



УДК 622.276.63

Статья / Article

© ПНИПУ / PNRPU, 2019

## ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ ФЛЮИДОВ И ПРОДУКТОВ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ПРИ СОЛЯНОКИСЛОТНЫХ ОБРАБОТКАХ КАРБОНАТНЫХ КОЛЛЕКТОРОВ

Р.А. Хузин, Т.С. Ющенко<sup>1</sup>, Г.П. Хижняк<sup>2</sup>

Газпромнефть Бадра Б.В. (8070, Ирак, г. Багдад, Ройял Тюлип Аль-Рашид Хоутел, оф. 335)

<sup>1</sup>ООО «Энергоавтоматика» (127206, Россия, г. Москва, Чуксин тупик, 9)

<sup>2</sup>Пермский национальный исследовательский политехнический университет (614990, Россия, г. Пермь, Комсомольский проспект, 29)

## FLUID PROPERTIES AND PRODUCTS OF CHEMICAL REACTIONS CHANGES IN ACID STIMULATION OF CARBONATE RESERVOIRS

R.A. Khuzin, T.S. Yushchenko<sup>1</sup>, G.P. Khizhnyak<sup>2</sup>

Gazpromneft Badra B.V., Iraq, (335 Royal Tulip Al-Rashid Hotel, Baghdad, 8070, Republic of Iraq)

<sup>1</sup>LLC ENERGOAVTOMATIKA (9 Chuksin deadlock, Moscow, 127206, Russia)

<sup>2</sup>Perm National Research Polytechnic University (29 Komsomolskiy av., Perm, 614990, Russian Federation)

Получена / Received: 04.06.2019. Принята / Accepted: 01.08.2019. Опубликовано / Published: 27.09.2019

### Ключевые слова:

карбонаты, известняк, доломит, солянокислотная обработка, потокоотклонитель, вязкость, плотность, объемный коэффициент, химическая реакция, продукты реакции, соляная кислота, фазовое состояние, хлорид кальция, хлорид магния, углекислый газ, азот, растворимость, сверхкритический флюид, давление, температура, время реакции, скорость реакции, керн, нейтрализация, растворяющая способность, Бадра, Ирак.

### Key words:

Carbonates, limestone, dolomite, acid treatment, diverter, viscosity, density, volume ratio, chemical reaction, reaction products, hydrochloric acid, phase state, calcium chloride, magnesium chloride, carbon dioxide, nitrogen, solubility, supercritical fluid, pressure, temperature, reaction time, reaction rate, core, neutralization, dissolving ability, Badra, Iraq.

Солянокислотная обработка (СКО) является одним из основных методов воздействия на призабойную зону скважин, вскрывающих карбонатные коллекторы.

Несмотря на огромный опыт их применения как в России, так и за рубежом и значительное количество выполненных исследований, успешность их проведения, по различным оценкам, не превышает 30 %.

Одной из причин низкой успешности является недостаточное внимание изменению физических свойств флюидов в процессе их закачки, взаимодействия с породой и свойств получаемых продуктов реакции в условиях ствола скважины и призабойной зоны пласта при проектировании СКО.

Рассмотрены основные химические реакции, протекающие при взаимодействии соляной кислоты с известняками и доломитами. Определены количества образующихся веществ при взаимодействии 15%-ного водного раствора соляной кислоты с карбонатами. Оценены свойства (фазовое состояние, коэффициент растворимости, зависимости вязкости и плотности от давления и температуры) воды, углекислого газа, азота, 15%-ного водного раствора соляной кислоты, растворов солей хлорида кальция и магния в диапазоне возможных при СКО давлений и температур.

Из-за разнообразия используемых для растворов кислот добавок показана необходимость проведения лабораторных экспериментов для оценки их свойств в ожидаемых при кислотной стимуляции условиях.

На основе лабораторных исследований выполнена оценка времени реакции 15%-ного раствора соляной кислоты с карбонатом кальция. Определено влияние химического потокоотклонителя, применяемого при первичных обработках на месторождении Бадра (Ирак), на свойства кислотного раствора и времени реакции. Определены изменения вязкости раствора в зависимости от температуры и концентрации кислоты.

Приведенные в работе результаты использованы при проектировании и оценке эффективности СКО скважин месторождения Бадра.

Hydrochloric acid treatment is one of the main methods of well stimulation in carbonate reservoirs.

Despite the vast experience of its use, both in Russia and abroad and the significant research studies, the success of acid stimulation operations, according to various estimates, does not exceed 30 %.

One of the reasons for the low success of operations is insufficient attention to changes in the physical properties of fluids during their injections and chemical reactions with the rock and the properties of the reaction products in the conditions of the wellbore and the near well bore zone when designing stimulation operations.

In this paper, the main chemical reactions occurring during the interaction of hydrochloric acid with limestone and dolomite were considered. The quantities of substances appeared during the reaction of 15 % hydrochloric acid with limestone and dolomite were determined. The properties (phase state, solubility, dependences of viscosity and density on pressure and temperature) of water, carbon dioxide, nitrogen, 15 % aqueous hydrochloric acid solution, solutions of calcium and magnesium chloride salts in the range of possible pressures and temperatures were evaluated.

Due to the diversity of additives used for acid solutions, the need to conduct laboratory experiments to evaluate their properties under the conditions expected during acid stimulation is shown.

Based on laboratory studies, the reaction time of a 15 % hydrochloric acid solution with calcium carbonate was estimated. The effect of a chemical diverter, used during primary acid treatments at Badra oil field (Iraq), on properties of the acid solution and the reaction time has been determined. Changes in solution viscosity depending on temperature and acid concentration was estimated.

The results presented in this paper were used in the design and evaluation of the efficiency of wells stimulations in Badra oil field.

Хузин Ринат Альвертович – начальник управления разработки (тел.: +007 968 662 14 56, e-mail: Khuzin.ra@gazpromneft-badra.com).

Ющенко Тарас Сергеевич – кандидат физико-математических наук, главный инженер проекта (тел.: +007 969 114 79 97, e-mail: yushchenko@phystech.edu).

Хижняк Григорий Петрович – доктор технических наук, доцент, заведующий кафедрой нефтегазовых технологий (тел.: +007 342 219 82 92, e-mail: xgp@pstu.ru). Контактное лицо для переписки.

