

УДК 622.279.72

DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4206

Шифр специальности ВАК 2.5.21

Совершенствование процесса обработки призабойной зоны скважин путем применения раствора отработанной серной кислоты

М.Я. Хабибуллин✉

*Институт нефти и газа Уфимского государственного нефтяного технического университета
(филиал в г. Октябрьский), Россия, г. Октябрьский*

✉ m-hab@mail.ru

Аннотация. *Актуальность* исследования обусловлена необходимостью обеспечивать высокоэффективное распространение растворов отработанной серной кислоты при проведении кислотной обработки призабойной зоны эксплуатационной скважины. Предлагаемый метод повышает эффективность проведения данного процесса путем роста производительности добывающих скважин, эксплуатирующих терригенные коллекторы известняковой породы в призабойной зоне скважины. **Цель:** разработать и предложить метод применения растворов отработанной серной кислоты при проведении кислотной обработки призабойной зоны эксплуатационной скважины, методику его применения. Сущность метода заключается в том, что для повышения производительности добывающих скважин, эксплуатирующих терригенные коллекторы, в качестве кислотного реагента используются растворы серной кислоты или ее производных, в частности отработанной серной кислоты. **Объекты.** Выявлено, что поверхностная активность отработанной серной кислоты в пресной воде на границе с углеводородными жидкостями значительно больше активности растворов товарной соляной и серной кислот. На основании физико-химических исследований установлено, что растворы отработанной серной кислоты могут быть использованы при кислотной обработке призабойной зоны скважин для увеличения добычи пластовой жидкости. В качестве опытных жидкостей использованы растворы соляной (HCl) и серной (H₂SO₄) кислот, а также отход – отработанная серная кислота. По сравнению с товарными кислотами растворы отработанной серной кислоты обладают наибольшей способностью взаимодействовать в карбонатных породах. **Методы.** Модели пористой среды были созданы в экспериментальных колонках, представляющих собой трубы из органического стекла длиной 0,5 м и диаметром 0,025 м. Изготовленная модель пористой среды вакуумировалась и насыщалась пресной водой, после чего определялась проницаемость по воде, затем вода замещалась растворами кислот. Через определенное время для осуществления реакции кислоты с карбонатами пористой среды вновь определялась водопроницаемость. Опыты проводились при комнатной температуре и градиенте давления, равном 0,05...0,2 МПа/м. При этом после завершения обработки призабойной зоны с целью недопущения осаждения осадков, образовавшихся в порах в результате взаимодействия кислоты с карбонатами, скважина вводится в эксплуатацию после восьмичасовой выдержки при больших депрессиях на призабойную зону. **Результаты.** Визуальные наблюдения показали, что фильтрация воды сквозь пористую среду при больших градиентах давления приводит к большому выносу осадков из пористой среды, это является следствием увеличения проницаемости пористой среды после обработки ее 15%-ным раствором отработанной серной кислоты. Таким образом, проведенные лабораторные опыты показали, что применение растворов отработанной серной кислоты в определенных условиях позволяет увеличить производительность скважин.

Ключевые слова: растворы соляной кислоты, отработанная серная кислота, межфазное натяжение, краевой угол смачивания, гидрофилизирующие свойства, порода из кирмакинской свиты

Для цитирования: Хабибуллин М.Я. Совершенствование процесса обработки призабойной зоны скважин путем применения раствора отработанной серной кислоты // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 1. – С. 69–79. DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4206

UDC 622.279.72

DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4206

Improvement of a well bottomhole zone treatment applying a spent sulfuric acid solution

M.Ya. Khabibullin✉

Ufa State Petroleum Technological University (branch in Oktyabrsky), Oktyabrsky, Russian Federation

✉m-hab@mail.ru

Abstract. Relevance. The need to ensure highly efficient distribution of spent sulfuric acid solutions during acid treatment of a production well bottomhole zone. The proposed method increases the efficiency of this process by growth of efficiency of production wells exploiting terrigenous limestone reservoirs in the wellbore zone. **Aim.** To develop and propose a method for using spent sulfuric acid solutions during acid treatment of a production well bottomhole zone, a methodology for its application. The essence of the method consists in the fact that to increase the efficiency of production wells, exploiting terrigenous reservoirs, solutions of sulfuric acid or its derivatives, in particular spent sulfuric acid, are used as an acid reagent. **Objects.** It was revealed that the surface activity of spent sulfuric acid in fresh water at the interface with hydrocarbon liquids is significantly greater than the activity of solutions of commercial hydrochloric and sulfuric acids. Based on physical and chemical studies, it has been established that spent sulfuric acid solutions can be used in acid treatment of the bottomhole zone of wells to increase formation fluid production. Solutions of hydrochloric (HCl) and sulfuric (H_2SO_4) acids, as well as waste – spent sulfuric acid, were used as experimental liquids. Compared to commercial acids, the spent sulfuric acid solutions have the greatest ability to interact in carbonate rocks. **Methods.** Models of porous medium were created in experimental columns, which were pipes made of organic glass with a length of 0.5 m and a diameter of 0.025 m. The manufactured model of the porous medium was evacuated and saturated with fresh water, after which the water permeability was determined, then the water was replaced with acid solutions. After a certain time for the acid to react with the carbonates of the porous medium, the water permeability was again determined. The experiments were carried out at room temperature and a pressure gradient of 0.05...0.2 MPa/m. Moreover, after completion of the treatment of the near-wellbore zone in order to prevent the deposition of sediments formed in the pores as a result of the interaction of acid with carbonates, the well is put into operation after an eight-hour holding period with large depressions in the near-wellbore zone. **Results.** Visual observations shown that water filtration through the porous medium at high pressure gradients leads to a large removal of sediments from the porous medium. This is the consequence of an increase in the porous medium permeability after treating it with a 15% solution of waste sulfuric acid. Thus, laboratory experiments shown that the use of spent sulfuric acid solutions under certain conditions can increase well productivity.

Keywords: hydrochloric acid solutions, spent sulfuric acid, interfacial tension, wetting angle, hydrophilizing properties, rock from the kirmakinskaya suite

For citation: Khabibullin M.Ya. Improvement of a well bottomhole zone treatment applying a spent sulfuric acid solution. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 1, pp. 69–79. DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4206

Введение

Известно, что пробуренные нефтедобывающие и водонагнетательные скважины эксплуатируются несколько десятков лет. При этом геологические параметры призабойной зоны скважин должны обеспечивать эффективную гидродинамическую связь с нефтенасыщенным пластом. Во время разработки месторождения проявляются факторы, нарушающие сообщение пласта со скважиной и уменьшающие ее продуктивность. Снижение проницаемости пласта в призабойной зоне обычно происходит в результате физико-литологических, физико-химических и термохимических явлений [1–3].

В определенных условиях происходит ухудшение проницаемости призабойной зоны во время эксплуатации скважин вследствие коагуляции минеральных частиц, приносимых жидкостью из удаленных зон пласта [4–6].

На снижение проницаемости призабойной зоны также влияет ее загрязнение, проникновение в пласт воды, бурового или цементного раствора при выполнении различных технологических процессов.

