромидов цинка и кальция. Таким образом, существует потенциальная возможность получить инвертные эмульсии без твердой фазы плотностью 1440-1920 кг/м³ [30].

Широкое применение высокоплотных растворов на основе неорганических солей обусловлено стремлением максимально сохранить коллекторские свойства. Однако, высокая стоимость таких рассолов может существенно повлиять на выбор технологической жидкости и предпочтение может быть отдано менее дорогим системам.

В то же время чистые рассолы, уменьшая степень колюматации пластов, способствуют повышению продуктивности скважин. На рис.13 показано, как незначительное повышение дебита скважин, на которых применяли тяжелые рассолы, дает большую прибыль предприятию. Опыт показывает, что применение рассолов не только позволяет повысить дебит скважин, но также в значительной степени предупреждает осложнения при проводке скважин и позволяет сокращать дорогостоящее время бурения, снижается вероятность прихвата и сальникообразования на долоте. По данным фирмы Dow Chemical Comp., в сутки стоимость работы буровой установки составляет от 10 до 100 тыс.долларов США, следовательно, сокращение времени бурения - реальная статья дохода. Рассолы легче прокачивать в стволе скважины, повышается надежность работы пакеров и другого оборудования.

Следует также отметить их универсальность. Используя одну и ту же жидкость, можно произвести расширение ствола скважины и затем осуществить гравийную набивку или перфорацию и гравийную набивку. Коллектор контактирует лишь с одной жидкостью, вследствие чего значительно уменьшается вероятность химической несовместимости рабочих растворов и пластовых флюидов. Единственное, что необходимо - соответствующая очистка. После заканчивания скважины чистый рассол можно оставить в ней в качестве пакерной жидкости, а позднее вновь использовать его для глушения при ремонте. Кроме того, отфильтрованные рассолы можно использовать повторно на следующих скважинах, снижая тем самым общие затраты на операцию. Многие фирмы, поставляющие жидкости предприятиям, осуществляющим бурение и ремонт скважин, после применения выкупают их обратно с целью регенерации, что также снижает стоимость рассола.

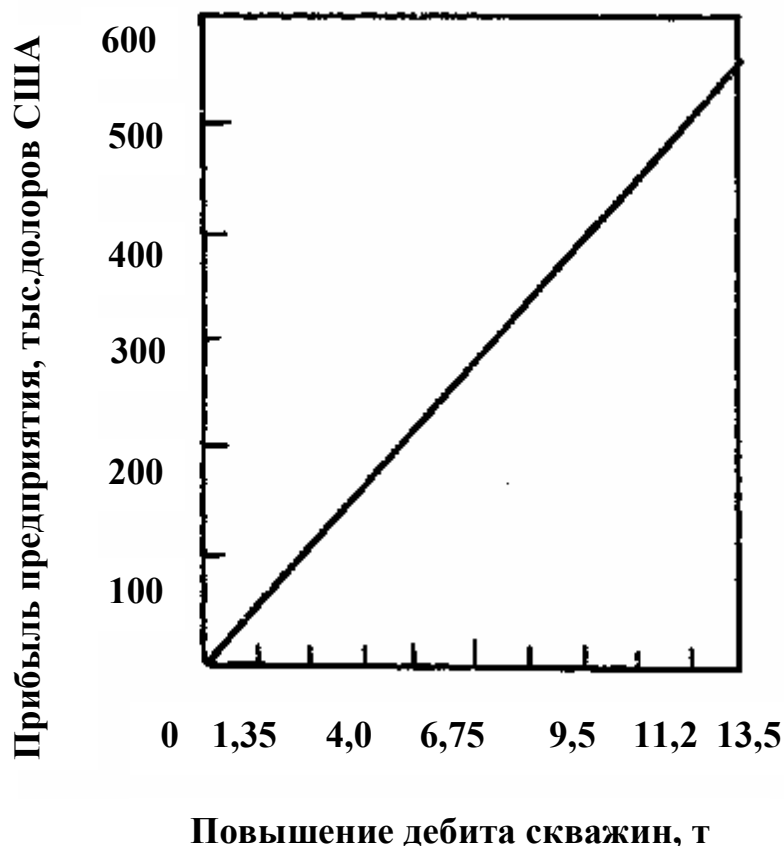
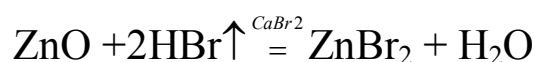
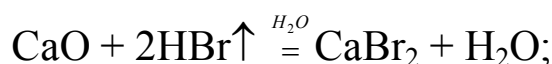
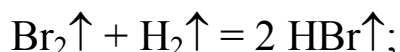
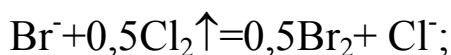


Рис.13. Прибыль предприятия в зависимости от повышения добычи нефти при использовании жидкостей без твердой фазы на основе неорганических солей

Высокая стоимость рассолов (1 м³ бромистого кальция стоит до 3000, а бромистого цинка до 5000 долларов США) делает неэкономичным применение их при бурении всего ствола скважины, однако вскрытие продуктивного горизонта с использованием рассола в качестве бурового раствора вполне себя оправдывает.

В качестве исходных материалов при производстве рассолов на основе солей брома используют бромсодержащие пластовые воды и руды окиси кальция и цинка [31]. Простейшая схема получения высокоплотных рассолов выглядит следующим образом: извлеченный бром реагирует с водородом, затем с окисью кальция в воде, образуя при этом рассол бромистого кальция плотно-

стью около 1700 кг/м³. Для получения рассолов более высокой плотности необходимо, чтобы бромистый водород вступил в реакцию с окисью цинка (или другой цинковой рудой) в растворе бромистого кальция, в результате чего должен образовываться бромцинк+бромкальцевый рассол плотностью 2300 кг/м³.



Физико- химические свойства рассолов высокой плотности в значительной степени отличаются от свойств разбавленных растворов вследствие их высокой концентрации, при этом большая часть воды связана гидратацией ионов кальция и цинка.

Состав и плотность тяжелых рассолов. Методы регулирования плотности

При проведении различных работ в скважине технологические жидкости должны иметь определенную плотность для создания противодавления на пласт и предотвращения выброса пластовых флюидов.

На месторождениях, где значения градиентов пластовых давлений находятся в диапазоне 1,3 - 2,2, обычно применяют рассолы на основе одной, двух или трех солей (хлористого кальция, бромистого цинка). Максимально достижимые плотности рассолов приведены в табл. 20.

Таблица 20

Состав рассола	Массовая доля соли, %	Плотность при 21°C, кг/м ³
NaBr	45	1490
CaBr ₂	52-60	1700-1850
CaCl ₂ + CaBr ₂	60	1810
CaBr ₂ + ZnBr ₂	75	2300
CaCl ₂ +CaBr ₂ +ZnBr ₂	77	2300

Как следует из табл. 20, плотность 60%-ного раствора бромида кальция составляет 1850 кг/м^3 . Однако ВНИИКРнефтью совместно с ВНИИЙодобромом разработаны рецептуры смесей этого раствора с другими солями кальция, обладающих большей плотностью. Например, раствор из смеси бромида кальция (48%) и хлорида кальция (14,3%) обладает плотностью 1871 кг/м^3 . Еще более высокая плотность – 1970 кг/м^3 достигается при смешивании трех солей кальция (CaBr_2 - основной компонент смеси). Максимальная плотность – 2200 кг/м^3 достигается при комбинировании бромида кальция с бромидом цинка. Следует отметить, что смешение двух и трех солей кальция позволяет не только повысить плотность растворов из смесей солей, но и на 20-25% уменьшить расход CaBr_2 .

При подготовке рассолов к применению необходимо учитывать изменения плотности под действием температуры и давления в условиях скважины. Лабораторными исследованиями установлено, что влияние температуры является доминирующим по сравнению с влиянием давления и особенно это сказывается в высокотемпературных скважинах. По данным фирмы Dow Chemical Comp., температурное расширение зависит от состава рассолов, точнее, от концентрации солей в них [31]. На рис.14, а и б представлены графики изменения плотности различных рассолов в интервале 21-110°C. Следовательно, учитывая температурное расширение, на скважину необходимо доставлять рассолы несколько завышенной плотности.

Рассчитать требуемую плотность можно по формуле

$$\rho_{21} = \rho_t + (t_{cp} - 21) \cdot K, \quad (2.1)$$

где ρ_{21} - плотность рассола при 21°C, кг/м^3 ; ρ_t - плотность рассола в условиях скважины, кг/м^3 ; t_{cp} - средняя температура скважины, °C; K- поправочный коэффициент, $\text{кг}/(\text{м}^3 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1})$.

$$t_{cp} = 0,5 (t_y + t_3) \quad (2.2)$$

где t_3 – температура на забое скважины, °C; t_y - температура на устье скважины, °C.

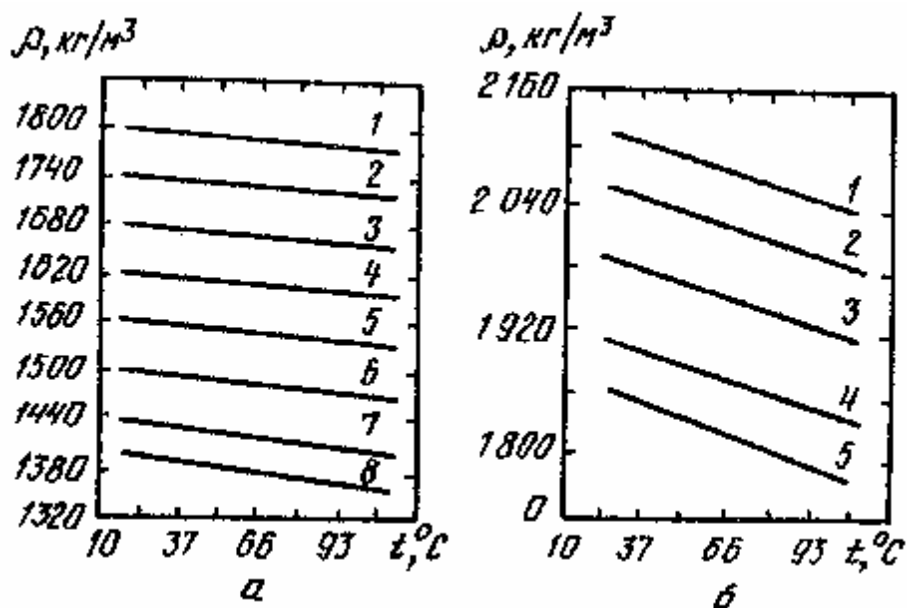


Рис. 14. Влияние температуры на плотность рассолов
 а – на основе $\text{CaBr}_2 + \text{CaCl}_2$:
 1-8 – рассолы с различной начальной плотностью;
 б – на основе $\text{CaBr}_2 + \text{ZnBr}_2$:
 1-5 – рассолы при $t=21^\circ\text{C}$ плотностью
 соответственно 2115, 2060, 2030, 1910 и 1800 кг/м^3

Например, при подготовке к проведению работ в скважине с забойной и устьевой температурами, соответственно, 160 и 27°C было подсчитано, что для создания противодавления на пласт требуется рассол плотностью 1438 кг/м^3 . По формуле (2.1) определяем плотность рассола с учетом температурного расширения:

$$\rho_{21} = 1438 + (t_{\text{cp}} - 21) \cdot K, \quad t_{\text{cp}} = 94^\circ\text{C}; \quad K = 0,062 \text{ кг/м}^3$$

при повышении температуры на 1°C для рассола $\text{CaCl}_2 + \text{CaBr}_2$ с концентрацией солей 40%. Подставляя численные значения, получаем: $\rho_{21} = 1483 \text{ кг/м}^3$, т.е. для успешного проведения операции необходим рассол именно такой плотности.

При приготовлении, смешивании, разбавлении и утяжелении в целях получения рассолов определенной плотности приме-

няют различные формулы. Регулирование плотности рассола можно осуществить следующим образом:

- создание рецептуры нового рассола;
- смешивание двух рассолов;
- разбавление рассолов;
- утяжеление имеющегося рассола известного состава;
- восстановление параметров рассола, бывшего в эксплуатации.