Rinat A. Khuzin (Author ID in Scopus: 57205219438) – Head of Development Department (tel.: +007 968 662 14 56, e-mail: Khuzin.ra@gazpromneft-badra.com).

Taras S. Yushchenko (Author ID in Scopus: 57210418887) – PhD in Physical and Mathematical Sciences, Chief Engineer of the Project (tel.: +007 969 114 79 97, e-mail: yushchenko@phystech.edu).

Griгорий P. Khizhnyak (Author ID in Scopus: 36711848000) – Doctor of Engineering, Associate Professor at the Department of Oil and Gas Technologies (tel.: +007 342 219 82 92, e-mail: xgp@mail.ru). The contact person.

## Введение

По разным оценкам, до 50–60 % текущих мировых запасов нефти и значительно больше газа содержатся в резервуарах, коллектором которых являются карбонатные породы [1–3]. В процессе первичного и вторичного вскрытия резервуаров скважинами, их ремонтов и эксплуатации может происходить ухудшение фильтрационных свойств призабойной зоны пласта (ПЗП), что снижает продуктивность скважин.

Основным способом восстановления и улучшения гидродинамической связи скважина – пласт в карбонатных коллекторах является применение кислотных составов, способных растворять инородные кольтирующие материалы, попавшие в пласт и/или саму породу, создавая высокопроницаемые каналы, называемые «червоточинами».

Первое упоминание о кислотной обработке скважины за рубежом относится к 1895 г. [4, 5], в России – к 1934 г. [6, 7]. Несмотря на длительную историю, огромный объем выполненных исследований и широкое применение (количество обработок в мире превышает 40 тыс. операций в год [5]), успешность их проведения, по различным оценкам, не превышает 30 % [8–10].

Одной из причин низкой успешности применения солянокислотной обработки (СКО) является недостаточное внимание к его проектированию. На сегодняшний день значительная часть обработок продолжает реализовываться на основе только прошлого опыта проведения работ и так называемых практических правил [5].

С целью повышения эффективности в последнее время значительное внимание уделяется моделированию при проектировании СКО [11–16]. Важной составляющей моделирования процессов, происходящих как в стволе скважины, так и в ПЗП, является оценка изменения свойств, используемых при СКО флюидов и возникающих продуктов химических реакций, от давления и температуры, а также оценка влияния применяемых при СКО добавок как на свойства флюидов, так и на время реакции используемых композиций с породообразующими минералами.

С этой целью в работе рассмотрены основные химические реакции, происходящие при взаимодействии растворов соляной кислоты с карбонатами и оценены объемы образующихся веществ.

На основе обобщения данных, приведенных в различных литературных источниках, выполнен анализ физических свойств используемых при СКО флюидов и продуктов химических реакций в

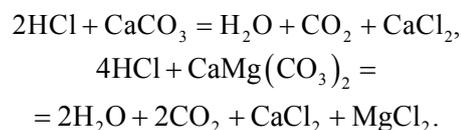
широком диапазоне давлений и температур, возникающих в стволе скважины и ПЗП при стимуляции скважин. Определены основные факторы, влияющие на их физические свойства. Получены зависимости их флюидов от давления и температуры.

Кроме того, на основе лабораторных исследований выполнена оценка влияния, применяемого при первичных обработках на месторождении Бадра (Ирак) потокоотклонителя на изменение свойств кислотного раствора при варьировании температуры и концентрации кислоты, а также его влияния на скорость реакции кислотного состава с карбонатом кальция.

## Физико-химические аспекты взаимодействия кислот с карбонатными коллекторами

Карбонатные породы представляют собой осадочные образования, сложенные на 50 % и более карбонатными минералами [17]. Основными породообразующими минералами являются кальцит ( $\text{CaCO}_3$ ) и доломит ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ), а также их комбинации.

Реакция соляной кислоты с известняком и доломитом описывается следующими химическими уравнениями:



С помощью данных уравнений можно рассчитать массу породы, растворяющейся в единице массы кислоты при полной ее реакции:

$$\begin{aligned} \beta_{\text{CaCO}_3} &= \frac{M_{\text{CaCO}_3} \cdot 1}{M_{\text{HCl}} \cdot 2} = \frac{100,09 \cdot 1}{36,46 \cdot 2} = 1,373 \text{ кг}, \\ \beta_{\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2} &= \frac{M_{\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2} \cdot 1}{M_{\text{HCl}} \cdot 4} = \frac{184,4 \cdot 1}{36,46 \cdot 4} = 1,264 \text{ кг}, \end{aligned}$$

где  $M$  – молярная масса вещества, г/моль.

При обработке карбонатных коллекторов, как правило, используется 15%-ный раствор соляной кислоты ( $\text{HCl}$ ).

Для перехода к объемным единицам измерения с учетом массовой концентрации кислоты в растворе воспользуемся формулой

$$X_c = \frac{\rho_{\text{HCl}}}{\rho_{\text{rock}}} \beta_{\text{rock}} \cdot C,$$

где  $\rho_{\text{rock}}$ ,  $\rho_{\text{HCl}}$  – плотность породы и кислоты,  $\text{кг/м}^3$ ;  $\beta_{\text{rock}}$  – коэффициент растворимости породы

в 100%-ном растворе соляной кислоты;  $C$  – массовая концентрация кислоты, %.

Растворимость при полной реакции породы с соляной кислотой, принимая плотность известняка равной  $2710 \text{ кг/м}^3$ ; доломита –  $2870 \text{ кг/м}^3$ , 15%-ной  $\text{HCl}$  при  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  –  $1073 \text{ кг/м}^3$ , составит:

- известняк  $X_{15\%} = 0,082 \text{ м}^3/\text{м}^3$ ;
- доломит  $X_{15\%} = 0,071 \text{ м}^3/\text{м}^3$ .

В табл. 1 приведена растворимость карбонатных минералов в зависимости от концентрации соляной кислоты [18].

С учетом вышесказанного можно определить объемы вступающих в реакцию веществ и получаемых в итоге продуктов. Результаты приведены в табл. 2.