Закупорка водой капиллярных каналов, составляющих поровое пространство пласта, возникает в тех случаях, когда порода преимущественно смочена нефтью, а радиус глобул воды превышает ра-

диус капилляра [7–9]. В этом случае для того, чтобы капля воды прошла зону сужения капиллярного канала, необходимо создать перепад давления, определяемый по формуле (1) [10]:

$$\Delta p = 2\sigma \cos \theta \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right), \quad (1)$$

где σ – межфазное натяжение на границе вода–нефть; θ – угол смачивания породы водой в углеводородной жидкости; r_1 – радиус капилляра; r_2 – радиус глобул воды.

В процессе разработки снижение пластовой температуры способствует более интенсивному выпадению из состава нефти тяжелых компонентов, в результате чего наиболее мелкие поры пласта оказываются закупоренными. Естественно, это также приводит к сильному увеличению фильтрационных сопротивлений и снижению дебитов скважин [11–13].

Методы и материалы

Для увеличения или восстановления ухудшенной проницаемости призабойной зоны скважин обычно применяют растворы соляной кислоты. Эта кислота – одна из самых сильных кислот, в связи с чем она легко ионизируется. Ее действие основано на реакции растворения известняков и доломитов, содержащихся в составе пород, составляющих толщу продуктивных коллекторов.

Большой комплекс экспериментальных работ посвящен изучению механизма солянокислотной обработки [14–16].

Основным недостатком растворов соляной кислоты для обработки призабойной зоны является большая скорость химической реакции между кислотой и карбонатными породами, хотя с уменьшением скорости взаимодействия создаются благоприятные условия для увеличения глубины проникновения кислоты в пласты.

В связи с этим большой интерес представляют пути повышения эффективности кислотной обработки зоны путем изыскания кислотосодержащих продуктов [17]. Поэтому для исследований использованы растворы отработанной серной кислоты, полученной в результате промывки кислого гудрона (табл. 1, 2).

В процессе промывки кислого гудрона морской водой на нефтеперерабатывающих заводах образуются кислые воды. При этом после первой промывки (табл. 1) содержание свободной серной кислоты в воде доходит до 13 %. Такая концентрация серной кислоты в воде достаточна для обработки призабойной зоны нефтедобывающих или водонагнетающих скважин. В этой же воде (табл. 2) содержание связанной серной кислоты, или водорастворимых поверхностно-активных веществ на основании различного класса сульфосоединений, доходит до 5 %.

Исследовано влияние концентрации кислоты в растворе на межфазное натяжение, краевой угол смачивания и взаимодействие с карбонатными породами [18–20].

Таблица 1. Состав отработанной серной кислоты в промывных водах

Table 1. Spent sulfuric acid composition in wash water

Компоненты Components	Содержание, вес. % Content, wt %		
	После промывки After wash		
	I	II	III
Общее содержание кислот Total acid content	15...20	10...13	5...7
Содержание свободной серной кислоты Content of free sulfuric acid	12...13	3...8	3...4
Содержание связанной серной кислоты Content of bound sulfuric acid	5...6	3...5	2...3
Неорганические соли Inorganic salts: BaSO ₄ , CaSO ₄ , MgSO ₄ , SeSO ₄ , Na ₂ SO ₄ , Mg (HSO ₄) ₂ , Ca (HSO ₄) ₂ , NaHSO ₄ , NaCl в сумме/in total	2...3	1,0...1,5	0,5...1,5
Вода/Water	Остальное/Rest		

Таблица 2. Состав связанной серной кислоты в промывных водах

Table 2. Bound sulfuric acid composition in wash water

Компоненты/Components	Содержание, вес. % Content, wt %		
	После промывки After wash		
	I	II	III
Алкилсерные кислоты Alkylsulfuric acids (R-OSO ₂ OH)	5...6	7...8	9...10
Арилсерные кислоты Arylsulfuric acids (R-CH ₂ -OSO ₂ OH)	18...16	10...13	8...9
Нафтеновые сульфокислоты Naphthenic sulfonic acids (R-SO ₃ H)	20...30	20...25	19...10
Арилсульфокислоты Arylsulfonic acids (R-SO ₂ OH)	15...20	11...15	8...12
Сульфокислоты – производные нафенов Sulfonic acids – derivatives of naphthenes (C ₂₉ H ₂₇ SO ₃ H)	2...7	12...13	13...15
Алкиларилсульфокислоты Alkylaryl sulfonic acids (C ₂₈ H ₃₇ SO ₃ H)	6...7	8...9	8...12
Туменосульфокислота/Tumenosulfonic acid C ₄₁ H ₅₂ O	2...4	9...10	17...18
Гуменосульфон/Tumenosulfone C ₄₁ H ₆₇ O	1...5	13...17	20...21

Величина межфазного натяжения растворов кислот определялась на границе с высокоочищенным керосином и нефтью горизонта «С» Балаханской свиты НГДУ «Балаханынефть». Исследованная нефть имела плотность и вязкость 851 кг/м³ и 10,5 мПа·с, соответственно, содержала 15 % акциз-

ных смол, 1,22 % нафтеновых кислот, 0,07 % асфальтенов и 0,55 % парафинов. Керосин и нефть имели межфазное натяжение на границе с дистиллированной водой, соответственно, 47,3 и 26,5 мН/м.

В качестве опытных жидкостей использованы растворы соляной (HCl) и серной (H₂SO₄) кислот, а также отход – отработанная серная кислота (ОСК) [21–23].

Результаты и обсуждение

Результаты измерения межфазного натяжения растворов исследованных кислот на границе раздела с керосином и нефтью приведены на рис. 1. Сопоставляя изотермы межфазного натяжения изученных кислот на границе с углеводородными жидкостями, нетрудно заметить, что поверхностная активность отработанной серной кислоты в пресной воде значительно больше (кривые 1 и 4), активности растворов товарной соляной (кривые 2 и 5) и серной (кривые 3 и 6) кислот. При концентрации ОСК в пресной воде, равной 10 %, межфазное натяжение на границе с очищенным керосином снижается с 47,3 до 12,5, т. е. на 34,8 мН/м. В то же время растворы соляной и серной кислот при той же концентрации имеют межфазное натяжение примерно до 39,5 мН/м, т. е. величина снижается на 7,8 мН/м. Сравнение рассмотренных изотерм дает основание считать, что содержание активных компонентов в углеводородной жидкости (при наличии нефти, кривые 1–3) значительно влияет на величину σ – она уменьшается до 1 мН/м. Это связано с тем, что активные компоненты нефти, взаимодействуя с кислотами, образуют новые водорастворимые поверхностно-активные вещества.

На рис. 2 приведены результаты определения водородных показателей для растворов ОСК и серной кислоты на прецизионном цифровом рН-метре типа ОП-208. Как видно из представленных кривых зависимостей, при одинаковых концентрациях водородные показатели для раствора ОСК ниже, чем для серной кислоты.

При совместном движении нефти и воды в пористой среде, а также при обработке призабойной зоны скважин возможны случаи смачивания твердой поверхности коллектора нефтью в среде водного раствора и, наоборот, водными растворами в среде нефти. Поэтому проекционным методом определялись величины краевых углов смачивания (рис. 3).

Из представленных кривых зависимостей видно, что состав использованных кислот и их концентрация оказывают заметное влияние на величину краевого угла смачивания. С увеличением концентрации кислот в растворе уменьшается величина θ , т. е. эти кислоты обладают гидрофилизирующими свойствами. Из сопоставления кривых зависимостей $\theta=f(c)$ можно видеть, что наибольшее уменьшение величины θ наблюдается в случае раствора ОСК. При ее концентрации в пресной воде порядка 8 % поверхность пластинок кварца полностью смачивается водой.