В расчетах при проведении всех этих операций пользуются в основном одними и теми же зависимостями. Так, в процессе создания новых рецептур, утяжеления или разбавления рассолов известного состава пользуются набором специальных таблиц и номограмм.

Используя следующие формулы, можно производить расчет плотности жидкости, получаемой в результате смешивания двух рассолов:

$$V_{\partial} = V_{исх} \cdot \left(\frac{\rho_{\kappa} - \rho_{исх}}{\rho_{\partial} - \rho_{\kappa}} \right); \quad (2.3)$$

$$V_{\partial} = V_{\kappa} \left(\frac{\rho_{исх} - \rho_{\kappa}}{\rho_{исх} - \rho_{\partial}} \right); \quad (2.4)$$

$$V_{\kappa} = V_{\partial} + V_{исх}; \quad (2.5)$$

где V_{∂} - объем добавляемого рассола, м^3 ; $V_{исх}$ - объем имеющегося рассола, м^3 ; ρ_{κ} - плотность раствора, получившегося в результате смешения двух рассолов, $\text{кг}/\text{м}^3$; $\rho_{исх}$ - плотность имеющегося рассола, $\text{кг}/\text{м}^3$; ρ_{∂} - плотность добавляемого рассола, $\text{кг}/\text{м}^3$; V_{κ} - конечный объем раствора, м^3 .

При смешивании рассолов нет необходимости знать их состав, достаточно иметь сведения об их совместимости. Более сложная процедура имеет место при восстановлении параметров рассола, бывшего в эксплуатации. Одним из способов восстановления плотности рассолов является введение в них и последую-

щее растворение минеральных солей. Здесь необходимо учитывать взаимную растворимость базового рассола и вводимых солей, а также некоторое увеличение при этом общего объема жидкости. Естественным путем является восстановление плотности рассолов введением в них солевой основы в сухом виде. Однако сложность заключается в отсутствии сухих солей брома в нашей стране.

Во ВНИИКРнефти разработана технология восстановления плотности рассола на основе бромида кальция, выпускаемого на опытно-промышленной установке КНПО «Йодобром» (г.Саки) в соответствии с ТУ 6-18-22-89-86. Увеличение плотности рассола бромида кальция можно обеспечить введением сухого хлористого кальция, выпускаемого промышленностью по ГОСТ 450-77. Предпочтение необходимо отдавать солям, выпускаемым в виде чешуек или гранул. Изменение плотности и объема таких систем с различной начальной плотностью в зависимости от добавки чешуированного хлористого кальция показано на рис 15 и 16.

Приведенные графики позволяют оператору быстро оценить предел увеличения плотности имеющегося разбавленного раствора бромида кальция, рассчитать необходимую добавку соли и определить увеличение при этом объема жидкости. Если плотность рассола отличается от указанных на графиках значений, необходимо произвести графическую интерполяцию и проверить результаты в лабораторных условиях с применением имеющихся солей.

Эффективное восстановление плотности рассолов на основе бромида кальция можно осуществить с помощью сухой кальциевой селитры, выпускаемой Днепродзержинским ПО «Азот» в соответствии с ТУ 6-03-367 –79 в чешуированном виде. Для получения рассола одинаковой плотности кальциевой селитры требуется на 15-20% меньше, чем хлористого кальция, при этом рост объема рассола в 2 раза ниже.

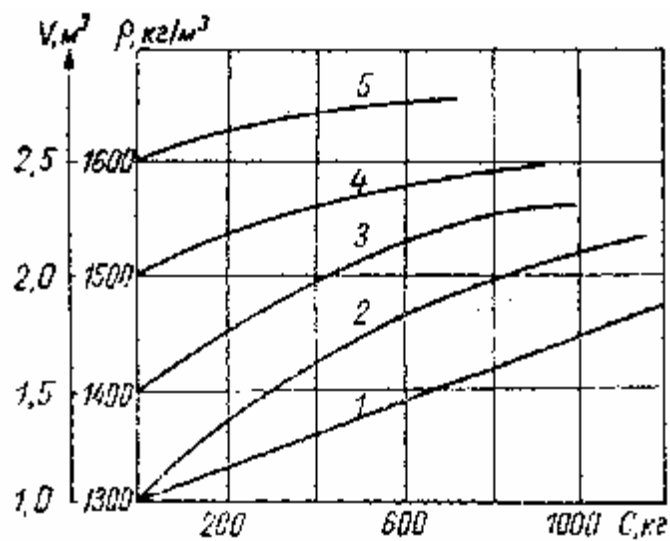


Рис.15. Зависимость объема и плотности рассола на основе CaBr_2 от количества введенного чешуированного CaCl_2
 1 – объем, начальная плотность рассола, кг/м^3 :
 2 – 1300; 3- 1400; 4- 1500; 5 - 1600

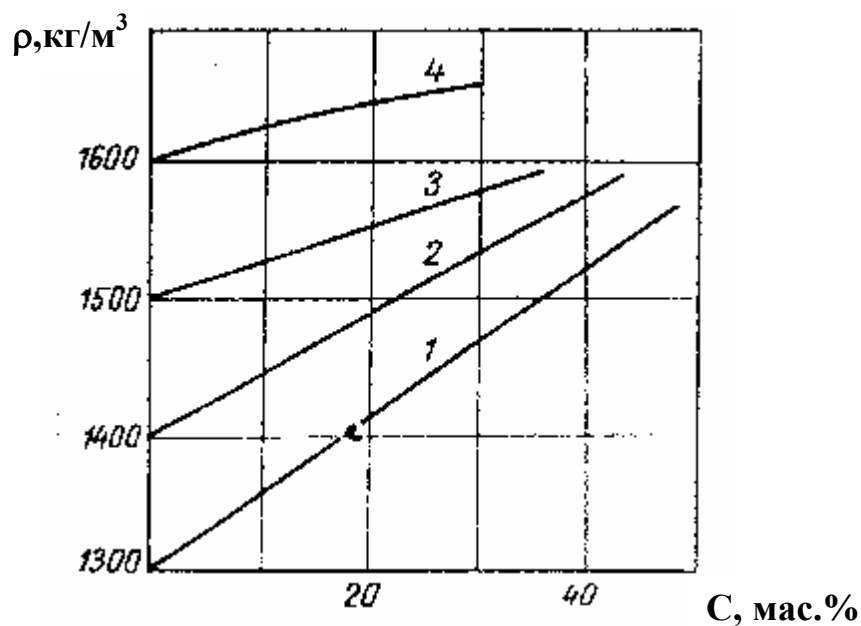


Рис. 16. Зависимость плотности рассола на основе CaBr_2 от массового содержания введенного чешуированного CaCl_2
 начальная плотность рассола, кг/м^3
 1- 1300; 2-1400; 3-1500; 4- 1600

Утяжеление рассолов введением и растворением солей можно производить как централизованно на специальных участках по приготовлению растворов, так и непосредственно на буровой в мерных емкостях или на промысле с использованием цементирующего агрегата. При этом емкости, в которых осуществляется процесс, должны быть тщательно осушены и очищены. В зимний период для ускорения растворения введенных в рассол солей можно разогреть жидкость с помощью ППУ и металлического трубчатого змеевика. Разогреть жидкость можно также непосредственным вводом в нее пара, при этом происходит некоторое снижение плотности.

Кристаллизация рассолов и ее механизм

Температура кристаллизации. Высокоплотные рассолы представляют собой концентрированные растворы неорганических солей в воде. В процессе их приготовления, хранения и использования могут возникнуть такие температурные условия на поверхности земли, при которых рассол становится насыщенным по наименее растворимой соли. При этом происходят кристаллизация и выпадение соли в осадок, и как следствие, снижается плотность жидкости. Такая температура называется температурой кристаллизации (ТК) данного рассола.

С целью экономии дорогостоящих бромидов в высокоплотные рассолы добавляют соли, имеющие меньшую растворимость (например, хлорид кальция). Плотность жидкости сохраняется, но значительно возрастает ее температура кристаллизации – один из важнейших параметров, оказывающий влияние на технико-экономические показатели применения рассолов. Необоснованно заниженная ТК, при ценах за 1 м³ раствора CaBr₂ около 3000 долларов США может до 40% повысить общую стоимость рассола на одну операцию [32]. В свою очередь, погоня за удешевлением технологической жидкости высокой плотности без твердой фазы может привести к непредвиденной его кристаллизации, снижению плотности и т.д. Таким образом, при составлении рецептуры рассола необходимо добиваться, чтобы сочетание его качествен-

ных и стоимостных показателей при конкретных температурных условиях на поверхности было оптимальным.

Типичная кривая охлаждения и кристаллизации рассолов представлена на рис. 17.



Рис. 17. Изменение температуры рассолов за счет процессов кристаллизации при их охлаждении и рекристаллизации при разогреве

Температура рассола, при которой начинается процесс образования кристаллов, называется температурой появления первого кристалла (ТППК). При этом высвобождается энергия и жидкость разогревается на несколько градусов. Истинная температура кристаллизации (ИТК) соответствует максимуму повышения температуры. Различие значений ТППК и ИТК объясняется склонностью многих рассолов к переохлаждению. При отсутствии переохлаждения ИТК совпадает с ТППК и соответствует точке излома кривой охлаждения, тогда наступает кратковременное тепловое равновесие. При дальнейшем охлаждении количество выкристаллизовавшейся соли увеличивается. Последующее разогревание системы сопровождается растворением кристаллов, которое

происходит с поглощением тепла. Температура, при которой кристаллы соли исчезают, называется температурой растворения последнего кристалла (ТРПК). Здесь также изменяется тепловой режим, поглощение тепла прекращается, и на кривой появляется точка перегиба.

Механизм кристаллизации [29, 31-33]. Теоретически процесс образования центров кристаллизации - это ступень, на которой скопление ионов в растворе начинает ориентироваться в кристаллическую решетку. На основании проведенных исследований было установлено, что на процесс образования центров кристаллизации (ОЦК) влияют такие факторы, как режим охлаждения, перемешивание, механические примеси и термодинамика самого кристалла. В частности, высокая скорость охлаждения увеличивает эффект переохлаждения, а перемешивание и наличие механических примесей уменьшают его. Как было указано ранее, образование центров кристаллизации начинается скоплением ионов. Эти скопления не разрушаются даже при повышении температуры выше ТК. При повторном охлаждении в 90 % опытов эффект ОЦК наступает намного раньше.

Используя повторное охлаждение, фирма Dow Chemical Comp. разработала способ подготовки образца к эксперименту, позволяющий избежать неточности измерения ТК в связи с эффектом переохлаждения. Сущность данного способа заключается в следующем: в исследуемый образец вводится инициатор кристаллообразования, затем его помещают в климатическую камеру и доводят раствор до кристаллизации, после чего рассол нагревают. В процессе вторичного охлаждения образование кристаллов происходит при достижении ИТК, и таким образом ошибка исключается. Известно, что наилучшими инициаторами кристаллообразования являются кристаллы соли того же типа, на основе которого был приготовлен исследуемый раствор.

В результате исследований было установлено, что для растворов CaCl_2 и CaBr_2 в качестве инициаторов кристаллообразования можно применять по 0,05% BaO и Ba(OH)_2 .

В табл. 21 представлены результаты, полученные с помощью метода, исключаящего переохлаждение, а в табл. 22 -

без добавок инициаторов кристаллизации на примере раствора CaBr_2 с плотностью 1700 кг/м^3 .