Таблица 1

Коэффициенты растворения минералов при различной концентрации соляной кислоты

Минерал	Концентрация кислоты, %				
	100	5	10	15	30
$\text{CaCO}_3$	1,370	0,026	0,053	0,082	0,175
$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	1,270	0,023	0,046	0,071	0,152

Таблица 2

Объемы вступающих в реакцию веществ и получаемых продуктов реакции,  $\text{м}^3$ , при стандартных условиях ( $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P = 0,1 \text{ МПа}$ )

Минерал	Объем минерала	15%-ная $\text{HCl}$	$\text{H}_2\text{O}^*$	$\text{CO}_2$	$\text{CaCl}_2$	$\text{MgCl}_2$
$\text{CaCO}_3$	0,082	1	0,952	52,822	0,114	–
$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	0,071	1	0,952	52,822	0,057	0,045

Примечание: \* – объем воды, приведенный в таблице, учитывает объем содержащейся в 15%-ном растворе  $\text{HCl}$  и объем, образующийся в результате реакции.

### Физические свойства закачиваемых флюидов и продуктов химических реакций при различных температурах и давлениях

Физические свойства вступающих в реакцию растворов и продуктов их реакции зависят от давления и температуры, которые могут меняться в широком диапазоне и зависят от поверхностных условий, глубины залегания пласта, геотермического градиента, системы разработки залежи, условий эксплуатации скважин и т.д. Как правило, с ростом глубины происходит одновременный рост и давления, и температуры. Реакция  $\text{HCl}$  с карбонатами является экзотермической, однако выделяемое тепло при контакте с окружающей средой быстро рассеивается [1]. Кроме того, в процессе СКО

часто используется закачка азота ( $\text{N}_2$ ) для снижения плотности растворов, поэтому также целесообразно описать его свойства.

Рассматриваемый диапазон возможных давлений и температур представлен в табл. 3 и покрывает большинство возможных значений при СКО.

$\text{CaCO}_3$  и  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  являются твердыми веществами при любых температурах и давлениях, обладают плотностью  $2710$  и  $2870 \text{ кг/м}^3$  соответственно. Поскольку их соотношение в породе может меняться, то средняя плотность будет находиться в указанном диапазоне.

$\text{H}_2\text{O}$  – основной компонент, входящий в раствор соляной кислоты и растворы образующихся солей. По этой причине их свойства сильно зависят от свойств воды.

В стандартных условиях вода представляет собой жидкость плотностью  $1000 \text{ кг/м}^3$  и вязкостью  $1 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ .

Схематично диаграмма фазового состояния воды показана на рис. 1.

Таблица 3

Диапазон давлений и температур, возможных при СКО

Вещество	Условия	Температура, $^\circ\text{C}$		Давление, МПа	
		минимальная	максимальная	минимальная	максимальная
$\text{CaCO}_3$ и $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	Пласт	30	250	3	100
15%-ный водный раствор $\text{HCl}$	Скважина + пласт	20	250	0,1	100
$\text{H}_2\text{O}$	Скважина + пласт	20	250	0,1	100
$\text{CO}_2$	Пласт	30	250	3	100
Водный раствор $\text{CaCl}_2$	Пласт	30	250	3	100
Водный раствор $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$	Пласт	30	250	3	100
$\text{N}_2$	Скважина + пласт	20	250	0,1	100

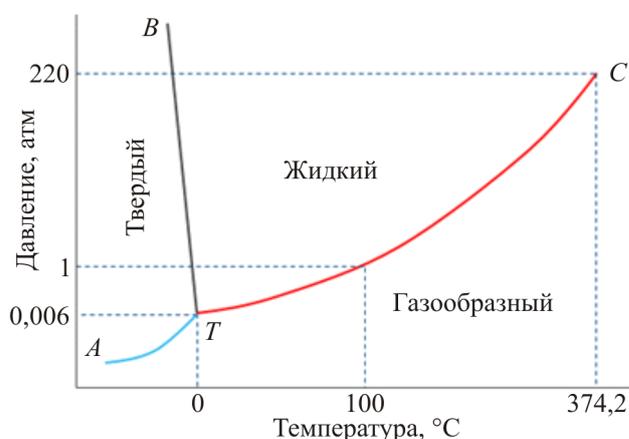


Рис. 1. Диаграмма фазового состояния воды

Кривые на рис. 1 показывают условия, при которых фазы находятся в равновесии друг с другом. Кривая  $BT$  характеризует давление и температуру плавления льда. Кривая  $TC$  характеризует давление и температуру перехода воды в газообразное состояние. Точка  $C$  называется критической точкой (для воды  $T_{кр} = 374,2$  °C и  $P_{кр} = 218,3$  атм [19]). При давлениях и температурах выше этой точки газовая (паровая) и жидкая формы воды перестают быть различимыми (сверхкритический флюид).

Как видно, для рассматриваемых давлений и температур вода будет находиться в жидкой фазе.

Результаты измерений вязкости воды в зависимости от давления и температуры представлены в [19, 20]. Основное влияние на вязкость воды оказывает температура, с ростом которой вязкость воды уменьшается. Рост давления приводит к незначительному увеличению вязкости воды и в практических расчетах может не учитываться.

Зависимость вязкости воды для линии насыщения  $TC$  приведена в [20] и показана на рис. 2.

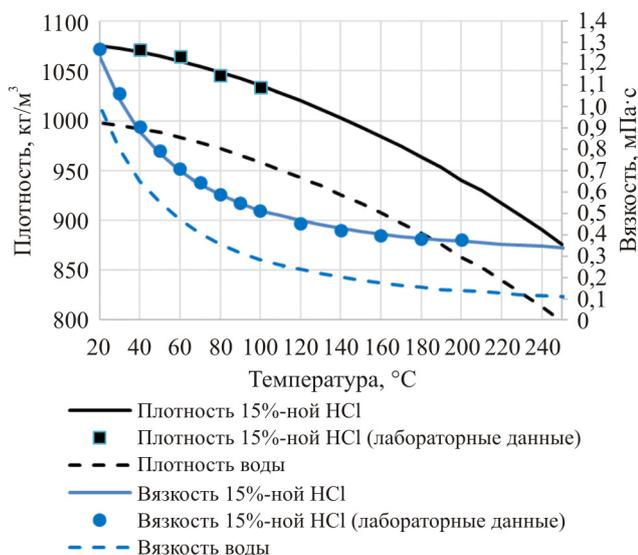


Рис. 2. Зависимость плотности и вязкости воды для линии насыщения  $TC$  и 15%-ного водного раствора HCl от температуры

Плотность воды зависит от давления и температуры. С ростом температуры плотность воды уменьшается, с ростом давления растет. Вода относится к слабосжимаемым флюидам, изменение плотности которой в зависимости от давления обычно представляется в виде [21]

$$\rho(P, T) = \rho_0(P_0, T) [1 + c_w (P - P_0)],$$

где  $\rho(P, T)$  – плотность при давлении  $P$  и температуре  $T$ ;  $\rho_0(P_0, T)$  – плотность при известном давлении  $P_0$  и температуре  $T$ ;  $c_w$  – коэффициент сжимаемости. Данное выражение можно использовать, если сжимаемость флюида в диапазоне  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  атм $^{-1}$  [22]. Для чистой воды сжимаемость при 20 °C равна  $0,5 \cdot 10^{-5}$  атм $^{-1}$  [23].