Из сопоставления кривых зависимостей $\theta=f(c)$ можно видеть, что наибольшее уменьшение величины θ наблюдается в случае раствора ОСК. При ее концентрации в пресной воде порядка 8 % поверхность пластинок кварца полностью смачивается водой.

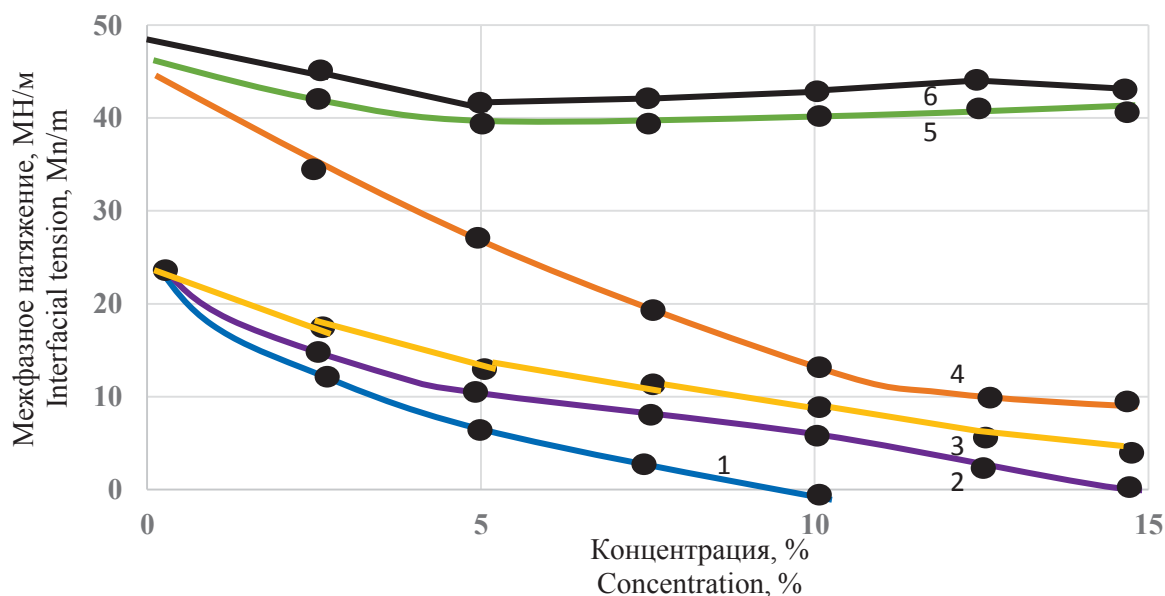


Рис. 1. Влияние растворов ОСК, товарной соляной и серной кислот на межфазное натяжение. Растворы ОСК на границе нефти (1) и керосина (4); растворы H₂SO₄ на границе нефти (2) и керосина (5); растворы HCl на границе нефти (3) и керосина (6)

Fig. 1. Influence of solutions of spent sulfuric acid, commercial hydrochloric and sulfuric acids on the interfacial tension. Spent sulfuric acid solutions on the border of oil (1) and kerosene (4); H₂SO₄ solutions on the border of oil (2) and kerosene (5); HCl solutions on the border of oil (3) and kerosene (6)

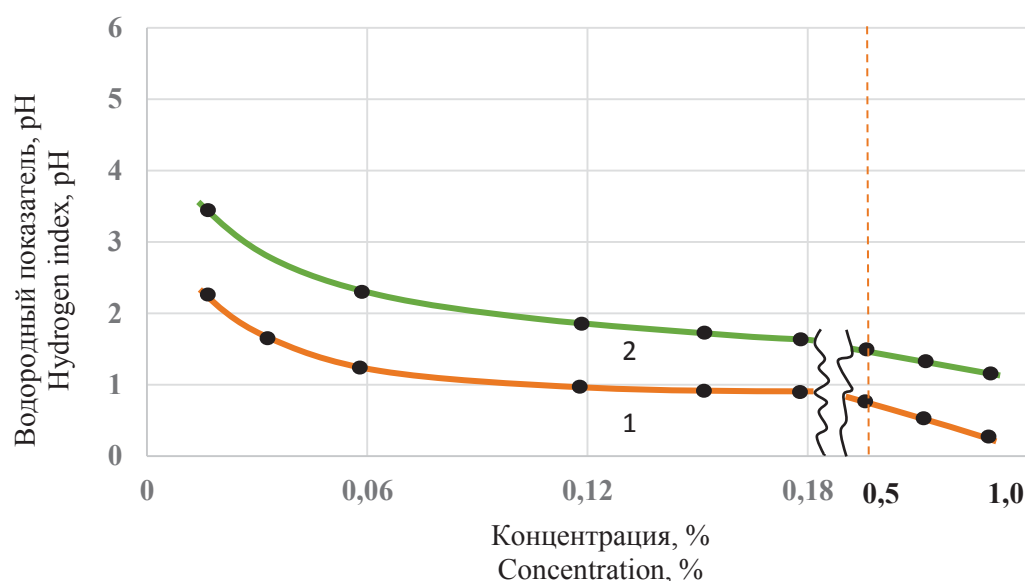


Рис. 2. Изменение водородного показателя в зависимости от концентрации товарной серной кислоты (2) и ОСК (1) в растворе

Fig. 2. Change in pH depending on concentration of commercial sulfuric acid (2) and spent sulfuric acid (1) in solution

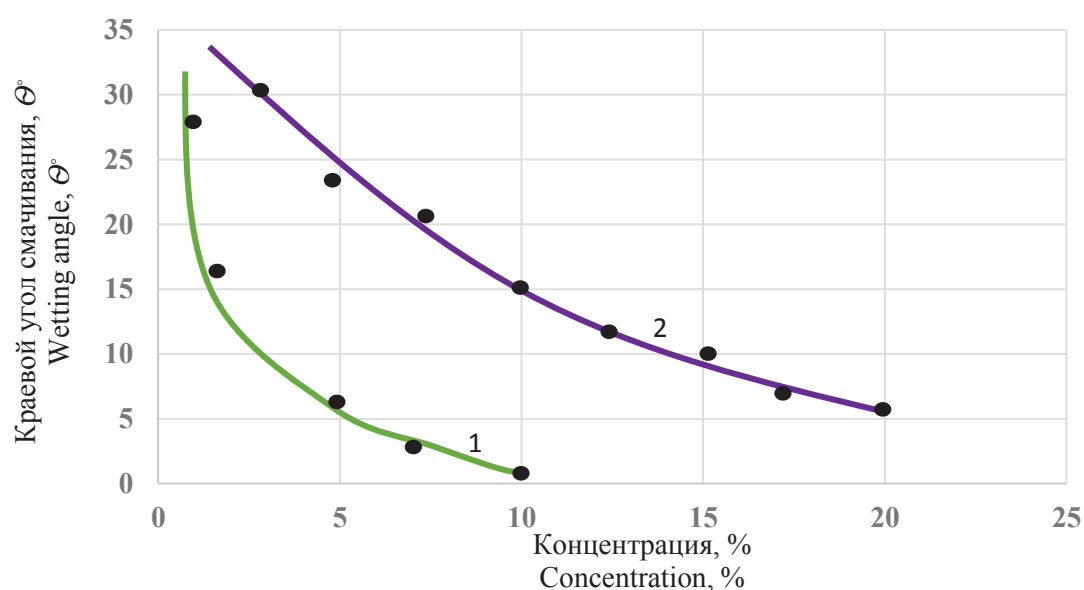


Рис. 3. Зависимость краевого угла смачивания поверхности кварца от концентрации растворов ОСК (1) и серной кислоты (2)

Fig. 3. Dependence of the quartz surface wetting angle on concentration solutions of spent sulfuric acid (1) and sulfuric acid (2)

Таблица 3. Время взаимодействия кислоты с породами (мин.)