Таблица 21

Но- мер опы- та	ТППК, °C	ИТК, °C	ТРПК, °C	Примечание
1	-18,72	-	-10,35	Без методов, исключаящих переохлаждение
2	-	-14,37	-12,31	0,55% инициатора ОЦК
3	-15,87	-15,59	-12,47	0,01% инициатора ОЦК
4	-	-14,93	-12,36	0,05% инициатора ОЦК
5	-	-14,20	-12,70	Введение кристалла CaBr_2
6	-	-14,70	-12,36	Метод повторного охлаждения
7	-21,51	-19,45	-10,86	Без методов, исключаящих переохлаждение
8	-18,72	-	-	Метод повторного охлаждения

Таблица 22

Номер опыта	ТППК, °C	ИТК, °C	ТРПК, °C
1	-25,10	-22,00	-10,46
2	-19,27	-17,88	-10,69
3	-18,00	-17,32	-10,12
4	-19,49	-17,88	-10,23
5	-17,65	-17,21	-10,51
6	-17,44	-17,54	-10,69
7	-15,81	-15,70	-10,58
8	-17,77	-17,41	-10,23

На рис. 18 показана диаграмма состояния рассолов [32], на которой можно отметить три состояния кристаллизации. Выше линии А – область лабильных пересыщенных растворов, где происходит их моментальная кристаллизация. Ниже линии В'- область стабильных ненасыщенных растворов. Линия С обозначает температуру окончательного растворения кристаллов. Между линиями А и В расположена метастабильная область насыщенных растворов, в которой концентрация солей не достигает еще предельного значения. В этой области кристаллизация так же вероятна, как и ее отсутствие (из-за переохлаждения). Линия А – граница максимального переохлаждения рассолов, которая не поддается прогнозированию, В- линия термодинамической кристаллизации, а линия В' представляет границы растворимости соли. Современные методики не позволяют предсказывать линию В'.

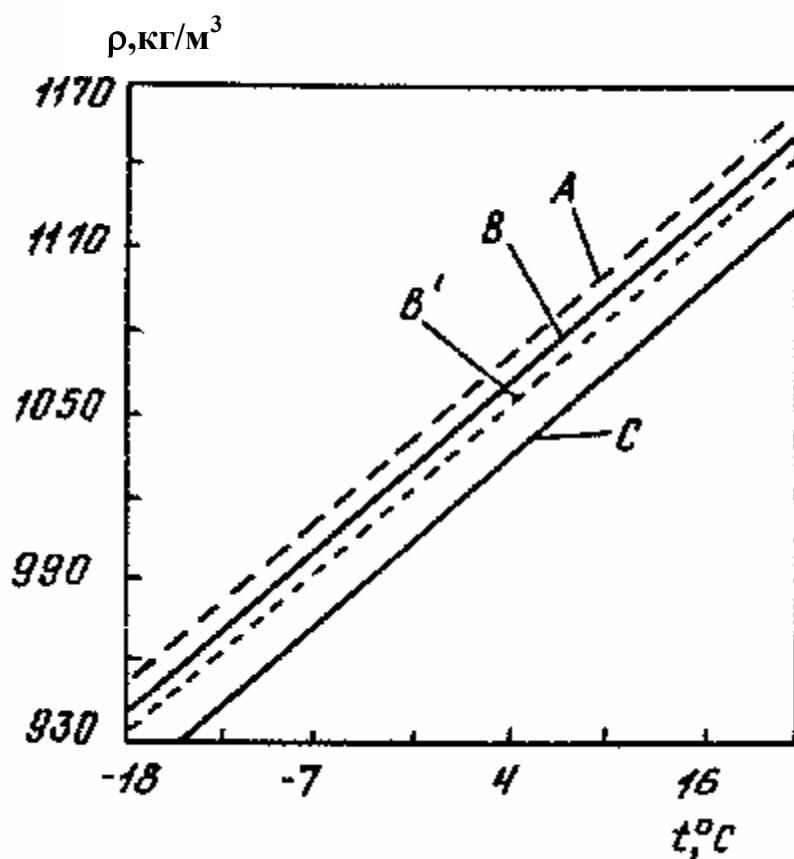


Рис. 18. Диаграмма состояния рассолов на основе CaBr_2 при различных температурах

Из-за сложности процессов кристаллизации, а точнее невозможности их прогнозирования, экспериментальное определение ТК остается самым надежным и единственным способом.

Точность определения ТК зависит от способа определения. Проверка ТК визуально, включающая определение точек ТРПК, ТОПК и ТППК, приводит к ошибочным, а иногда и противоречивым показаниям.

При измерении ТОПК (точки образования первого кристалла) режим охлаждения составляет 1,7 °С за 1 мин, при этом образец жидкости перемешивают с постоянной фиксацией температуры. Точность этого способа невысока из-за различных степеней переохлаждения и недостаточного уровня перемешивания.

Способ измерения ТППК подобен способу ТОПК и отличается только тем, что температуру не регистрируют до тех пор, пока не наступит температурное равновесие. Способ, основанный на измерении ТРПК, заключается в охлаждении солевого раствора до образования кристаллов с последующим нагреванием при перемешивании. Температуру фиксируют при растворении последнего кристалла, которое оценивают визуально.

При проведении измерений любым способом требуется, чтобы образцы были тщательно отфильтрованы. Существенным недостатком вышеперечисленных способов является то, что все они основаны на замере температур при различных физических процессах, что приводит к путанице при характеристике такого параметра, как ТК.

Большое влияние на точность эксперимента оказывают квалификация лаборанта, отсутствие общепринятых методик и специального оборудования. Визуальное фиксирование появления или растворения кристаллов может приводить к ошибкам в несколько градусов. Инерционность термометров, различные режимы нагревания и охлаждения увеличивают погрешность.

Фирма Magsober разработала полуавтоматический способ определения ТК, лишенный указанных недостатков. Кристаллизатор фирмы Magsober состоит из климатической камеры, оборудованной датчиками температуры и перемешивающими устройствами, в которую помещается емкость с образцом жидкости. Емкость также оборудована перемешивающим устройством и

датчиками температуры, которые соединены с графопостроителем, что позволяет сразу получать график изменения температуры во времени.

После установки емкости с рассолом в климатическую камеру включают мешалки, камеру и графопостроитель. При режиме охлаждения, равном $0,83\text{ }^{\circ}\text{C}$ за 1 мин, образец доводят до температуры образования кристаллов. При этом происходит резкое повышение температуры и через несколько секунд устанавливается температурный баланс. Температура, при которой устанавливается равновесие, является искомой ТК. Затем климатическую камеру переводят в режим нагрева и продолжают эксперимент. Изменение угла наклона кривой будет свидетельствовать об исчезновении последнего кристалла, и эта точка фиксируется как ТРПК. Затем опыт повторяется. Длительность определения характерных точек кристаллизации рассолов способом фирмы Magsober, включая повторное охлаждение, занимает около 30 мин.

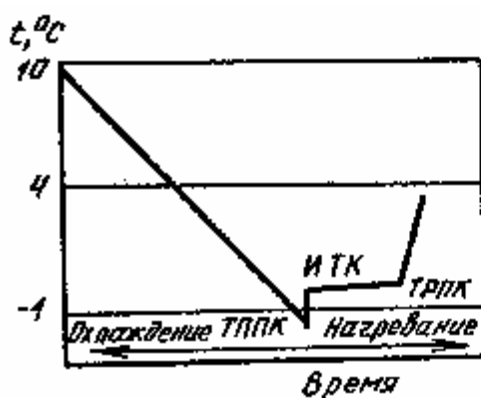


Рис. 19. Изменение фазового состояния дистиллированной воды при охлаждении и последующем нагревании

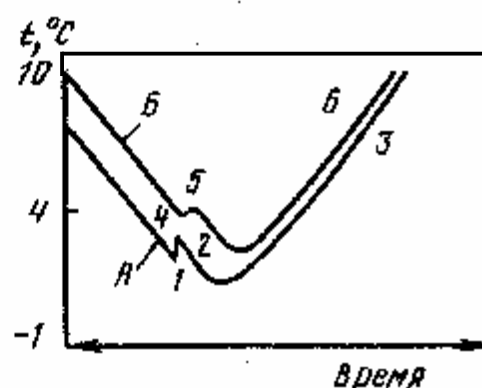


Рис. 20. Изменение температуры кристаллизации раствора CaCl_2 при одном и двух циклах охлаждения и последующего нагревания: А – первое охлаждение; Б – второе охлаждение; 1, 4 – ТППК; 2, 5 – ИТК; 3, 6 – ТРПК

В целях определения погрешности кристаллизатора были проведены опыты, где в качестве исследуемого образца была взята дистиллированная вода, температура замерзания которой 0 °С. Процесс кристаллизации начался при температуре -2,20 °С с последующим повышением ее до 0 °С и стабилизацией на этом уровне. При нагревании изменение фазового состояния происходило при 0 °С (рис. 19). Результаты кристаллизации раствора хлористого кальция плотностью 1378 кг/м³ при охлаждении представлены на рис. 20.

В первом опыте начало кристаллизации было зафиксировано приборами при 2,5 °С, затем происходил нагрев и при температуре 7,49 °С был установлен факт растворения последнего кристалла. Кристаллизация при повторном охлаждении зарегистрирована при 3,94 °С с повышением температуры до 4,11 °С, а ТРПК - при 7,48 °С. Во втором случае процесс кристаллизации в растворе начался при большей температуре.

С целью определения истинной точки кристаллизации образцы растворов были помещены в климатические камеры, где в первой – установили температуру немного выше ИТК, но ниже ТРПК, а во второй - температура была на 0,6 °С ниже ИТК. В первом случае кристаллизация не была обнаружена в течение двух недель, во втором - она началась на следующий день.

В практике применения рассолов нередко возникает необходимость приготовления тяжелых жидкостей в долевых условиях путем смешения рассолов различной плотности. После определения точки кристаллизации вновь приготовленного раствора непосредственно на буровой необходимо отправить образец для лабораторного исследования его кристаллизации. В рассолы с целью придания определенных свойств вводятся различные добавки, которые могут существенно изменить температуру кристаллизации.

Установка для определения ТК фирмы Magsober сыграла большую роль в расширении возможностей технологов по приготовлению смесей рассолов непосредственно на буровой. Для этого разработаны специальные таблицы, охватывающие большой диапазон температурных режимов для систем с двумя и тремя

компонентами. Проведя химический анализ и измерив плотность, по таблицам можно найти ТК.

Химический анализ рассолов

В процессе проведения операций при контакте с пластовыми и скважинными флюидами изменяются показатели рассолов: плотность, температура кристаллизации и др. Если в состав рассола входит одна соль, то при восстановлении показателей в промысловых условиях не возникает особых осложнений. Определив плотность согласно таблицам, добавляют определенное количество сухой соли. Следует отметить, что нефтедобывающие компании стремятся объем повторного использования рассолов довести до 80 % - фактически этот показатель находится в пределах 30-60 %.

Намного сложнее обстоит дело, когда применяются рассолы, состоящие из смеси хлорида кальция, бромида кальция и бромида цинка в различных сочетаниях. При восстановлении их основных показателей необходимо точно знать химический состав, чтобы с помощью ЭВМ найти наиболее дешевый путь достижения требуемой плотности и ТК.

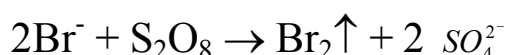
Для проведения химического анализа состава рассолов разработан переносной анализатор. При разработке методики определения химического анализа рассолов в промысловых условиях необходимо соблюдать следующие требования: точность результатов, простоту методов и средств, быстроту анализа. Большое внимание было уделено компактности комплекта реагентов и оборудования, необходимых для проведения анализа.

Анализатор позволяет простым титрованием определять содержание в жидкости кальция, цинка, хлоридов и бромидов. Содержание цинка и кальция определяется титрованием этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТК), а хлоридов и бромидов - раствором нитрата серебра. Качественный анализ на цинк и кальций основан на взаимодействии ионов цинка с ионами серы с образованием нерастворимого сульфида цинка и ионов кальция с ионами фтора с выпадением в осадок фторида кальция.

Содержание цинка и кальция определяется титрованием ЭДТК подобно тому, как определяются общая жесткость или концентрация кальция в растворах. Для анализов используется раствор двуназатриевой соли ЭДТК при молярной концентрации 0,1. Четырехвалентные анионы ЭДТК активно вступают в реакцию с большинством двухвалентных катионов (в том числе цинка и кальция). При pH=10 отмечается полная ионизация раствора. В качестве индикатора при титровании вместо черного эриохрома, цвет которого часто изменяется, используется калмагит. При анализе выполняют два титрования, причем во время первого определяют общее количество кальция и цинка, а при втором (после осаждения сульфида цинка) - содержание кальция. Содержание кальция определяют по разности двух титрований.

Анализ на бромиды осуществляется титрованием раствора нитрата серебра подобно тому, как исследуются на хлориды растворы; при этом необходимо один из продуктов выделять из раствора, так как хлориды и бромиды интерферируют. Общепринятым методом является окисление бромидов в бром, в результате чего происходит бурное выделение едкого газа. Этот анализ рекомендуется проводить только в очень хорошо вентилируемом помещении с использованием вытяжного шкафа.