Объемный коэффициент флюида при определенном давлении и температуре определяется по формуле [22]

$$B(P, T) = \frac{V(P, T)}{V(P_0, T_0)} = \frac{\rho_0(P_0, T_0)}{\rho(P, T)},$$

где  $\rho_0(P_0, T_0)$  – плотность флюида при стандартных условиях:  $P_0 = 1$  атм,  $T_0 = 20$  °C;  $\rho(P, T)$  – плотность флюида при заданных условиях  $P$  и  $T$ .

Как правило, учет изменения плотности от давления учитывается при гидродинамическом моделировании, так как объемы закачиваемой и законтурной воды огромны и оказывают значительное влияние на получаемые результаты. В процессе СКО объемы закачиваемых водных растворов не превышают нескольких сотен кубов и изменением плотности от давления можно пренебречь, рассматривая их как несжимаемые.

Зависимость плотности воды от температуры более существенна [20] и для линии насыщения приведена на рис. 2.

**Водный раствор 15%-ной HCl** в стандартных условиях является жидкостью с плотностью 1073 кг/м $^3$  и вязкостью 1,26 мПа·с [24, 25].

Исходя из того что раствор соляной кислоты на 85 % состоит из воды, температуры его замерзания и кипения составляют соответственно  $-27,6$  и  $+108$  °C [26], область, в которой раствор находится в жидкой фазе, шире, чем для воды. Следовательно, раствор в рассматриваемом диапазоне давлений и температур находится в жидкой фазе.

Изменением плотности и вязкости 15%-ного раствора HCl в зависимости от давления, как и для воды, для практических расчетов можно пренебречь.

В случае изменения концентрации HCl в растворе его вязкость и плотность возрастают [25, 27].

Изменение вязкости 15%-ного соляного раствора от температуры для диапазона от 20 до 200 °C приведено в работе [1] и представлено на рис. 2. При более высоких значениях температуры вязкость раствора может быть получена с достаточной для практических расчетов точностью путем экстраполяции данных с учетом зависимости вязкости воды от температуры.

Лабораторные данные о плотности 15%-ного соляного раствора до температуры 100 °С [24], а также зависимости для более высоких температур, полученные путем экстраполяции с учетом данных по воде, приведены на рис. 2.

### Водные растворы солей $MgCl_2$ и $CaCl_2$

С учетом плотности хлорида кальция, равной 2150 кг/м<sup>3</sup>, и объемов образующейся соли и воды при реакции с карбонатом кальция его массовая концентрация в воде равна 20,5 %. Так как растворимость хлорида кальция при 20 °С в воде равна 74,5 г в 100 г воды и увеличивается с температурой [24], то хлористый кальций, образующийся при реакции, полностью растворен в воде при любых температурах.

При реакции с доломитом массовые концентрации солей хлорида кальция и хлорида магния (плотность 2320 кг/м<sup>3</sup>) составляют 12,87 и 11,04 г в 100 г воды, суммарная массовая концентрация 19,3 %. С учетом того что растворимости данных солей при 20 °С в воде составляют 74,5 и 52,8 г в 100 г воды и также увеличиваются с температурой [24], то хлористый калий и магний, образующиеся при реакции, полностью растворены в воде при любых температурах.

Образующийся в результате химической реакции соляной кислоты с породой раствор, в зависимости от концентрации, может находиться в жидком состоянии при температурах значительно ниже 0 °С [28]. То есть линия *BT* на диаграмме фазового состояния воды (см. рис. 1) для них смещена влево.

Температура кипения растворов выше температуры кипения воды и с ростом концентрации увеличивается [29], линия *TC* (см. рис. 1) смещена вправо. Таким образом, в рассматриваемых условиях растворы данных солей будут находиться в жидком фазовом состоянии.

Вязкость водных растворов зависит от давления, температуры, количества и типа растворенных солей. Вязкость растет с ростом давления и солёности и уменьшением температуры. Наличие растворенного газа незначительно влияет на вязкость водного раствора [30] и может не учитываться в практических расчетах.

Плотность  $\rho$ , кг/м<sup>3</sup>, и динамическая вязкость  $\mu$ , Па·с, водного раствора  $CaCl_2$  и  $MgCl_2$  с массовой долей растворенного компонента  $w$ , кг/кг, при температуре  $t$ , °С, могут быть взяты из справочников [24] либо рассчитаны по корреляционным уравнениям [29]

$$\rho = \rho_b \exp \left[ w \left( a_1 + a_2 10^{-4} t - a_3 10^{-6} t^2 \right) \right],$$

$$\mu = \mu_b \exp \left[ w \left( b_1 + b_2 10^{-2} t - b_3 10^{-7} t^2 \right) \right],$$

где  $\rho_b$  – плотность воды при данной температуре, кг/м<sup>3</sup>;  $\mu_b$  – вязкость воды при данной температуре, Па·с;  $w$  – массовая концентрация соли в воде, доли ед.;  $a_i$  и  $b_i$  – коэффициенты, значения которых приведены в табл. 4.