Table 3. Time of acid interaction with rocks (min)

Породы Rocks	15%-е растворы кислот/15% acid solutions		
	соляной hydrochloric	серной sulfuric	ОСК spent sulfuric acid
Мрамор/Marble	61	397	523
Известняк Limestone	22	213	426
Порода КС/CS rock	15	92	165

Определением краевого угла подтверждается, что имеющиеся в составе ОСК различного строения водорастворимые сульфокислоты обладают гидрофилизующими свойствами.

Исследовано взаимодействие растворов различных кислот с карбонатными породами (табл. 3).

Как видно из табл. 3, время взаимодействия карбонатов породы с растворами ОСК значительно больше, чем с товарной серной кислотой. Это свя-

зано с тем, что имеющиеся в составе отработанной серной кислоты водорастворимые сульфосоединения различного строения обеспечивают замедление реакций, протекающих на контактных поверхностях. В частности, время взаимодействия мрамора с раствором ОСК примерно в 9 раз больше, чем с соляной кислотой. Увеличение времени взаимодействия кислоты с породой позволяет достичь более глубокого продвижения кислотного раствора в пласт. Кроме того, имеющиеся в составе раствора водорастворимые сульфокислоты уменьшают межфазное натяжение на границе с пластовыми флюидами, что облегчает проникновение раствора ОСК в поровое пространство и увеличивает зону действия кислоты [24].

Известно, что снижение проницаемости пласта в призабойной зоне обычно происходит в результате физико-литологических, физико-химических и термохимических явлений. Эти факторы, нарушающие сообщение пласта со скважиной, уменьшают ее продуктивность. Для увеличения или восстановления ухудшенной проницаемости призабойной зоны скважин обычно применяют растворы соляной кислоты или его модификации в зависимости от физико-литологического состава породы в пласте в различных вариантах. Основным недостатком растворов соляной кислоты для обработки призабойной зоны является высокая скорость химической реакции между кислотой и карбонатными породами [25]. В связи с этим большой интерес представляют пути повышения проницаемости зоны путем изыскания кислотосодержащих продуктов [26]. Проведенными физико-химическими исследованиями была выявлена возможность использования растворов ОСК для химической обработки призабойной зоны скважин [27–29].

В данной работе изучено влияние 15%-ного раствора ОСК и соляной кислоты на изменение проницаемости пористой среды. В опытах использована порода из кирмакской свиты, характеристика которой приведена в работах [30–32].

Модели пористой среды были созданы в экспериментальных колонках, представляющих собой трубы из органического стекла длиной 0,5 м и диаметром 0,025 м. Изготовленная модель пористой среды вакуумировалась и насыщалась пресной водой, после чего определялась проницаемость по воде, затем вода замещалась растворами кислот. Через определенное время осуществлялась реакция кислоты с карбонатами пористой среды, и вновь определялась водопроницаемость. Опыты проводились при комнатной температуре и градиенте давления, равном 0,05 ... 0,2 МПа/м [33].

После обработки породы растворами кислот во всех случаях вначале наблюдается уменьшение водопроницаемости, а затем ее возрастание. Так,

например, после обработки модели пласта с проницаемостью $6,5 \text{ мкм}^2$ 15%-м раствором ОСК ее проницаемость уменьшается на 41 %. Такая же закономерность, но с меньшей интенсивностью, наблюдается и для растворов соляной кислоты [34].

Опыты показывают, что увеличение проницаемости зависит от характера кислоты и объема прокачиваемой воды. Указанное изменение проницаемости пористой среды связано с тем, что при взаимодействии соляной кислоты с карбонатными породами образуются соли (хлористый кальций и хлористый магний), которые легко растворяются в воде. Поэтому по сравнению с раствором ОСК наблюдается увеличение проницаемости пористой среды в большей степени. Визуальные наблюдения показали, что при фильтрации воды через пористую среду после обработки ее 15%-ным раствором ОСК наблюдается вынос из модели вместе с водой мелкодисперсных кристаллических осадков. Эти осадки образуются в результате химической реакции между ОСК и карбонатными породами и представляют собой нерастворимые в воде соли сульфатов кальция и магния [35–37].

Очевидно, образовавшиеся кристаллические осадки не выносятся полностью водой из пористой среды. Незначительная часть этих осадков, оставаясь в пористой среде, закупоривает поры и каналы. Поэтому по сравнению с раствором соляной кислоты в случае ОСК наблюдается относительно меньший рост проницаемости пористой среды. При этом большее снижение проницаемости наблюдается для пористых сред с меньшими проницаемостями. Как видно из кривых зависимостей, после обработки модели пласта 15%-м раствором соляной кислоты ее первоначальная проницаемость практически восстанавливается после фильтрации 20 объемов пор воды.

Несколько иные результаты получены при использовании в качестве кислоты растворов ОСК. В этом случае водопроницаемость не восстанавливается полностью. Даже при прокачке через модель 30 объемов пор воды проницаемость равна $0,5 \text{ мкм}^2$ [38].

Было изучено также влияние времени выдержки раствора ОСК на изменение проницаемости модели пласта в зависимости от объема воды, прокаченной через пористую среду. Установлено, что более интенсивное восстановление водопроницаемости пористой среды происходит в течение 8 часов (рис. 4).

На рис. 5 представлены результаты изучения влияния градиента давления на изменение водопроницаемости пористой среды после обработки ее 15%-м раствором ОСК. В этих опытах модель выдерживалась в течение 8 часов для осуществления реакции кислоты с карбонатами породы, а затем при

различных градиентах давления определялась водопроницаемость пористой среды. Установлено, что с повышением градиента давления водопроницаемость модели пласта увеличивается, причем это увеличение в значительной степени зависит от величины градиента давления [39]. При градиенте давления 0,1 МПа/м водопроницаемость практически восстанавливается до первоначального значения. Как

видно из представленных кривых зависимостей, при градиенте давления 0,15 и 0,2 МПа/м с увеличением объема закачиваемой воды наблюдается более интенсивное увеличение водопроницаемости пористой среды. Так, например, при градиенте давления 0,2 МПа/м при фильтрации 8...10 объемов пор воды по сравнению с первоначальным значением проницаемость увеличивается практически на 20 %.