Для окисления бромида в бром к подкисленному раствору добавляют персульфат аммония. При этом происходит следующая реакция:



Для подкисления раствора используется HNO_3 . Чтобы снизить до минимума интерференцию сульфатов при последующем титровании нитратом серебра, рекомендуется добавлять в раствор персульфат аммония в количествах, указанных в табл. 23.

Во время первого титрования определяют количество хлоридов. После удаления бромидов значение pH поддерживают на уровне 6-7 добавкой 15%-ного раствора едкого натра. Для контроля pH используют индикаторные ленты или pH-метр.

Поддержание значения pH на нужном уровне имеет важное значение, поскольку при $\text{pH} < 6$ растворимость образующегося

хромата серебра становится значительной, что приводит к завышенным результатам. Сульфаты серебра, образующиеся при вступлении в реакцию персульфатов, могут интерферировать при высоких значениях рН. При втором титровании усиливают общее содержание бромидов и хлоридов, а содержание бромидов определяют по разности результатов второго и первого титрования.

Таблица 23

Плотность раствора, кг/м ³	Добавки персульфата аммония, г
1514	0,1
1516-1658	0,2
1660-1946	0,3
1948-2306	0,4

Схема анализа раствора с неизвестным химическим составом приведена на рис. 21. Для практического использования данные анализов должны быть переведены из миллилитров титрованных растворов в граммы солей. Начальную плотность раствора, выраженную в объемных единицах, надо преобразовать в единицы массы. Затем для уменьшения ошибки при анализах и получения необходимых объемов титрованных растворов исследуемую жидкость следует разбавить в 5 раз. Точность рассчитанных концентраций можно проверить по балансу зарядов анионов и катионов, поскольку должна поддерживаться электрическая нейтральность раствора. Определенное число молей кальция и цинка сравнивается с числом молей хлоридов и бромидов. Поскольку кальций и цинк двухвалентны, то на каждый ион кальция и цинка должно приходиться два иона хлоридов или бромидов. Если это соотношение не равно двум, то или анализы, или расчеты выполнены неправильно. Для анализов в промышленных условиях допустимый диапазон точности этого соотношения составляет $2 \pm 0,07\%$. Данные анализов ионов можно преобразовать в данные о солях, используя соответствующие уравнения.

Сравнительный анализ рассолов в стационарной лаборатории и в промышленных условиях с применением переносного анализатора показал идентичность результатов. Оценка субъектив-

ного фактора дала достаточно высокую сходимость значений одинаковых показателей одного и того же рассола, определенных на переносном анализаторе различными операторами - лаборантами.

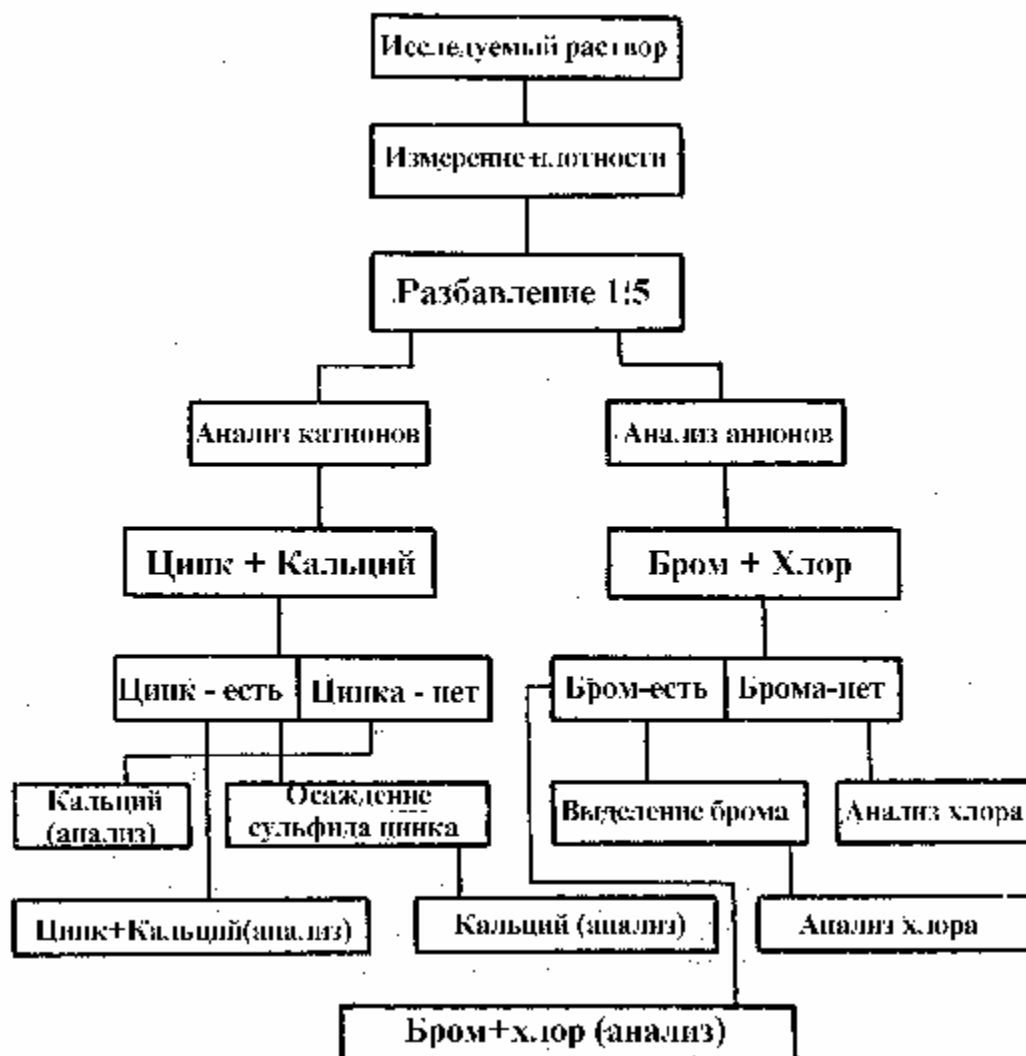


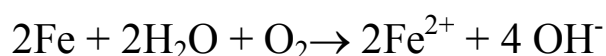
Рис. 21. Схема проведения химического анализа рассола неизвестного состава

Коррозия

Очень важным параметром при выборе жидкостей для заканчивания и ремонта скважин является коррозионная активность. Низкая коррозионная активность жидкостей для заканчивания и ремонта позволяет избегать коррозии наземного и внутрискважинного оборудования.

Коррозия, вызываемая рассолами, происходит вследствие электрохимической реакции, которой способствует проводимость растворов. Тип проходящей реакции зависит от содержания в рассоле корродирующего вещества. Рассолы, не содержащие цинк, обладают низкой коррозионной активностью.

Наиболее высокая коррозия наблюдается в рассолах бромистого и хлористого кальция, являющихся слегка щелочными, при этом растворенный кислород вступает в реакцию со сталью, металлическое железо окисляется до иона, в результате чего получается водород:



В концентрированных растворах бромистого цинка кислотная коррозия доминирует над кислородной, так как из-за высоких концентраций солей в нем растворяется очень мало кислорода.

Коррозию можно классифицировать как однородную и локализованную. При однородной коррозии ее скорость или потеря массы по всей поверхности почти одинакова. Коррозию этого типа часто относят к кислородной. При локализованной коррозии потери металла на некоторых участках поверхности будут больше, чем на других. Питтинг- это наиболее общая форма локализованной коррозии, происходящей очень быстро, и крайне нежелательная для труб нефтяного сортамента. Локальность коррозии вызывает концентрацию напряжений, что приводит к преждевременному разрушению изделий. Обычно питтинг относят к кислородной коррозии, однако он может возникнуть и в кислой среде при недостаточной концентрации ингибитора.

Обычно для защиты от коррозии в рассолах используют три способа. Первый - это добавка ингибиторов коррозии, в результате чего на поверхности стали образуется защитная пленка, которая замедляет или предотвращает проникновение корродирующих агентов на поверхность, где они и вызывают окисление железа.

Второй способ - введение кислородного поглотителя. В связи с тем, что пленкообразующие ингибиторы не предотвращают кислородную коррозию, с ней надо бороться с помощью поглотителей на основе серы. Поглотитель смешивается с раствором и вступает в реакцию с кислородом до того, как он вступит в реакцию со сталью.

Третий способ - использование коррозионно-стойких сплавов, когда ингибиторы и поглотители не обеспечивают достаточной защиты, особенно при наличии в пластовом флюиде сероводорода или углекислого газа.

Исследование коррозионной активности рассолов гравиметрическим методом. Исследование потери массы образцов металла в жидкости при соответствующих термобарических условиях - основной метод оценки коррозионной активности рассолов. Исследования проводят в автоклавах, позволяющих регулировать в них температуру до 260 °С и давление до 70,3 МПа. В качестве нагревающей среды используют минеральное масло. Образец исследуемого рассола заливают в стеклянную посуду, которую помещают в камеру автоклава, причем масло и рассол находятся в непосредственном контакте, но не смешиваются. Ингибиторы коррозии в рассолы вводят при тщательном перемешивании.

Металлические пластины, по которым определяют потери массы, готовят из насосно-компрессорных и обсадных труб. Пластины подвергаются абразивной обработке раствором окиси алюминия в керосине для удаления с поверхности образца заусениц и оксидной пленки. Пластины хранят в минеральном масле, которое перед экспериментом смывают трихлорэтаном.

Важным параметром при планировании эксперимента и интерпретации результатов является промежуток времени, в течение которого пластина подвергается воздействию рассола при

определенной температуре, так как основная потеря массы происходит в начале эксперимента. Затем в связи с истощением источника коррозии и образованием на поверхности металла пленки скорость коррозии в рассолах резко уменьшается (рис.22). Как правило, для имитации скважинных условий пластины в рассоле необходимо выдерживать в течение 7 сут, а для оценки возможности использования рассола в качестве надпакерной жидкости длительность выдержки доводят до 30 сут и более.

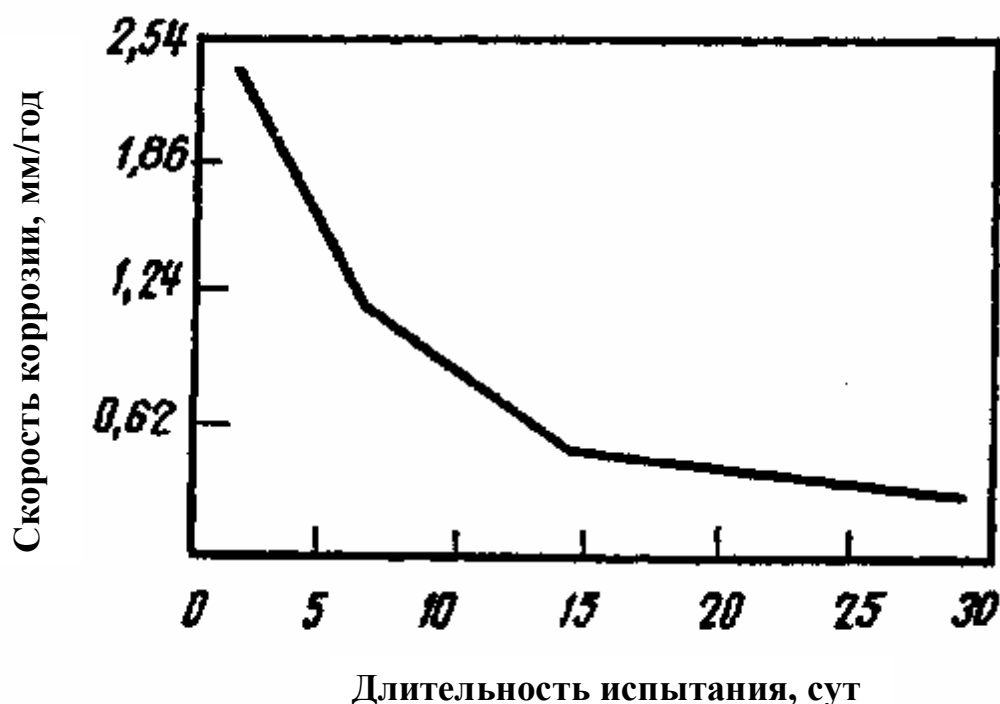


Рис. 22. Зависимость скорости коррозии от длительности испытаний стали марки N-80 в неингибированном растворе $\text{CaCl}_2 + \text{CaBr}_2 + \text{ZnBr}_2$ при температуре 204°C и давлении 77 МПа

По окончании эксперимента образец сначала промывают в ацетоне для удаления остатков органического ингибитора, а затем на короткое время опускают в разбавленную соляную кислоту, чтобы размягчить неорганическую окалину. После этого с помощью щетки из медной проволоки и абразивного мыла полностью удаляют продукты коррозии. Выявленная потеря массы

является одной из основных величин при расчете скорости коррозии.