Таблица 4

Эмпирические коэффициенты для определения плотности и вязкости водных растворов солей

Вещество	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$b_1$	$b_2$	$b_3$
$CaCl_2$	0,8101	10,673	6,224	3,4143	-0,3062	84,004
$MgCl_2$	0,7764	18,216	7,466	5,0164	-0,8807	-96,036
$NaCl$	0,6653	14,146	10,308	2,0544	0,4135	1,047

В случае реакции со смешанным типом карбонатов определение свойств получаемых растворов можно выполнить на основе принципа аддитивности [31]. В случае водных растворов солей  $CaCl_2$  и  $MgCl_2$  расчетные уравнения имеют следующий вид:

$$\rho = \rho_b \exp \left[ w_{CaCl_2} \left( a_{1CaCl_2} + a_{2CaCl_2} 10^{-4} t - a_{3CaCl_2} 10^{-6} t^2 \right) + w_{MgCl_2} \left( a_{1MgCl_2} + a_{2MgCl_2} 10^{-4} t - a_{3MgCl_2} 10^{-6} t^2 \right) \right],$$

$$\mu = \mu_b \exp \left[ w_{CaCl_2} \left( b_{1CaCl_2} + b_{2CaCl_2} 10^{-2} t - b_{3CaCl_2} 10^{-6} t^2 \right) + w_{MgCl_2} \left( b_{1MgCl_2} + b_{2MgCl_2} 10^{-2} t - b_{3MgCl_2} 10^{-6} t^2 \right) \right].$$

Зависимости вязкости и плотности растворов от температуры показаны на рис. 3.

В случае стимуляции безводных нефтяных или газовых скважин влиянием высвобождаемой связанной воды на свойства смеси раствора солей можно пренебречь из-за ее малого объема. Однако в случае стимуляции высокообводненных или нагнетательных скважин влияние пластовой или закачиваемой воды может быть существенным.

Как правило, преобладающей солью, растворенной в пластовой воде, является хлористый натрий ( $NaCl$ ). Концентрация хлористого натрия в пластовой воде может меняться в широком диапазоне. Результаты изучения физических свойств данного раствора в зависимости от содержания соли, давления и температуры приведены в работах [23, 29, 32–35].

В случае наличия в пластовых водах в небольших количествах других типов солей, дополнительно к  $NaCl$ , можно воспользоваться

номограммой, позволяющей рассчитать из имеющихся типов солей и их содержания эквивалентное содержание NaCl. Для учета влияния содержания NaCl на свойства получаемых растворов также можно воспользоваться ранее описанным принципом аддитивности.

В качестве примера зависимостей вязкости и плотности раствора хлористого натрия от давления и температуры приведен расчет по корреляциям, предложенным в [29] при массовой концентрации 18 %, характерной для условий месторождения Бадра (Ирак). Результаты представлены на рис. 3.

Углекислый газ ( $\text{CO}_2$ ) при стандартных условиях представляет собой газ с плотностью  $1,839 \text{ кг/м}^3$  и вязкостью  $0,0147 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ . Фазовое состояние  $\text{CO}_2$  в зависимости от давления и температуры схематично показано на рис. 4.

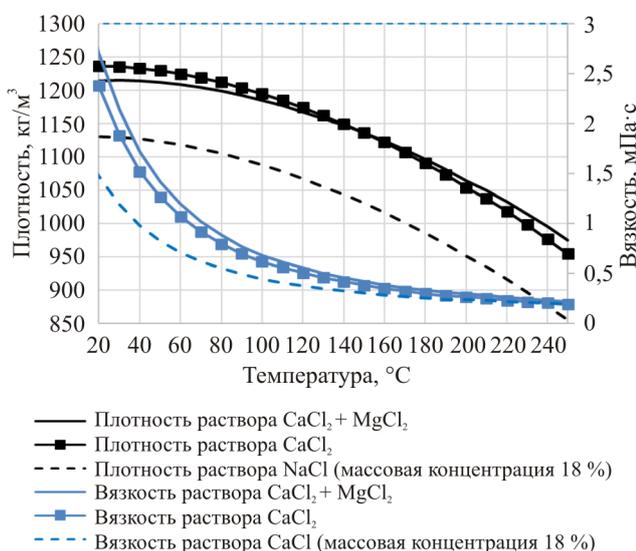


Рис. 3. Зависимость вязкости и плотности от температуры для раствора  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$  и  $\text{NaCl}$

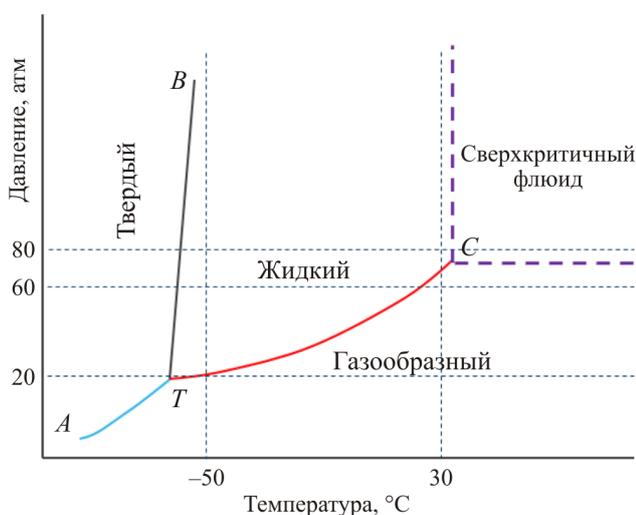


Рис. 4. Диаграмма фазового состояния  $\text{CO}_2$

Углекислый газ имеет критические параметры (точка C):  $T_{\text{кр}} = 31 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $P_{\text{кр}} = 72,9 \text{ атм}$  [19].

Из диаграммы видно, что в большинстве случаев рассматриваемого диапазона давлений и температур образовавшийся в результате реакции  $\text{CO}_2$  в пластовых условиях находится в состоянии сверхкритического флюида и только при давлениях от 3 до 7,3 МПа в газообразном состоянии. Свойства вещества в условиях сверхкритического флюида являются промежуточными между его свойствами в газообразной и жидкой фазе. Сверхкритический флюид обладает высокой плотностью, близкой к жидкости, и низкой вязкостью, близкой к газу.

### Растворимость $\text{CO}_2$

Диоксид углерода является хорошо растворимым газом в воде. Результаты лабораторных замеров растворимости,  $\text{см}^3$ , при  $^\circ\text{C}$  и 1 атм на 1 г воды (что соответствует  $\text{м}^3/\text{т}$ ) приведены в работах [36, 37].

Зависимость растворимости диоксида углерода в воде от давления и температуры получена путем объединения двух исследований (при температурах ниже  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  и выше  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ ), представлена на рис. 5.