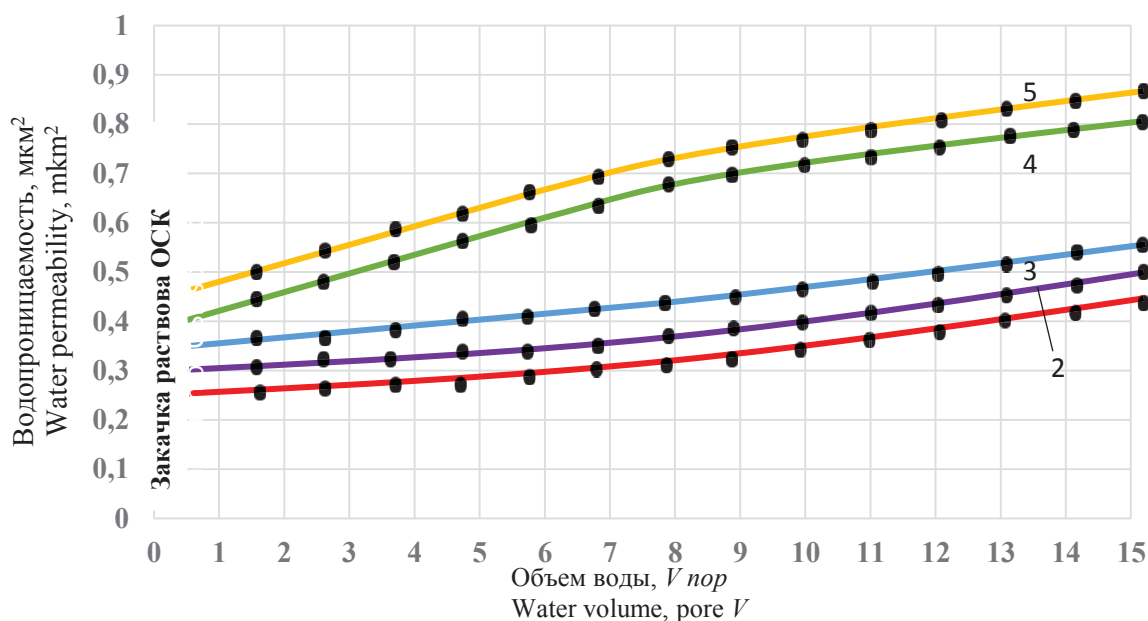


Рис. 4. Изменение водопроницаемости в зависимости от времени выдержки 15%-ного раствора ОСК в модели пласта после 36 (1); 24 (2); 16 (3); 12 (4); 8 (5) часов

Fig. 4. Change in water permeability depending on the exposure time of a 15% solution of spent sulfuric acid in the reservoir model after 36 (1); 24 (2); 16 (3); 12 (4); 8 (5) hours

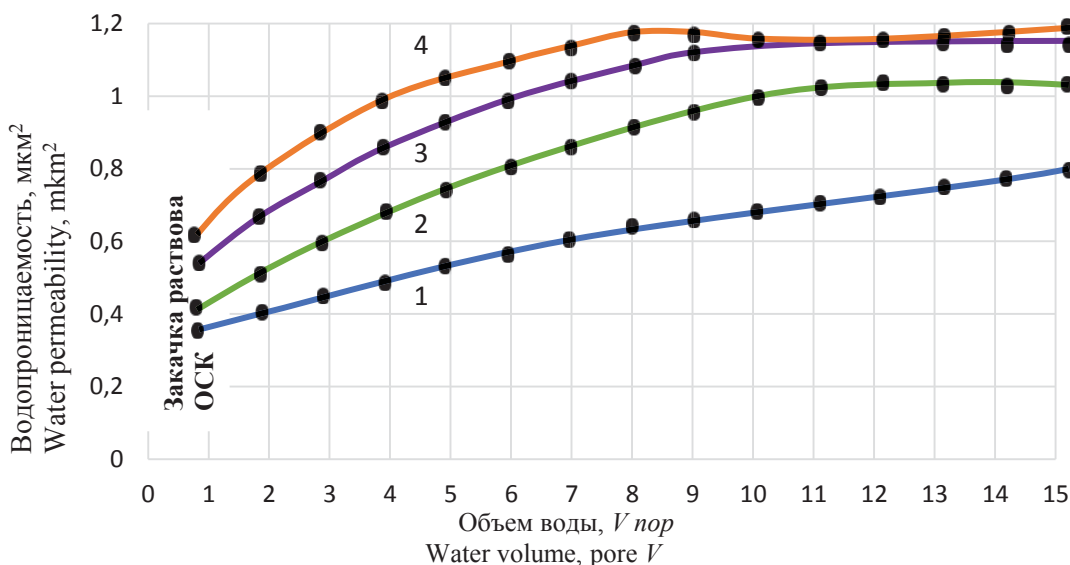


Рис. 5. Изменение водопроницаемости в зависимости от градиента давления после 8 часовой выдержки 15%-го раствора ОСК в модели пласта: кривые: 1) 0,005; 2) 0,1; 3) 0,15; 4) 0,2 МПа/м

Fig. 5. Change in water permeability depending on the pressure gradient after 8-hour exposure of 15% spent sulfuric acid solution in the reservoir model: curves: 1) 0.005; 2) 0.1; 3) 0.15; 4) 0.2 MPa/m

Визуальные наблюдения показали, что фильтрация воды сквозь пористую среду при больших градиентах давления приводит к большому выносу осадков из пористой среды, это является следствием увеличения проницаемости пористой среды после обработки ее 15%-м раствором отработанной серной кислоты [40].

Таким образом, проведенные лабораторные опыты показали, что применение растворов ОСК в определенных условиях позволяет увеличить производительность скважин.

В этой связи на основе полученных лабораторных данных разработан метод обработки призабойной зоны скважин. Сущность метода заключается в том, что для повышения производительности добывающих скважин, эксплуатирующих терригенные коллекторы, в качестве кислотного реагента используются растворы серной кислоты или ее производных, в частности отработанной серной кислоты. При этом после завершения обработки призабойной зоны с целью недопущения осаждения осадков, образовавшихся в порах в результате взаимодействия кислоты с карбонатами, скважина вводится в эксплуа-

тацию после восьмичасовой выдержки при больших депрессиях на призабойную зону.