Скорость коррозии пластин, изготовленных из углеродистой стали, ниже скорости коррозии сталей N-55 и N-80, так как более однородная микроструктура углеродистой стали допускает развитие меньшего числа местных точек коррозии. Отношение площади поверхности пластины к объему рассола не является критическим параметром эксперимента, за исключением растворов, содержащих бромистый цинк, рН которых довольно низок, что и способствует коррозии. Обработка пластины в кислоте перед контрольным взвешиванием обеспечивает удаление продуктов коррозии из ямок, которые могут возникнуть при воздействии определенных типов ингибиторов. В табл. 24 представлены данные о влиянии плотности цинкосодержащего рассола на скорость коррозии стали N-80 при температуре 150°C и давлении 7,0 МПа.

Таблица 24

Плотность, кг/м ³	Скорость коррозии, мм/год
1078	0,00254
1198	0,01
1318	0,27
1556	0,33
1797	0,30
1917	0,41
2037	0,56
2156	1,50
2300	2,40

Рассолы высокой плотности, содержащие цинк, требуют обязательного применения ингибиторов. На рис. 23 показано изменение скорости коррозии металлов при повышении температуры для рассолов плотностью 1920-2160 кг/м³, содержащих пленкообразующие ингибиторы. Изменение скорости коррозии об-

разцов из стали N-80 в течение 30 сут в среде цинкосодержащих рассолов показано на рис.24.

Фирма Amoco Production провела исследования, в результате которых было выявлено, что растворенный кислород в значительной мере способствует коррозии. При испытаниях в рассоле $ZnBr_2$ при температуре $71^\circ C$ и давлении 34,47 МПа была зафиксирована скорость коррозии 4,8 мм/год. В дегазированном рассоле скорость коррозии образцов составляла 0,3 мм/год. Скорость коррозии стали марки N-80 при $135^\circ C$ в растворе бромистого кальция плотностью 1800 кг/м^3 достигла 0,0006 мм/год. Поместив в те же условия образец из стали марки P-105, зафиксировали скорость коррозии 0,002 мм/год.

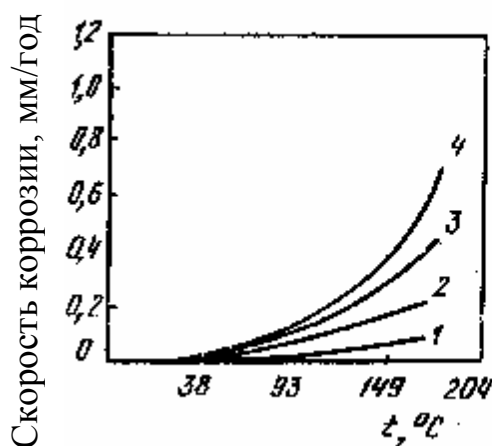


Рис. 23. Зависимость скорости коррозии от температуры в цинкосодержащих рассолах различной плотности, кг/м^3 :
 1- 2160; 2-2100;
 3- 2040; 4- 1920

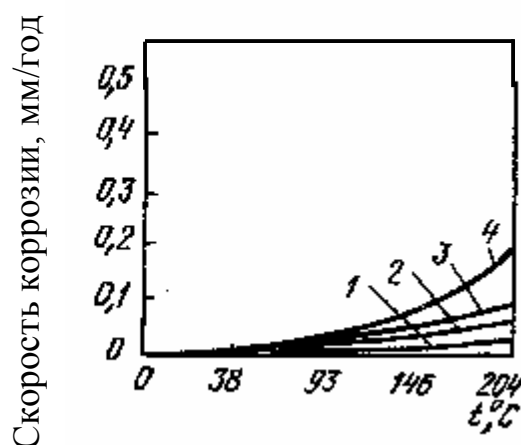


Рис.24. Зависимость скорости коррозии стали марки N-80 от температуры после хранения в течение 30 сут в различных рассолах:
 1- NaBr плотностью 1460 кг/м^3 ;
 2- CaCl_2 плотностью 1390 кг/м^3 ;
 3- $\text{CaCl}_2 + \text{CaBr}_2$ плотностью 1630 кг/м^3 ;
 4- $\text{CaCl}_2 + \text{CaBr}_2$ плотностью 1810 кг/м^3

Газотермический метод исследования коррозионной активности рассолов. При использовании рассолов в качестве надпакерных жидкостей одним из основных требований к ним является низкая коррозионная активность. Коррозионная активность рассолов, оцененная по потере массы в течение 30 сут, иногда не дает обнадеживающих результатов. Однако существует мнение, что скорость коррозии в реальных условиях скважины в течение нескольких лет может оказаться значительно меньшей.

В целях сокращения сроков проведения исследований по коррозионной активности была разработана новая методика на основе газометрии. Исследования проводят в футерованных стеклом сосудах высокого давления, в которых можно создавать температуру до 260 °С. Реакцию коррозии в рассоле быстро доводят до завершения путем введения порошка восстановленного железа в сравнительно небольшом объеме рассола. Выделившийся водород определяют методом хроматографии. Концентрация газа пропорциональна интенсивности коррозии. Максимальную коррозионную активность данного объема рассола, определенную таким способом, можно использовать для оценки максимальной толщины металла, которая будет потеряна при существующем в условиях скважины соотношении площади поверхности металла и объема рассола.

Изучение водородного растрескивания. Возможность загрязнения надпакерной жидкости сероводородом, вследствие негерметичности пакера или НКТ, поставила перед исследователями вопрос о водородном растрескивании металлов в рассолах. Явление коррозионного растрескивания металлов изучают путем использования напряженных образцов двух типов: обычной растянутой металлической пластины и разрезанного кольца, которые готовят из высокопрочной малолегированной стали. Образцы устанавливаются в испытательную машину и подвергаются воздействию рассола, непрерывно насыщаемого сероводородом при температуре 66 °С. Эта температура выбрана не случайно, так как подверженность металлов растрескиванию такого типа растет при снижении температуры. Таким же образом можно проверить возможность применения ингибиторов коррозии против сероводородного «охрупчивания».

Коррозионное растрескивание хлоридами в зонах концентрации напряжений. В последние годы научно-технический прогресс и достижения в области науки и техники делают возможным эксплуатацию месторождений нефти и газа с повышенным содержанием сероводорода. Это обусловило увеличение выпуска внутрискважинного и наземного оборудования из нержавеющей стали. Однако такие стали подвергаются коррозионному растрескиванию в зонах концентрации напряжений в присутствии иона хлора. В некоторых справочниках указывается, что столь же активным является и ион брома. Исследования же последних лет показывают, что ион брома - скорее ингибитор, чем инициатор коррозионного растрескивания, и что мартенситные и ферроаустенитные нержавеющие стали менее подвержены коррозионному растрескиванию, чем широко применяемые в условиях сероводородной агрессии аустенитные стали, и что необходимы испытания этих сплавов в рассолах.

Для выявления критического соотношения ионов брома и хлора, выше которого коррозионное растрескивание не происходит, испытания проводят в автоклаве по вышеописанной методике. Это соотношение зависит от температуры и кислотности раствора. Исследование коррозионного растрескивания в зонах концентрации напряжений проводят на кольцах и пластинах, изготовленных из мартенситных и ферроаустенитных сталей НКТ, которые подвергаются воздействию рассолов в автоклаве при определенной температуре и давлении. Испытания проводят в течение 14 сут при напряжении, достигающем 100 % предела текучести. После эксперимента образцы подвергают микроскопическому исследованию на предмет поверхностных трещин, а затем металлографическому с целью определения зерновых и внутризерновых трещин. Исследования разрушения образцов начинают с малой скорости деформации, постепенно возрастающей до разрушения образцов. Определенная зона образца подвергается воздействию рассолов при температуре 260°C и давлении 7,0 МПа. В процессе проведения эксперимента фиксируют параметры упругости, а с помощью электронного сканирующего микроскопа – поверхность излома образца, в целях определения характера излома.

Свойства рассолов на основе бромида кальция и их регулирование

Основные свойства растворов бромида кальция различной плотности (по данным ВНИИЙодоброма) приведены в табл.25.

Растворы бромида кальция кислотные, поэтому необходимо установить их коррозионную активность и возможность ее регулирования. Для этого провели экспериментальные исследования по определению скорости коррозии контрольных образцов трубы из стали марки Д в среде бромида кальция, результаты которых приведены на рис.25. С повышением рН, легко регулируемого добавлением гидрата окиси натрия или калия, скорость коррозии резко снижается, и при рН=7,5÷9,0 в зависимости от температуры становится практически равной нулю. Продолжительность эксперимента – 18 ч при 22°C и 6ч при 93°C.

Таблица 25

Массовое содержание CaBr ₂ , %	Плотность, г/м ³	Кинематическая вяз- кость, (м ² /с)·10 ⁻⁶	Удельная теплоемкость при 35°C, КДж/(кг·К)	Удельная тепловод- ность, Ом/м	Коэффициент объемного расширения, К ⁻¹ ·10 ⁻⁴	Поверхностное на- тяжение, (Н/м)·10 ⁻³	Температура	
							кипе- ния, °С	кри- стал- лиза- ции, °С
42,6	1516	1,816	1,89	21,38	4,67	82,14	112,3	-58,8
48,5	1613	2,17	2,12	18,10	5,12	87,45	118,2	-50
56,1	1762	4,59	1,78	11,54	5,67	92,15	130,5	+1

Достаточно эффективным для первичного вскрытия продуктивных пластов является применение буровых растворов, ингибирующее действие которых основано на катионном обмене входящих в их состав ионов Ca²⁺ с ионами Na⁺, содержащимися в глинистых минералах пласта. С ростом содержания кальция в растворе ингибирующее действие усиливается и достигает предела при концентрации Ca²⁺ 2,5 мг/л. Считается, что дальнейшее

увеличение концентрации ионов кальция в растворе не оказывает значительного влияния на процесс ингибирования.

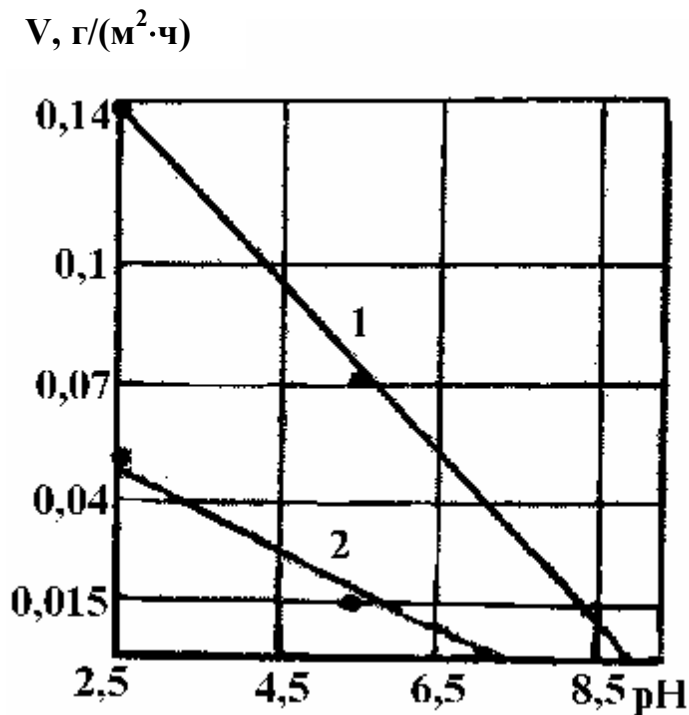


Рис. 25. Зависимость скорости коррозии V образцов из стали марки Д от pH раствора бромида кальция плотностью 1,79 г/см³ при 93 (1) и 22°C (2)

Концентрация Ca^{2+} в рассоле CaBr_2 плотностью 1800 кг/м³ достигает 200 г/л, что обуславливает его интенсивное ингибирующее действие. Для подтверждения этого вывода были проведены сравнительные исследования по оценке ингибирующего действия растворов на основе рассола бромистого кальция и различных растворов такой же плотности. Установлено, что разрабатываемые буровые растворы на основе рассола бромида кальция хотя и не предупреждают полностью гидратацию глин, но уменьшают их набухание в значительно большей степени, чем ингибированные буровые растворы.