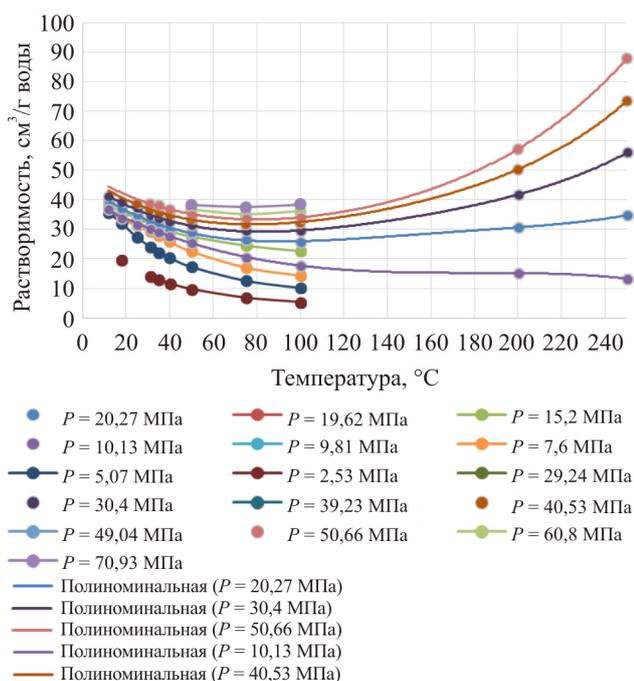
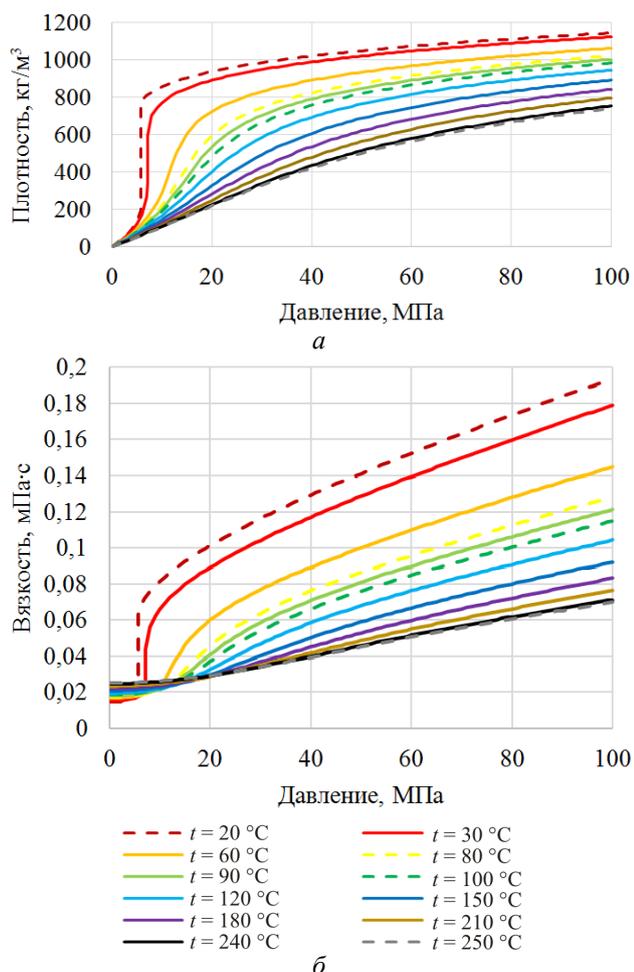
Как видно (см. рис. 5), растворимость растет с ростом давления. При низких давлениях и температурах с ростом температуры последняя уменьшается, однако с их ростом растворимость начинает возрастать. Это объясняется тем, что углекислый газ вступает в химическую реакцию с водой и в результате двуокись углерода присутствует в воде как в ионной форме, так и в растворенном состоянии [38].

При минимальных значениях рассматриваемого диапазона растворимость составит около  $15 \text{ м}^3/\text{т}$ ; при максимальных значениях — около  $160 \text{ м}^3/\text{т}$  (получено экстраполяцией).

Влияние растворенного углекислого газа на свойства воды рассмотрено в работе [38]. На основе выполненных лабораторных экспериментов были сделаны следующие выводы относительно влияния растворенного углекислого газа на свойства воды:

- плотность воды в небольшой степени зависит от концентрации растворенного  $\text{CO}_2$ , ее можно принять не зависящей от концентрации  $\text{CO}_2$ ;
- вязкость воды незначительно возрастает с ростом концентрации растворенного  $\text{CO}_2$ .

Так как объем углекислого газа при реакциях составляет около  $55 \text{ м}^3/\text{т}$  воды, а наличие солей в воде понижает растворимость, то в некоторых случаях часть газа может оставаться в нерастворенном состоянии.

Рис. 5. Зависимость растворимости  $\text{CO}_2$  от давления и температурыРис. 6. Зависимость плотности (а) и вязкости (б)  $\text{CO}_2$  от давления и температуры

### Плотность $\text{CO}_2$

Плотность газа в широком диапазоне давлений и температур может быть оценена согласно формулам, предложенным в работе [39].

Результаты расчетов плотности  $\text{CO}_2$  для рассматриваемого диапазона давлений и температур представлены на рис. 6, а.

Объемный коэффициент, рассчитываемый через плотность, для рассматриваемого интервала давлений и температур находится в диапазоне 0,029 и 0,0025, т.е. выделяющийся объем углекислого газа при реакции 1 м<sup>3</sup> 15%-ной кислоты имеет объем в диапазоне от 1,5 до 0,13 м<sup>3</sup>. С учетом того что от 30 до 100 % газа растворено в воде, то занимаемый оставшимся  $\text{CO}_2$  объем не превысит 1,05 м<sup>3</sup>. Необходимо также учитывать хорошую растворимость  $\text{CO}_2$  в нефти, и поэтому его свободный объем будет еще меньше.

### Вязкость $\text{CO}_2$

Вязкость газов увеличивается с ростом температуры и давления. Для расчета вязкости идеального газа может быть использована формула Сазерленда. Однако эта формула учитывает только влияние температуры на вязкость газа.

Данные по вязкости диоксида углерода в широком диапазоне давлений (до 300 МПа) и температур (до 726 °С) приведены в работе [40].