Заключение

1. На основании физико-химических исследований установлено, что растворы отработанной серной кислоты могут быть использованы при кислотной обработке призабойной зоны скважин.
2. Выявлено, что поверхностная активность отработанной серной кислоты в пресной воде на границе с углеводородными жидкостями значительно больше активности растворов товарной соляной и серной кислот.
3. Определением краевого угла смачивания подтверждается, что имеющиеся в составе отработанной серной кислоты различного строения водорастворимые сульфокислоты обладают гидрофилизирующими свойствами.
4. Установлено, что по сравнению с товарными кислотами растворы отработанной серной кислоты обладают наибольшей способностью растворять и взаимодействовать с карбонатными породами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang H., Liang Y., Zhou X. Sensitivity analysis and optimal operation control for large-scale water flooding pipeline network of oilfield // *Journal of petroleum science and engineering*. – 2017. – Vol. 154. – P. 38–48.
2. Эффективность кислотных обработок нагнетательных скважин / К.Ш. Ямалетдинова, А.Ш. Халадов, Ю.В. Дудников, А.А. Ямалетдинова, А.Р. Габдуллин // *Успехи современного естествознания*. – 2017. – № 12. – С. 278–283. URL: <http://www.natural-sciences.ru/ru/article/view?id=36642> (дата обращения: 24.12.2020).
3. Кислотная обработка призабойной зоны пласта баженовской свиты после проведения гидроразрыва пласта / В.Т. Литвин, К.В. Стрижнев, Т.Н. Шевчук, П.В. Рошин // *Нефтяное хозяйство*. – 2018. – № 4. – С. 70–73.
4. Meirmanov A., Nekrasova I. Mathematical models of a hydraulic shock // *Journal of mathematical analysis and applications*. – 2013. – Vol. 408. – № 1. – P. 76–90.
5. Хабибуллин М.Я. Совершенствование процесса солянокислотной обработки скважин применением новейших технологий и оборудования // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2020. – Т. 331. – № 10. – С. 128–134. DOI: 10.18799/24131830/2020/10/2861
6. Zaichenko A.Yu., Glazov S.V., Salgansky E.A. Filtration combustion of viscous hydrocarbon liquids // *Theoretical foundations of chemical engineering*. – 2017. – Vol. 51. – № 5. – P. 673–679.
7. The application of X-ray Micro Computed Tomography (MicroCT) of core sample for estimation of physicochemical treatment efficiency / M.S. Orlov, P.V. Roschin, I.A. Struchkov, V.T. Litvin // *SPE Russian Petroleum Technology Conference*. – Moscow, Russia, 2015. SPE-176600-MS. DOI: 10.2118/176600-MS.
8. Assem A.I., Nasr-El-Din H.A., De Wolf C.A. Formation damage due to iron precipitation in carbonate rocks // *SPE European Formation Damage Conference & Exhibition*. – 2013. URL: <http://dx.doi.org/10.2118/165203-MS> (дата обращения: 24.12.2020).
9. Телин А.Г. Комплексный подход к увеличению эффективности кислотных обработок скважин в карбонатных коллекторах // *Нефтегазовое дело*. – 2021. – № 8. – С. 69–74.
10. Хабибуллин М.Я. Метод термокислотного импульсирования для увеличения нефтеотдачи // *Нефтегазовое дело*. – 2020. – Т. 18. – № 4. – С. 58–64. DOI: 10.17122/ngdelo-2020-4-58-64
11. Albuquerque M., Smith Ch. Eight success cases of VDA application in large limestone reservoir in the Caspian region, Texas // *Journal of Petroleum and Mining Engineering*. – 2018. – Vol. 21. – P. 171–175.
12. Alleman D., Qi Qu, Keck R. The development and successful field use of viscoelastic surfactant-based diverting agents for acid stimulation, Texas // *International Journal of Oilfield Chemistry*. – 2020. – Vol. 01. – P. 45–48.
13. Acid placement: an effective VES system to stimulate high-temperature carbonate formations, Qatar / A.M. Goma, J. Cutler, Qu Qi, E. Cawiezel Kay // *International Production and Operations Exhibition*. – 2019. – Vol. 558. – P. 6–18.
14. Глушенко В.Н. Кислотные обработки: составы, механизмы реакций, дизайн. – Уфа: АН РБ, Гилем, 2019. – 392 с.
15. Khabibullin M.Ya., Suleimanov R.I. Automatic packer reliability prediction under pulsed transient flooding of hydrocarbon reservoirs // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. Novosibirsk. – 2019. – P. 012024. DOI: 10.1088/1757-899X/560/1/012024.
16. Шипилов А.И. Новые кислотные составы для селективной обработки карбонатных порово- коллекторов // *Нефтяное хозяйство*. – 2021. – № 3. – С. 80–83.

17. Zhou Fujian, Liu Yuzhang, Zhang Shaoli. A novel diverting acid stimulation treatment technique for carbonate reservoirs, China // *Oil industry development prospects China*. – 2019. – Vol. 912. – P. 1637–1668.
18. Wenye S., Mun-Hong H. Forecasting and uncertainty quantification for naturally fractured reservoirs using a new dataspace inversion procedure // *15th Conference on the Mathematics of Oil Recovery (ECMOR)*. – Amsterdam, Netherlands: European Assoc. Geoscientists & Engineers Computational geosciences, 2017. – Vol. 21. – № 5–6. – P. 1443–1458.
19. Rady A. Iron precipitation in calcite, dolomite and sandstone cores // *SPE Russian Petroleum Technology Conference*. – 2015. URL: <http://dx.doi.org/10.2118/176574-MS> (дата обращения: 24.12.2020).
20. Suleimanov R.I., Khabibullin M.Ya., Suleimanov Re.I. Analysis of the reliability of the power cable of an electric-centrifugal pump unit // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. International Conference on Innovations and Prospects of Development of Mining Machinery and Electrical Engineering 2019*. – 2019. – P. 012054. DOI: 10.1088/1755-1315/378/1/012054.
21. Rabie A.I. Sodium gluconate as a new environmentally friendly iron-controlling agent for HP/HT acidizing treatments // *SPE Middle East Oil & Gas Show and Conference*. – 2015. URL: <http://dx.doi.org/10.2118/172640-MS> (дата обращения: 24.12.2020).
22. Литвин В.Т., Стрижнев К.В., Рошин П.В. Особенности строения и интенсификации притоков нефти в сложных коллекторах баженовской свиты Пальяновского месторождения // *Нефтегазовая геология. Теория и практика*. – 2015. – Т. 10. – № 3. URL: http://www.ngtp.ru/rub/11/36_2015.pdf (дата обращения: 24.12.2020).
23. Nsoga V.N., Hona J., Pemha E. Numerical simulation of heat distribution with temperature-dependent thermal conductivity in a two-dimensional liquid flow // *International Journal of nonlinear sciences and numerical simulation*. – 2017. – Vol. 18. – № 6. – P. 507–513.
24. Khabibullin M.Ya. Theoretical grounding and controlling optimal parameters for water flooding tests in field pipelines // *Journal of Physics: Conference Series. International Conference «Information Technologies in Business and Industry»*. – 2019. – P. 042013. DOI: 10.1088/1742-6596/1333/4/042013.
25. Leong Van Hong, Hisham Ben Mahmud. A preliminary screening and characterization of suitable acids for sandstone matrix acidizing technique: a comprehensive review // *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*. – 2019. – № 9. – P. 753–778.
26. Рогов Е.А. Исследование проницаемости призабойной зоны скважин при воздействии технологическими жидкостями // *Записки Горного института*. – 2020. – Т. 242. – P. 169–174. DOI: 10.31897/pmi.2020.2.169 EDN: RPCFXR
27. Increasing the stimulation efficiency of heterogeneous carbonate reservoirs by developing a multi-batched acid system/ H. Jafarpour, J. Moghadasi, A. Khormali, D.G. Petrakov, R. Ashena // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2018. – № 172. – P. 50–59. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920410518307897> (дата обращения 15.03.2023).
28. Investigating the necessity of developing the Self-Diverting Emulsified Acid (SDEA) system for stimulation of a middle-eastern carbonate reservoir / H. Jafarpour, J. Moghadasi, D.G. Petrakov, A. Khormali // *Conference Paper, the 8th EAGE international conference and exhibition*. – St Petersburg, 2018. – P. 1–5. URL: <http://www.earthdoc.org/publication/publicationdetails/?publication=91543> (дата обращения 15.03.2023).
29. Khabibullin M.Ya. Managing the reliability of the tubing string in impulse non-stationary flooding // *Journal of Physics: Conference Series. International Conference "Information Technologies in Business and Industry". 4 – Mechatronics, Robotics and Electrical Drives*. – 2019. – P. 052012. DOI: 10.1088/1742-6596/1333/5/052012.
30. Джафарпур Х., Петраков Д.Г. Исследование влияния добавления ПАВ в соляную кислоту на скорости реакции и растворения при обработке карбонатных коллекторов // *Научно-технический журнал «Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море»*. – 2018. – № 4. – С. 35–38.
31. Case study of a novel acid-diversion technique in carbonate reservoirs, Canada / F.F. Chang, T. Love, C.J. Affeld, J.B. Blevins, R.L. Thomas, D.K. Fu // *Annual Technical Journal and Exhibition*. – 2021. – Vol. 11. – P. 37–48.
32. Paccaloni G., Tambini M. Advances in matrix stimulation technology, Canada // *Journal of petroleum technology*. – 2022. – Vol. 121. – P. 457–458.
33. Paccaloni G. A new, effective matrix stimulation diversion technique, Texas // *Journal of Drilling&Completion*. – 2022. – Vol. 12. – P. 77–89.
34. Khabibullin M.Ya. Managing the processes accompanying fluid motion inside oil field converging-diverging pipes // *Journal of Physics: Conference Series. International Conference «Information Technologies in Business and Industry»*. – 2019. – P. 042012. DOI: 10.1088/1742-6596/1333/4/042012.
35. Quantitative analysis of reaction-rate retardation in surfactant-based acids, Qatar / H.A. Nasr-El-Din, A.M. Al-Mohammad, A.D. Al-Aamri, M.A. Al-Fahad, F.F. Chang // *Journal Production & Operations*. – 2021. – Vol. 38. – P. 1054–1065.
36. Результаты промышленного тиражирования технологий кислотных обработок с применением отклоняющихся систем на месторождениях ООО «ЛУКОЙЛ-ПЕРМЬ» / С.С. Черепанов, Т.Р. Балдина, А.В. Распопов, А.П. Котов // *Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений*. – 2019. – № 6 (330). – С. 19–28.
37. Андреев А.В. Совершенствование технологии солянокислотного воздействия на пласт на Дачном месторождении // *Севергеоэкотех-2004: Матер. Международной молодёжной научной конференции*. – Ухта: Изд-во УхГТУ, 2004. – С. 253–255.
38. Taylor D., Kumar P.S. Viscoelastic surfactant based selfdiverting acid for enhanced stimulation in carbonate reservoirs, India // *The latest ways to increase oil production*. – 2018. – Vol. 58. – P. 667–668.
39. Galimullin M.L., Khabibullin M.Ya. Experience with sucker-rod plunger pumps and the latest technology for repair of such pumps // *Chemical and Petroleum Engineering*. – 2020. – Vol. 55. – № 11–12. – P. 896–901. DOI: 10.1007/s10556-020-00710-1.
40. Zhou Fujian, Liu Yuzhang, Zhang Shaoli. A novel diverting acid stimulation treatment technique for carbonate reservoirs, China // *Oil industry development prospects China*. – 2019. – Vol. 912. – P. 1637–1668.