Помимо этого, буровые растворы на основе рассола CaBr_2 не содержат твердой фазы и можно предположить, что при их применении будет почти полностью сохраняться естественная проницаемость (К) коллекторов. Это было подтверждено в ходе экспериментов, проведенных на установке по исследованию кернов УИПК-1М (табл. 26).

Таблица 26

Буровой раствор	ρ , кг/м ³	К, мкм ²	β^* , %
Ингибированный глинистый	1500	0,429	28,95
Ингибированный глинистый	1600	0,457	29,78
Ингибированный глинистый	1700	0,438	29,24
На основе рассола CaBr_2	1500	0,452	86,01
На основе рассола CaBr_2	1600	0,443	85,75
На основе рассола CaBr_2	1700	0,446	86,84

* Коэффициент восстановления проницаемости.

Так как системы на основе бромидов кальция – истинные растворы, то для их использования в различных геологических условиях, особенно в зонах пласта с высокой проницаемостью, необходимо регулировать их структурно - реологические и фильтрационные свойства.

Сложность регулирования свойств таких растворов заключается в значительном содержании в них двухвалентных катионов кальция и необходимости использования химических реагентов, отличающихся повышенной термостойкостью: производных крахмала и целлюлозы, снабженных сильными кислотными радикалами, их окиси и гидрооксипроизводных, а также других реагентов с введением в их состав группировок с наличием хрома, марганца и др.

В исследованиях использовали растворы бромидов кальция, имеющие плотность 1,79 г/см³, pH=3,22, вязкость 10 МПа·с, водоотдачу 40 см³ за 8 мин. Структурно-реологические свойства определяли на приборах ВСН-3 и ВПЖ-4, фильтрационные – на ВМ-6, проницаемость кернов – на установке УИПК-1М, коррози-

онную активность – на образцах из стали марки Д, рН изменяли добавкой гидратов окиси натрия и калия. Для регулирования структурно-реологических и фильтрационных свойств растворов на основе бромида кальция были опробованы промышленные химические реагенты – амилодекстрин, модифицированный крахмал и оксиэтилцеллюлоза.

Обработка растворов бромида кальция плотностью $1,5 \text{ г/см}^3$ амилодекстрином и модифицированным крахмалом обеспечивает устойчивое регулирование вязкости и водоотдачи при температурах до 100°C (рис. 26). Модифицированный крахмал регулирует эти же свойства при плотностях $1,6\text{--}1,8 \text{ г/см}^3$ (рис. 27), что позволяет использовать эту рецептуру в сложных геолого-технических условиях при вскрытии продуктивных пластов высокой проницаемости, перемежающихся пластов песчаников и глин.

Недостатком реагентов являются большой расход амилодекстрина и низкая термостойкость.

Для повышения термостойкости к модифицированному крахмалу можно добавлять лигносульфонаты (КССБ-4) [34].

Как показали исследования, наиболее эффективно фильтрационные свойства бурового раствора на основе CaBr_2 ($\rho=1800 \text{ кг/м}^3$) регулируются совместным вводом указанных химреагентов в соотношении 1,1:1,1. Как видно из графика (рис. 28), за счет синергетического эффекта повышается термостойкость раствора до 125°C по сравнению с обработкой чистым крахмалом (100°C). Помимо этого, удешевляется приготовление бурового раствора и сокращается расход модифицированного крахмала, уменьшается биологическая деструкция раствора.

Эффективным регулятором свойств буровых растворов на основе бромида кальция плотностью $1,5$ и $1,7 \text{ г/см}^3$ является оксиэтилцеллюлоза. При сравнительно небольших добавках этого реагента существенно снижается водоотдача и пропорционально его концентрации увеличивается вязкость системы. Преимущество ее при регулировании свойств растворов бромида кальция – сравнительно высокая термостойкость (до 150°C).

η ,
мПа·с В, см³/30 мин

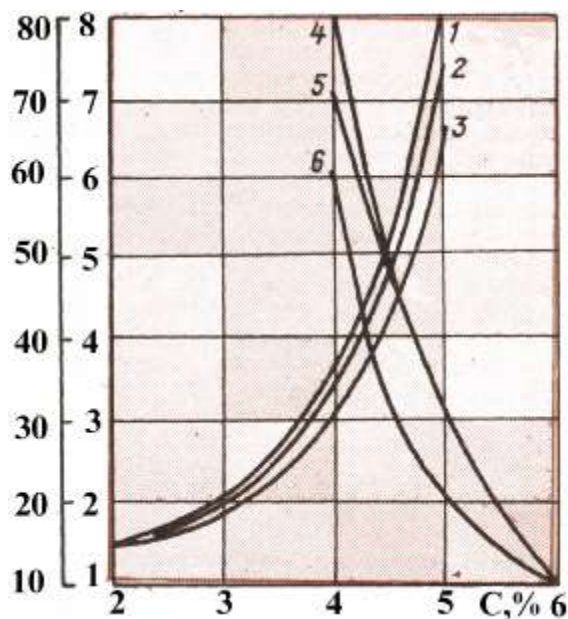


Рис. 26. Зависимость вязкости (η) и водоотдачи (V) раствора бромиды кальция от концентрации модифицированного крахмала С при различных температурах (6 час.выдержки)
1,2,3 – вязкость при 25, 80 и 100°C, соответственно:
4,5,6 – водоотдача при тех же условиях

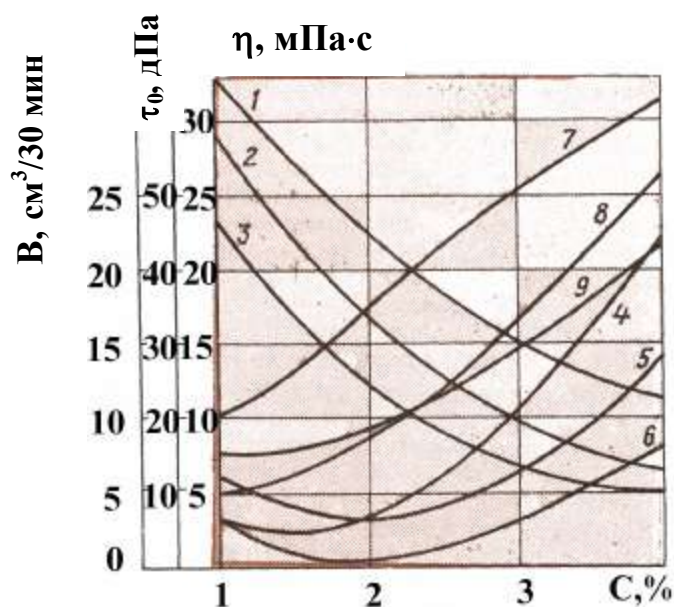


Рис. 27. Зависимость водоотдачи (V), напряжения сдвига (τ_0), вязкости (η) растворов бромиды кальция различной плотности от концентрации модифицированного крахмала С.
1,2,3 – водоотдача, соответственно, при плотности 1,8 г/см³;
7,8,9 – вязкость, соответственно, при плотности 1,8; 1,6 и 1,7 г/см³

Исследованиями также установлена эффективность применения КССБ-4 с ОЭЦ (см.рис.28). Из графиков видно, что термостойкость промывочной жидкости при комбинированной обработке повышается до 160°C. В дополнение к этому следует отметить снижение расхода дорогостоящей ОЭЦ.

В, см³/30мин η , мПа·с

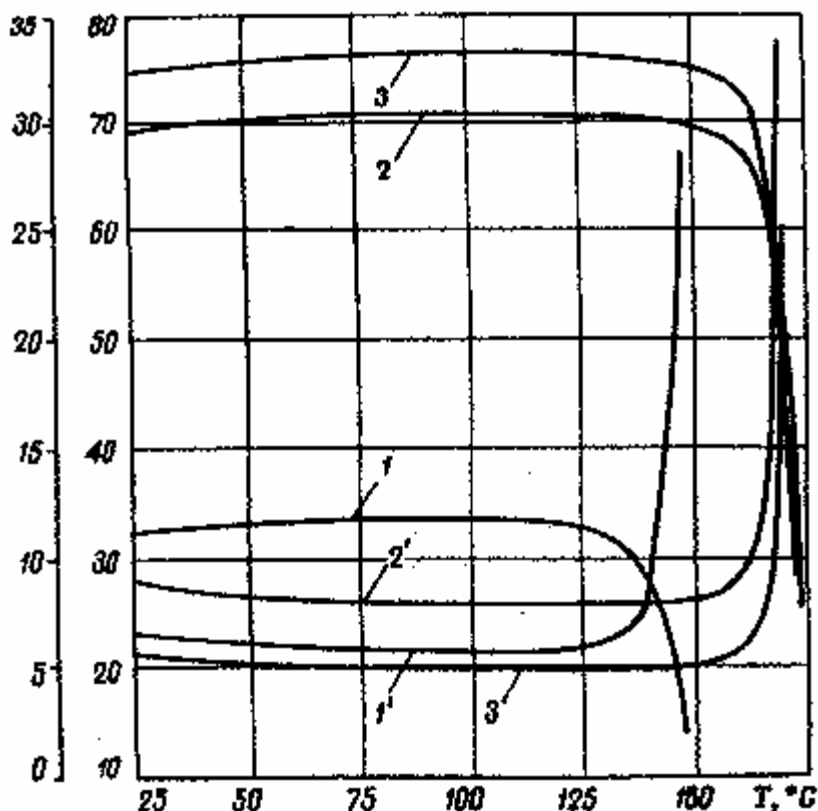


Рис. 28. Влияние температуры на свойства раствора CaBr_2 , обработанного мод.крахмалом + КССБ-4 и ОЭЦ+КССБ-4;
 1,2,3 – пластическая вязкость, соответственно, раствора
 CaBr_2 +(1,1% мод.крахмала+1,1% КССБ-4);
 + (0,35% ОЭЦ +0,8% КССБ-4);
 1', 2', 3' -водоотдача, соответственно

Кроме рассмотренных видов химреагентов, устойчивых к термоокислительной деструкции в условиях высокой концентрации CaBr_2 (до 57-58%), возможно использование синтетических реагентов, например, поливинилового спирта.

Однако, использование его для стабилизации промывочных жидкостей на основе рассолов без введения добавок невозможно. Это объясняется тем, что поливиниловый спирт не создает структуры, а снижение фильтрации жидкости при его применении достигается за счет временной коагуляции призабойной зоны пласта поливиниловым спиртом, находящимся в частично связанном состоянии специальными добавками или адсорбированным на наполнителе. В качестве добавок могут быть использованы MgO и CaO .

Стабилизация промывочных жидкостей без твердой фазы осуществлялась вводом 15%-ного раствора ПВС, поперечно-подшитого CaO . Необходимая плотность жидкости ($1,8 \text{ г/см}^3$) достигалась растворением сухого $CaCl_2$. Такой способ выгоден и технологически, так как снижает расход дефицитного $CaBr_2$ при одновременном повышении плотности раствора. Раствор смеси бромида и хлорида кальция при оптимальном соотношении компонентов содержит только около 50% $CaBr_2$ и имеет плотность $1,87 \text{ г/см}^3$, в то же время насыщенный раствор чистого $CaBr_2$ имеет плотность $1,86 \text{ г/см}^3$ при содержании 60,2% $CaBr_2$. Регулирование технологических свойств жидкостей на основе смеси бромида и хлорида кальция не отличается от стабилизации чистого раствора $CaBr_2$.