Для рассматриваемого диапазона давлений и температур зависимость вязкости от давления и температуры показана на рис. 6, б.

Для крайних значений рассматриваемых давлений и температур ( $P_{\min} = 3$  МПа,  $T_{\min} = 30$  °С,  $P_{\max} = 100$  МПа,  $T_{\min} = 250$  °С) вязкость составит соответственно 0,017 и 0,07 мПа·с.

Результатов изучения свойств смесей водного раствора и газов в состоянии сверхкритического флюида в литературе не встречается. Однако можно предположить, что для практических целей можно воспользоваться принципом аддитивности при расчете плотности, а кажущуюся динамическую вязкость смеси принять равной вязкости внешней среды (в нашем случае вязкости раствора солей) [23]. Также можно пренебречь его влиянием на свойства растворов солей из-за малого образующегося объема.

### Азот (N)

Фазовая диаграмма для N приведена в работе [41] (рис. 7).

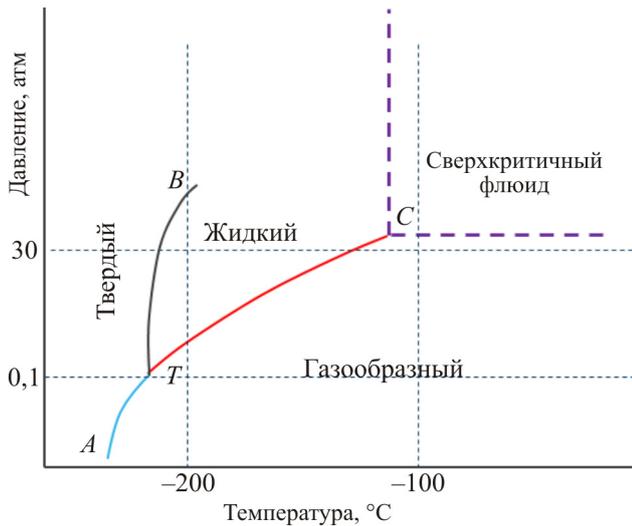


Рис. 7. Диаграмма фазового состояния азота

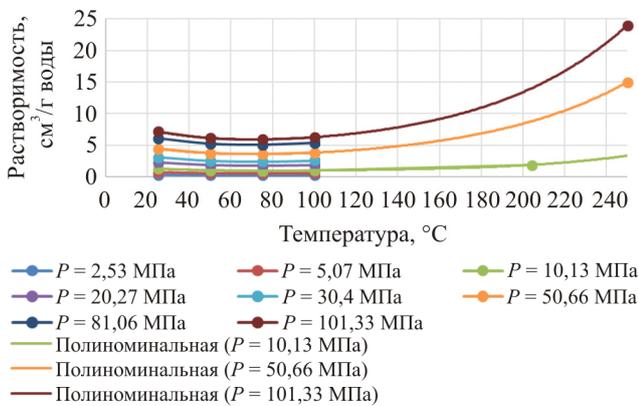


Рис. 8. Зависимость растворимости N от давления и температуры

Азот имеет следующие критические параметры:  $T_{кр} = -146,94 \text{ °C}$  и  $P_{кр} = 33,9 \text{ атм}$  [29]. При нормальных и стандартных условиях представляет собой бесцветный газ плотностью  $1,25 \text{ кг/м}^3$  при нормальных условиях,  $1,16 \text{ кг/м}^3$  при стандартных условиях и вязкостью  $0,01665 \text{ мПа}\cdot\text{с}$  при нормальных условиях,  $0,01766 \text{ мПа}\cdot\text{с}$  при стандартных условиях [42].

Из рис. 7 видно, что в большинстве случаев рассматриваемого диапазона давлений и температур используемый при СКО азот будет находиться в состоянии сверхкритического флюида и только при давлениях ниже  $33,9 \text{ атм}$  в состоянии газа.

**Растворимость азота** в воде значительно ниже, чем для углекислого газа. Результаты лабораторных измерений представлены в работах [36, 37, 43, 44]. Построение графиков выполнено на основе объединения разных исследований, результаты отображены на рис. 8.

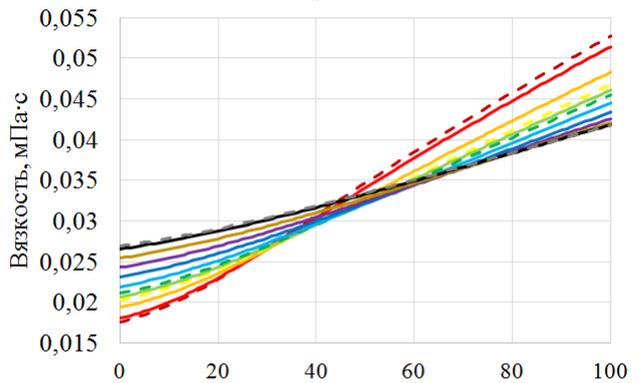
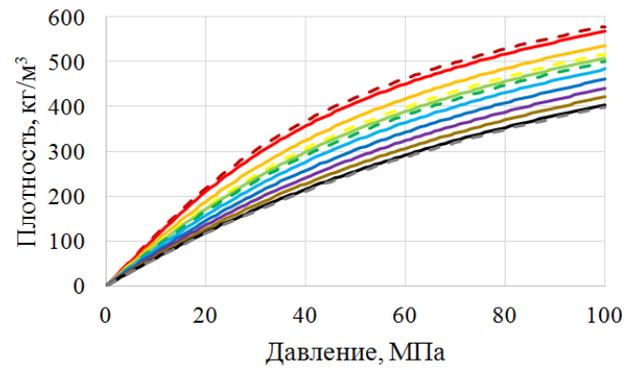


Рис. 9. Зависимость плотности (а) и вязкости (б) азота от давления и температуры

Как видно из графика, растворимость азота при максимальных рассматриваемых давлениях и температурах не превышает  $24 \text{ м}^3/\text{т}$ , а при минимальных  $0,5 \text{ м}^3/\text{т}$ .

### Плотность и вязкость $N_2$

Плотность и вязкость газа для рассматриваемых давлений и температур оценены согласно формулам, предложенным в работах [45, 46].

Расчетные значения плотности и вязкости азота для рассматриваемого диапазона давлений и температур представлены на рис. 9, а, б.