Информация об авторах

Хабибуллин Марат Яхиевич, кандидат технических наук, доцент кафедры нефтепромысловых машин и оборудования, Институт нефти и газа Уфимского государственного нефтяного технического университета (филиал в г. Октябрьский), Россия, 452607, г. Октябрьский, ул. Девонская, 54а. m-hab@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0003-2565-0088>.

Поступила в редакцию: 25.04.2023

Поступила после рецензирования: 15.06.2023

Принята к публикации: 13.12.2023

REFERENCES

1. Zhang H., Liang Y., Zhou X. Sensitivity analysis and optimal operation control for large-scale waterflooding pipeline network of oilfield. *Journal of petroleum science and engineering*, 2017, vol. 154, pp. 38–48.
2. Yamaletdinova K.Sh., Khaladov A.Sh., Dudnikov Yu.V., Yamaletdinova A.A., Gabdullin A.R. The effectiveness of acid treatments for injection wells. *Successes modern science*, 2017, no. 12, pp. 278–283. (In Russ.) Available at: <http://www.natural-sciences.ru/ru/article/view?id=36642> (accessed: 24 December 2020).
3. Litvin V.T., Strizhnev K.V., Shevchuk T.N., Roshchin P.V. Acid treatment bottomhole formation zone of the Bazhenov formation after hydraulic fracturing layer. *Oil industry*, 2018, no. 4, pp. 70–73. (In Russ.)
4. Meirmanov A., Nekrasova I. Mathematical models of a hydraulic shock. *Journal of mathematical analysis and applications*, 2013, vol. 408, no. 1, pp. 76–90.
5. Khabibullin M.Ya. Improving the process of hydrochloric acid treatment of wells using the latest technologies and equipment. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2020, vol. 331, no. 10, pp. 128–134. (In Russ.) DOI: 10.18799/24131830/2020/10/2861.
6. Zaichenko A.Yu., Glazov S.V., Salgansky E.A. Filtration combustion of viscous hydrocarbon liquids. *Theoretical foundations of chemical engineering*, 2017, vol. 51, no. 5, pp. 673–679.
7. Orlov M.S., Roschin P.V., Struchkov I.A., Litvin V.T. The application of X-ray Micro Computed Tomography (Micro-CT) of core sample for estimation of physicochemical treatment efficiency. *SPE Russian Petroleum Technology Conference*. Moscow, Russia, 2015. SPE-176600-MS. (In Russ.) DOI: 10.2118/176600-MS.
8. Assem A.I., Nasr-El-Din H.A., De Wolf C.A. Formation damage due to iron precipitation in carbonate rocks. *SPE European Formation Damage Conference & Exhibition*, 2013. Available at: <http://dx.doi.org/10.2118/165203-MS> (accessed: 24 December 2020).
9. Telin A.G. Comprehensive approach to increasing efficiency of well bore acidizing in carbonate reservoirs. *Neftyanoe khozyaystvo*, 2001, no. 8, pp. 69–74. (In Russ.)
10. Khabibullin M.Ya. The method of thermal acid pulse for increasing oil recovery. *Oil and gas business*, 2020, vol. 18, no. 4, pp. 58–64. (In Russ.) DOI: 10.17122/ngdelo-2020-4-58-64.
11. Albuquerque M., Smith Ch. Eight success cases of VDA application in large limestone reservoir in the Caspian region. *Journal of Petroleum and Mining Engineering*, 2018, vol. 21, pp. 171–175.
12. Alleman D., Qi Qu, Keck R. The development and successful field use of viscoelastic surfactant-based diverting agents for acid stimulation. *International Journal of Oilfield Chemistry*, 2020, vol. 01, pp. 45–48.
13. Goma A.M., Cutler J., Qu Qi, Cawiezel K.E. Acid placement: an effective VES system to stimulate high-temperature carbonate formations. *International Production and Operations Exhibition*, 2019, vol. 558, pp. 6–18.
14. Glushchenko V.N. *Acid treatment: compositions, reaction mechanisms, design*. Ufa, AN RB, Gilem Publ., 2010. 392 p. (In Russ.)
15. Khabibullin M.Ya., Suleimanov R.I. Automatic packer reliability prediction under pulsed transient flooding of hydrocarbon reservoirs. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. Novosibirsk, 2019. pp. 012024. DOI: 10.1088/1757-899X/560/1/012024.
16. Shipilov A.I. New acid compositions for selective treatment of carbonate porous fractured reservoirs. *Neftyanoe khozyaystvo*, 2012, no. 2, pp. 80–83. (In Russ.)
17. Zhou Fujian, Liu Yuzhang, Zhang Shaoli. A novel diverting acid stimulation treatment technique for carbonate reservoirs, China. *Oil industry development prospects China*, 2019, vol. 912, pp. 1637–1668.
18. Wenyue S., Mun-Hong H. Forecasting and uncertainty quantification for naturally fractured reservoirs using a new data-space inversion procedure. *15th Conference on the Mathematics of Oil Recovery (ECMOR)*. Amsterdam, Netherlands, European Assoc. Geoscientists & Engineers Computational geosciences, 2017, vol. 21, no. 5–6, pp. 1443–1458.
19. Rady A. Iron precipitation in calcite, dolomite and sandstone cores. *SPE Russian Petroleum Technology Conference*, 2015. Available at: <http://dx.doi.org/10.2118/176574-MS> (accessed: 24 December 2020).
20. Suleimanov R.I., Khabibullin M.Ya., Suleimanov Re.I. Analysis of the reliability of the power cable of an electric-centrifugal pump unit. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. International Conference on Innovations and Prospects of Development of Mining Machinery and Electrical Engineering*, 2019. pp. 012054. DOI: 10.1088/1755-1315/378/1/012054
21. Rabie A.I. Sodium gluconate as a new environmentally friendly iron-controlling agent for HP/HT acidizing treatments. *SPE Middle East Oil & Gas Show and Conference*, 2015. Available at: <http://dx.doi.org/10.2118/172640-MS> (accessed: 24 December 2020).
22. Litvin V.T., Strizhnev K.V., Roshchin P.V. Features of the structure and intensification oil inflows in complex reservoirs of the Bazhenov formation of the Palyanovsky deposits. *Oil and gas geology. Theory and practice*, 2015, vol. 10, no. 3. (In Russ.) Available at: http://www.ngtp.ru/rub/11/36_2015.pdf (accessed: 24 December 2020).