Как показали исследования, термостойкость промывочных жидкостей, стабилизированных поперечно-подшитым ПВС, обратно пропорциональна содержанию в реагенте остаточных ацетатных групп. Она колеблется от 110-115°C для жидкостей, стабилизированных ПВС- 24/6 первого сорта с содержанием 6-9% ацетатных групп, до 160°C при стабилизации ПВС- ВД с содержанием до 2% остаточных ацетатных групп (рис.29).

Водоотдача растворов на основе бромида кальция эффективно регулируется комбинированной добавкой полимера и карбонатов (мел, известняк, сидерит). Карбонаты применяют из-за необходимости растворения добавок при кислотных обработках скважин. В табл. 27 приведены результаты экспериментальных работ по определению свойств растворов бромида кальция плотностью $1,7 \text{ г/см}^3$, обработанных оксиэтилцеллюлозой и карбонатом кальция (известняком). Введение в жидкость растворимого в

кислоте наполнителя в 2-3 раза снижает расход оксиэтилцеллюлозы.

$V, \text{см}^3/30\text{мин}$ $\eta, \text{мПа}\cdot\text{с}$

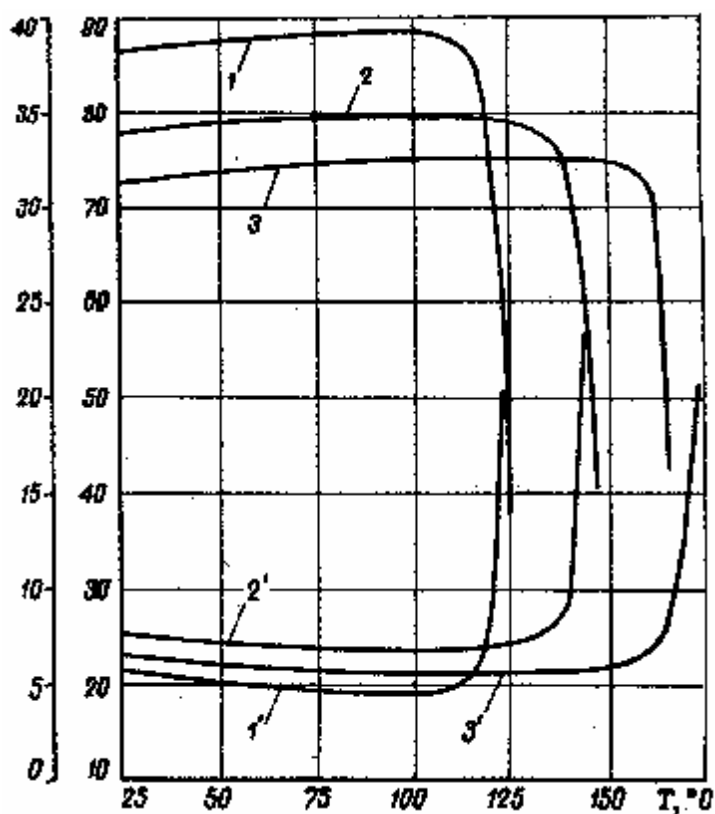


Рис. 29. Влияние температуры на свойства раствора CaBr_2 , обработанного ПВС, поперечно-подшитым CaO ;
 1,2,3 –пластическая вязкость соответственно раствора $\text{CaBr}_2 + 1,5\%$ ПВС П-99 (7,7-8,5% ацетатных групп);
 1,5% ПВС П-118 (5,5-6,0% ацетатных групп);
 1,5% ПВС-ВД (до 2% ацетатных групп);
 1', 2', 3', - водоотдача соответственно

Таблица 27

Содержание в растворе, %		Свойства бурового раствора		
оксиэтил- целлюлозы	карбоната кальция	вязкость, мПа·с	напряжение сдвига, дПа	фильтрация на ВМ-6, см ³ за 30 мин
-	-	6,0	0	40*
0,20	-	16,0	15	40**
0,35	-	27,0	24	40***
0,50	-	48,0	142	25
0,75	-	54,0	216	14
1,0	-	75,0	-	9
0,20	1,0	20	24	19
0,20	2,0	18	18	17
0,20	3,0	19	21	15
0,20	4,0	19	24	11
0,20	5,0	20	28	10
0,35	10,0	16	9	13
0,50	10,0	23	24	12
0,75	10,0	25	54	4
1,0	10,0	40	112	1,5

Фильтрация: * за 1 мин 48 с; ** за 2 мин 28 с; *** за 20 мин.

§ 2. ПРИМЕНЕНИЕ БРОМИДА КАЛЬЦИЯ ПРИ ПЕРФОРАЦИИ СКВАЖИН

На месторождениях с аномально высоким пластовым давлением при вторичном вскрытии желательно использовать растворы бромидов, не содержащие твердой фазы и в отличие от глинистых буровых растворов не колюматирующие пласт. Наиболее часто используется бромид кальция.

В зарубежной практике перед проведением этих работ полностью заменяют буровой раствор на рассол [18], причем применяют две технологические схемы в зависимости от конкретных

условий скважины: скважина заполнена водой или скважина заполнена буровым раствором.

В первом варианте перед основным объемом рассола закачивают 0,5-1,0 м³ (в зависимости от глубины скважины) рассола, загущенного полимером до вязкости 120-150 мПа·с, для предотвращения его потерь при смешивании с водой. Во втором варианте буровой раствор меняют на рассол по следующей схеме:

- разделительная жидкость на основе вязкоупругого полимерного геля или других систем, не смешивающихся с контактирующими жидкостями;

- моющая пачка на основе воды, ПАВ и других химических реагентов, обеспечивающих удаление остатков бурового раствора со стенок колонны;

- загущенная пачка рассола, выполняющая те же функции, что и в первой схеме.

Объемы и свойства всех пачек выбирают с учетом конструкции скважины и свойств бурового раствора.

Однако, полная смена бурового раствора на рассол не всегда экономически оправдана (объем глубоких скважин иногда достигает 80-100 м³), особенно для скважин, находящихся на больших расстояниях от базы хранения рассола. Данная схема также не приемлема, когда с помощью рассола невозможно создать достаточное противодействие на пласт.

Для этих случаев в НПО «Бурение» разработана технология перфорации, при которой тяжелая жидкость без твердой фазы на основе бромида кальция заполняет только зону перфорации.

Основная проблема при реализации указанной схемы – качественное отделение бурового раствора от жидкости перфорации. Исследования показали, что все типы буровых растворов на водной основе коагулируют при контакте с бромидом кальция из-за высокой массовой концентрации в нем ионов Ca²⁺ (до 12%), поэтому их смешивание недопустимо.

Необходима буферная жидкость, имеющая структурную прочность, совместимая с буровыми растворами и жидкостью перфорации на основе бромида кальция, обеспечивающая качественное вытеснение бурового раствора, снижение потерь рассола

на смесеобразование и беспрепятственное прохождение перфораторов к зоне перфорации.

В качестве буферной жидкости нельзя применить ни один из известных составов [35]. Была разработана отвечающая всем этим требованиям буферная жидкость на основе гидрогеля оксиэтилцеллюлозы (а.с. № 971861). Для повышения термостабильности в эту жидкость введен известный термостабилизатор – суммарные сланцевые фенолы [4].

Использование буферной жидкости на основе гидрогеля ОЭЦ позволило применять жидкости перфорации на основе CaBr_2 и ZnBr_2 практически во всех геолого-технических условиях в скважинах с температурой на забое до 160°C и давлением до 100 МПа.

Рассолы применялись по следующим технологическим схемам.

1. В двух скважинах после опрессовки колонны на воде провели ее полную смену на бромид кальция, затем осуществили перфорацию. Преимущество этой технологии, широко применяемой в США, заключается в возможности сохранения чистоты рассола за счет полной очистки оборудования и колонны от твердой фазы. Для предотвращения разбавления рассола водой использовали разделительную жидкость на основе гидрогеля ОЭЦ.

2. На одной из скважин нельзя было полностью заменить буровой раствор плотностью 2050 кг/м^3 на рассол CaBr_2 плотностью 1750 кг/м^3 вследствие высокой плотности первого и отсутствия достаточных объемов рассола CaBr_2 плотностью 2100 кг/м^3 . В связи с этим на данной скважине была успешно применена технология перфорации скважины через НКТ. Межтрубное пространство было заполнено рассолом CaBr_2 плотностью 1600 кг/м^3 , а внутреннее пространство НКТ – рассолом ZnBr_2 плотностью 2100 кг/м^3 . Такую технологическую схему можно рекомендовать при проведении перфорации скважин с коэффициентом аномальности пластового давления более 1,8 и при отсутствии достаточных объемов бромида цинка для полной смены бурового раствора. Необходимо учитывать технические характеристики перфораторов.

3. Перфорацию одной из скважин проводили при заполнении нижней части колонны (700 м) рассолом CaBr_2 плотностью 1550 кг/м^3 , а верхней – водой. В качестве буферной жидкости использовали раствор крахмала, что позволило предотвратить разбавление бромида кальция и уменьшить его потери.

4. Наиболее сложные технологические операции были выполнены при перфорации скважин частичной сменой раствора на жидкость перфорации на основе рассолов. После опрессовки колонны или моста водой скважину тщательно промывали водой. Затем в зону перфорации закачивали на равновесие $4\text{-}5 \text{ м}^3$ рассола необходимой плотности с использованием в качестве буферной жидкости гидрогеля на основе ОЭЦ. Далее НКТ поднимали до верхней границы буферной жидкости, скважину тщательно промывали водой для удаления остатков бромида кальция с внутренней поверхности труб и заполняли буровым раствором. Применяли буферную жидкость, как неутяжеленную, так и утяжеленную до плотности бурового раствора. Как показали испытания, наиболее эффективна неутяжеленная жидкость. При этом после перфорации можно собрать практически чистый рассол с наименьшими его потерями. При проверке неутяжеленной буферной пачки в промысловых условиях установлена ее работоспособность при температурах $80\text{-}170^\circ\text{C}$. Описанную технологию можно применять не только, когда плотность рассола равна плотности бурового раствора, но и при использовании рассола меньшей плотности.

В табл. 28 приведены сравнительные данные перфорации различных скважин с использованием глинистого раствора и раствора бромида кальция (рассола). Пласты I – III групп представлены мергелями проницаемостью $(0,03\text{-}0,1) \cdot 10^{-3} \text{ мкм}^2$ и пористостью 6-18%, IV-VI групп – глинистыми песчаниками проницаемостью $(0,1\text{-}0,3) \cdot 10^{-3} \text{ мкм}^2$ и пористостью 9-18%. Как видно из приведенных данных, применение рассола, не содержащего твердой фазы, позволило почти в 10 раз сократить затраты времени на вызов притока и получить промышленные притоки нефти в пластах, которые при вскрытии с использованием глинистых растворов оказывались непродуктивными. Это объясняется максимальным сохранением гидропроводности образующихся пер-

форационных каналов при перфорации с применением бромида кальция. Кроме того, глинистый раствор в процессе перфорации часто изменял свои свойства (особенно в глубоких скважинах), в результате чего не удавалось спустить перфоратор до заданной глубины. Такой раствор требовал «переподготовки» значений (см.табл.28). В то же время свойства бромида кальция при использовании во всех изложенных технологических схемах не изменяются, что исключает затраты времени на переподготовку раствора.

§ 3. УСТАНОВКА ВНУТРИСКВАЖИННОГО ОБОРУДОВАНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЖИДКОСТИ НА ОСНОВЕ БРОМИДОВ

На нефтяных месторождениях со сложными горно-геологическими условиями и большим содержанием (до 30%) в нефти сероводорода и углекислого газа при эксплуатации скважин требуются герметизация затрубного пространства и ингибирование внутреннего пространства НКТ.

В целях защиты колонны от коррозии предусмотрены следующие меры:

- установка в зоне продуктивного пласта труб из нержавеющей стали (М 2035-1104);
- спуск внутрискважинного оборудования с изоляцией затрубного пространства от продуктивного пласта путем установки стационарного пакера;
- закачка в затрубное пространство нефти с ингибитором коррозии и периодическое впрыскивание ее в лифтовую колонну.

Установка и ремонт импортного внутрискважинного оборудования (ВСО), в соответствии с рекомендациями фирм – поставщиков, осуществляются с использованием жидкостей, не содержащих твердой фазы. Для месторождений с АВПД (Тенгиз,

месторождения Чечни) эти жидкости должны иметь плотность 2000-2150 кг/м³ (содержат бромид цинка).

Однако в большинстве случаев на Тенгизе внутрискважинное оборудование спускается в скважины, имеющие цементный мост, устанавливаемый для изоляции продуктивного пласта. Перфорация эксплуатационной колонны производится уже после установки стационарного пакера и смены противовыбросового оборудования на фонтанную арматуру. В связи с этим установку ВСО на многих скважинах месторождения можно проводить с использованием жидкостей с меньшей плотностью, в частности растворов бромида кальция плотностью 1700-1750 кг/м³. Так как жидкость без твердой фазы в этом случае практически не контактирует с сероводородом, к ней не предъявляются требования защиты от воздействия сероводорода. Коррозионные испытания сталей SM 90 SSI и SM2035-1104 в среде растворов бромида кальция при забойных температурах скважин месторождения Тенгиз показали их достаточно высокую стойкость для указанных условий (табл. 29). Аналогичные исследования для композиции CaBr₂-CaCl₂ показали невысокую ее коррозионную агрессивность.

Таблица 29

Номер опыта	Марка стали	Температура, °С	Время испытаний, ч	Скорость коррозии, мм/год
1	SM 90 SSI	90	232	0,0739
2	SM 90 SSI	90	401	0,0690
3	SM 90 SSI	90	570	0,0803
4	SM 2035-1104	110	232	0,0006
5	SM 2035-1104	110	570	0,0010

Установка ВСО производится в следующей последовательности (см. рис.30).

Обратной циркуляцией производится замена ИБР на техническую соленую воду, обработанную сульфенолом (с противо-давлением, обеспечивающим давление на забой, эквивалентное давлению, создаваемому столбом раствора бромида кальция). Одновременно закачивается моющая жидкость объемом 3-5 м³, состоящая из товарного сульфенола (см.рис. 30). Эксплуатационную колонну отмывают от остатков ИБР моющей жидкостью и технической водой в течение 2-3 циклов циркуляции. Затем моющие жидкости заменяют на чистую воду с одновременным сбросом загрязненных жидкостей в шламовый амбар. Эта операция производится до тех пор, пока содержание твердой фазы в воде не снизится до 0,01%.

Далее производят замену воды на раствор бромида кальция, предварительно закачав перед рабочей жидкостью разделительный буфер на основе оксиэтилцеллюлозы (ОЭЦ) или карбоксиметиллоксиэтилцеллюлозы (КМОЭЦ). Замену производят прямой промывкой. Эти меры позволяют уменьшить смешивание раствора бромида кальция с водой (см. рис. 30).

После полного перехода на раствор бромида кальция (заканчивания цикла циркуляции) скважину промывают для контроля содержания твердой фазы в растворе, при необходимости осуществляют его очистку с помощью центрифуг и песочных фильтров. Выполняют технологическую остановку для контроля герметичности колонны.

Делают подъем бурильного инструмента со скребком из скважины с постоянным доливом раствора бромида кальция, спускают ВСО и насосно-компрессорные трубы (НКТ).

Дальнейшие работы проводятся в двух вариантах : либо сразу производится запаковка пакера (см.рис. 30), либо сначала переходят на ингибированную нефть, через нижнюю скользящую муфту (с противо-давлением) и только потом выполняют запаковку (см.рис. 30). Эти варианты имеют свои положительные и отрицательные стороны, и преимущество одного над другим, по-видимому, может быть выявлено в процессе накопления практического опыта.

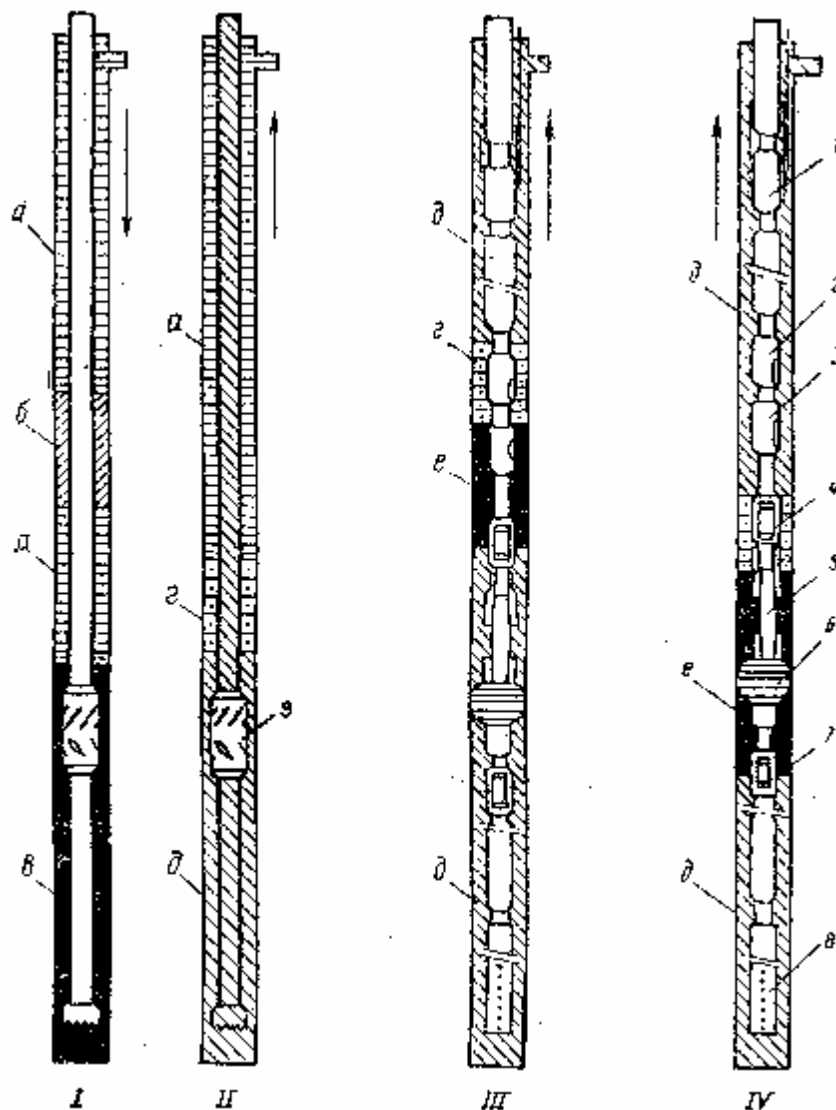


Рис. 30. Схема подготовки скважины и установки ВСО в скважинах месторождения Тенгиз с использованием раствора CaBr_2 :

- 1 – клапан-отсекатель; 2 – клапан глушения ДСК-2М;
- 3 – ингибиторный клапан ЛК-5; 4 – верхняя скользящая муфта;
- 5 – температурный компенсатор ОЕJ-20; 6 – пакер НSP-1;
- 7 – нижняя скользящая муфта; 8 – перфораторы Гео-Ванна;
- 9 – скребок; а – техническая вода, обработанная сульфонолом;
- б – моющая жидкость; в – ИБР; г – разделительная жидкость;
- д – раствор бромиды кальция; е – ингибированная нефть

В общих чертах следует отметить, что второй вариант менее трудоемкий, чем первый, так как позволяет исключить ряд канатных операций. Первый вариант более надежный, так как исключается операция промывки через зазор между уплотнительным элементом пакера и колонной больших количеств нефти. Следует отметить, что при втором варианте сокращаются потери раствора бромида кальция за счет извлечения его из-под пакерной зоны. Замену рабочей жидкости на ингибированную нефть осуществляют с использованием разделительной «пачки» для уменьшения потерь раствора бромида кальция.

Для установки ВСО ВНИИКРнефть совместно с КНПО «Йодобром» разработал композицию бромид кальция – бромид цинка (раствор) со следующими параметрами: плотность $\rho = 2,12-2,2 \text{ г/см}^3$; массовые доли бромида кальция 45-52%; бромида цинка 21-28%; $\text{pH} = 5,1-5,5$; вязкость 20-31 мПа·с.

Однако вследствие того, что при контакте этого раствора с сероводородом образуется сульфид цинка, композицию в чистом виде при установке ВСО использовать нельзя, требуется ее дополнительная обработка. В частности, был применен ингибитор коррозии в количестве 0,1% и реагент – антиосадитель сульфида цинка в количестве 2%. Для обеспечения возможности использования данной системы при отрицательной температуре окружающей среды необходимо снизить температуру ее кристаллизации, так как композиция, содержащая 20% бромида цинка, имеет положительную температуру кристаллизации (до 20°C).

Температура кристаллизации композиции существенно зависит от плотности (содержания соли) раствора. На рис. 31 представлены зависимости температуры кристаллизации от плотности композиции, полученной из исходной (по ТУ 6-18-22-82-85) разбавлением различными жидкостями. Как видно из рис. 31, наиболее сильно температура кристаллизации снижается при разбавлении пресной водой. При плотности 1,85-1,95 г/см³ такая жидкость способна не кристаллизоваться при достаточно низких температурах (от - 30 до -10°C). Поэтому после замены бурового раствора рабочей жидкостью сверху на глубину 50 м в трубы и затрубное пространство рекомендуется закачивать эту жидкость для предотвращения кристаллизации на устье.

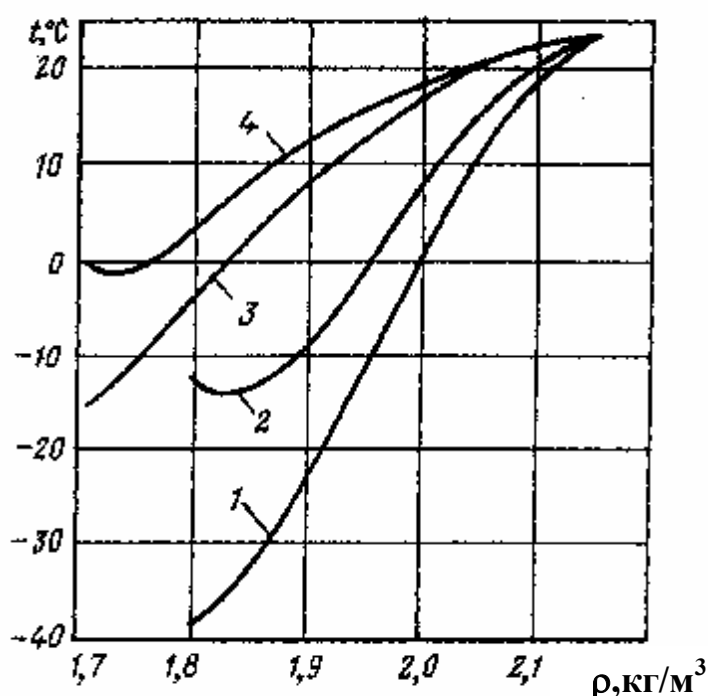


Рис. 31. Зависимость температуры (t) кристаллизации жидкостей на основе композиции бромид цинка-бромид кальция от ее плотности (ρ) для разных жидкостей-разбавителей:
1, 2 – вода, соответственно, пресная и минерализованная ($\rho=1,1 \text{ г/см}^3$); 3,4 – раствор, соответственно, бромида кальция ($\rho=1,75 \text{ г/см}^3$) и композиции бромид кальция – хлорид кальция ($\rho=1,71 \text{ г/см}^3$)

Разработанный состав применялся для установки ВСО на двух скважинах (Тенгиз). Свойства жидкостей приведены в табл. 30.

Таблица 30

Номер скважины	Состав жидкости, %				Плотность, г/см^3	Температура кристаллизации, $^{\circ}\text{C}$	Вязкость, $\text{мПа}\cdot\text{с}$	Содержание твердой фазы, %
	Композиция $\text{CaBr}_2\text{-ZnBr}_2$ ($\rho=2,16 \text{ г/см}^3$)	Раствор CaBr_2 ($\rho=1,75 \text{ г/см}^3$)	Антиосадитель сульфида цинка	Ингибитор коррозии				
107	83,0	14,9	2,0	0,1	2,05	20	12,5	0,008
25	12,5	85,4	2,0	0,1	1,80	-5	3,5	0,003

Технология применения этих составов не отличается от вышеописанной технологии.