23. Nsoga V.N., Hona J., Pemha E. Numerical simulation of heat distribution with temperature-dependent thermal conductivity in a twodimensional liquid flow. *International Journal of nonlinear sciences and numerical simulation*, 2017, vol. 18, no. 6, pp. 507–513.
24. Khabibullin M.Ya. Theoretical grounding and controlling optimal parameters for water flooding tests in field pipelines. *Journal of Physics: Conference Series. International Conference «Information Technologies in Business and Industry»*, 2019, pp. 042013. DOI: 10.1088/1742-6596/1333/4/042013.
25. Leong Van Hong, Hisham Ben Mahmud. A preliminary screening and characterization of suitable acids for sandstone matrix acidizing technique: a comprehensive review. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 2019, no. 9, pp. 753–778.
26. Rogov E.A. Investigation of the permeability of the bottomhole zone of wells under the influence of process fluids. *Zapiski Gornogo instituta*, 2020, vol. 242, pp. 169–174. (In Russ.) DOI: 10.31897/pmi.2020.2.169 EDN: RPCFXR.
27. Jafarpour H., Moghadasi J., Khormali A., Petrakov D.G. Ashena. R Increasing the Stimulation Efficiency of Heterogeneous Carbonate Reservoirs by Developing a Multi-batched Acid System. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2018, no. 172, pp. 50–59. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920410518307897> (accessed 15 March 2023).
28. Jafarpour H., Moghadasi J., Petrakov D.G., Khormali A. Investigating the necessity of developing the Self-Diverting Emulsified Acid (SDEA) system for stimulation of a middle-eastern carbonate reservoir. *Conference Paper, the 8th EAGE international conference and exhibition*. St Petersburg, 2018. pp. 1–5. Available at: <http://www.earthdoc.org/publication/publicationdetails/?publication=91543> (accessed 15 March 2023).
29. Khabibullin M.Ya. Managing the reliability of the tubing string in impulse non-stationary flooding. *Journal of Physics: Conference Series. International Conference "Information Technologies in Business and Industry". 4 – Mechatronics, Robotics and Electrical Drives*, 2019, pp. 052012. DOI: 10.1088/1742-6596/1333/5/052012.
30. Jafarpur H., Petrakov D.G. Study of the effect of adding surfactants to hydrochloric acid on the rate of reaction and dissolution in the treatment of carbonate reservoirs. *Scientific and technical journal "Construction of oil and gas wells on land and at sea"*, 2018, no. 4, pp. 35–38. (In Russ.)
31. Chang F.F., Love T., Affeld C.J., Blevins J.B., Thomas R.L., Fu D.K. Case study of a novel acid-diversion technique in carbonate reservoirs. *Annual Technical Journal and Exhibition*, 2021, vol. 11, pp. 37–48.
32. Paccaloni G., Tambini M. Advances in matrix stimulation technology. *Journal of petroleum technology*, 2022, vol. 121, pp. 457–458.
33. Paccaloni G. A new, effective matrix stimulation diversion technique. *Journal of Drilling & Completion*, 2022, vol. 12, pp. 77–89.
34. Khabibullin M.Ya. Managing the processes accompanying fluid motion inside oil field converging-diverging pipes. *Journal of Physics: Conference Series. International Conference «Information Technologies in Business and Industry»*, 2019, pp. 042012. DOI: 10.1088/1742-6596/1333/4/042012.
35. Nasr-El-Din H.A., Al-Mohammad A.M., Al-Aamri A.D., Al-Fahad M.A., Chang F.F. Quantitative analysis of reaction-rate retardation in surfactant-based acids. *Journal Production & Operations*, 2021, vol. 38, pp. 1054–1065.
36. Cherepanov S.S., Baldina T.R., Raspopov A.V., Kotov A.P. Results of industrial replication of acid treatment technique applying deflecting systems in the fields of ООО «LUKOIL-PERM». *Geologiya, geofizika i razrabotka nefitnykh i gazovykh mestorozhdenii*, 2019, no. 6 (330), pp. 19–28. (In Russ.)
37. Andreev A.V. Improving the technique salt-acid reservoir simulation at Dachny field. *International Youth Scientific Conference. Severgeocotech*. Novosibirsk, 2020. pp. 253–255. (In Russ.)
38. Taylor D., Kumar P.S., Fu D. Viscoelastic surfactant based self-diverting acid for enhanced stimulation in carbonate reservoirs. *The latest ways to increase oil production*, 2018, vol. 58, pp. 667–668.
39. Galimullin M.L., Khabibullin M.Ya. Experience with sucker-rod plunger pumps and the latest technology for repair of such pumps. *Chemical and Petroleum Engineering*, 2020, vol. 55, no. 11–12, pp. 896–901. DOI: 10.1007/s10556-020-00710-1.
40. Zhou Fujian, Liu Yuzhang, Zhang Shaoli. A novel diverting acid stimulation treatment technique for carbonate reservoirs in China. *Oil industry development prospects China*, 2019, vol. 912, pp. 1637–1668.

Information about the authors

Marat Ya. Khabibullin, Cand. Sc., Associate Professor, Ufa State Petroleum Technological University (branch in Oktyabrsky), 54a, Devonskaya street, Oktyabrsky, 452607, Russian Federation. m-hab@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0003-2565-0088>

Received: 25.04.2023

Revised: 15.06.2023

Accepted: 13.12.2023