Плотность азота для крайних рассматриваемых значений составляет соответственно  $1,16$  и  $399 \text{ кг/м}^3$ , вязкость –  $0,01766$  и  $0,042 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ .

### Влияние используемых добавок на свойства кислотных растворов и время реакции с породой

В настоящее время, как правило, при СКО выбираются кислотные композиции сложного

состава, которые включают дополнительные добавки, целью их использования является как предотвращение или снижение негативного влияния соляной кислоты на оборудование скважины и ПЗП пласта (ингибиторы коррозии, деэмульгаторы, реагенты, предотвращающие набухание глин и др.), так и улучшение эффективности процесса воздействия (реагенты, понижающие трение, потокоотклонители, замедлители реакции и т.п.).

Некоторые из используемых добавок при определенных концентрациях могут существенно изменять свойства закачиваемых флюидов и продуктов их реакции с породой как постоянно, так и на определенный промежуток времени. Поэтому важно оценить степень влияния данных добавок на физические свойства используемых растворов и продуктов реакции в диапазоне ожидаемых при СКО давлений и температур.

Из-за большого выбора добавок и широкого диапазона возможных давлений и температур наиболее надежный источник информации – лабораторные и промысловые эксперименты в условиях, максимально приближенных к ожидаемым при СКО. В научной литературе встречается значительное количество работ, посвященных изучению влияния различных добавок на эффективность кислотного воздействия [47–51].

Для первичных обработок скважин месторождения Бадра были испытаны и использованы следующие составы:

– кислотный раствор: 15 % HCl + 1 % стабилизатора железа + 2,5 % ингибитора коррозии + 2 % деэмульгатора + 0,5 % стабилизатора глин;

– раствор с потокоотклоняющим агентом химического типа: 15 % HCl + 1 % стабилизатора железа + 2,5 % ингибитора коррозии + 2 % деэмульгатора + 0,5 % стабилизатора глин + 4,5 % потокоотклонителя (ZPWD-10).

Использование соляной кислоты как основного агента воздействия обусловлено тем, что продуктивный пласт представлен известняком кавернозно-порового типа с содержанием кальцита 85–95 %.

Лабораторные опыты показали, что влияние стабилизатора железа, ингибитора коррозии, деэмульгатора и стабилизатора глин на физические свойства растворов незначительное. Основное воздействие оказывает наличие потокоотклонителя, повышающего вязкость кислотного раствора в исходном состоянии, а также при реакции с породой.

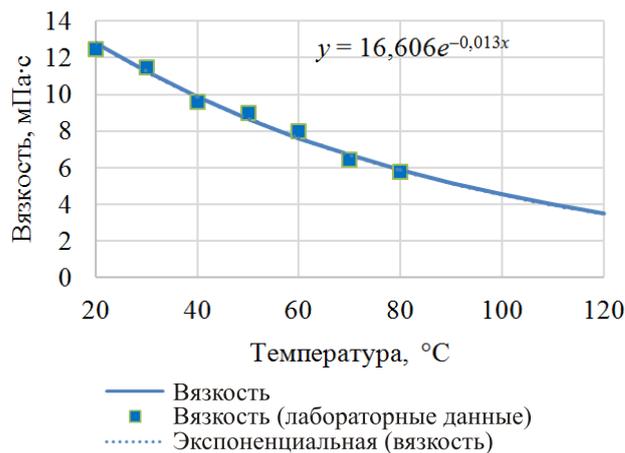


Рис. 10. Зависимость изменения вязкости от температуры для кислотного раствора с потокоотклонителем

В исходном состоянии потокоотклонитель ZPWD-10 представляет собой бледно-желтую высоковязкую жидкость плотностью  $1050 \text{ кг/м}^3$ , поставляемую в бочках по 200 л.

С целью определения влияния потокоотклонителя на свойства кислотного раствора были проведены следующие три лабораторных эксперимента:

1. Определение свойств раствора в зависимости от температуры.

Данный тест выполнен с целью оценки изменения вязкости в процессе закачки.

Методика эксперимента: приготовленный раствор (300 мл) нагревался до нужной температуры, и проводился замер его вязкости. Температура изменялась от 20 до 80 °C с шагом 20 °C.

Результаты теста приведены на рис. 10.

Оценка плотности кислотного раствора с потокоотклонителем показала значения, близкие к параметрам 15%-ного раствора соляной кислоты.

2. Определение свойств раствора в процессе реакции с породой.

Целью теста является определение вязкости кислотного раствора с потокоотклонителем в процессе его реакции с породой.

Методика эксперимента: приготовленный раствор (500 мл) нагревался до температуры 80 °C на водяной бане. Затем порциями по 10 добавлялся карбонат кальция и после реакции производился замер вязкости и концентрации кислоты. В дальнейшем был выполнен пересчет на температуру 120 °C. Результаты эксперимента представлены на рис. 11.

Как видно из рис. 11, до нейтрализации порядка 30 % кислотного состава (концентрация кислоты 10–11 %) вязкость кислотного состава

практически не меняется. При дальнейшей реакции вязкость раствора резко возрастает и достигает максимума при нейтрализации 45 % (концентрация кислоты 8,2 %) кислотного состава. В процессе последующей реакции вязкость раствора снижается и стремится к вязкости воды. Таким образом, на фронте движения кислотного состава с потокоотклонителем образуется «узкое кольцо» повышенной вязкости, позволяющее отклонять последующие порции кислоты от образовавшихся каналов.

3. Определение времени нейтрализации 15%-ного кислотного раствора с потокоотклонителем.

Целью теста является определение времени реакции кислоты с потокоотклонителем и без него при избытке карбоната кальция.

Методика эксперимента: приготовленный раствор 15%-ного кислотного состава без потокоотклонителя и с ним и порция  $\text{CaCO}_3$  нагревались до определенной температуры на водяной бане. Раствор добавлялся в карбонат кальция. Окончание реакции оценивалось визуально по прекращению выделения углекислого газа. Время реакции определялось секундомером. Опыты проводились при атмосферном давлении и температурах 20, 50 и 80 °С с постоянным перемешиванием (постоянная подача к породе новых порций кислоты – имитация закачки кислоты под давлением) и без него (имитация кислотной ванны). Результаты эксперимента приведены на рис. 12, а, б.

Результаты экспериментов показывают, что добавление потокоотклонителя в раствор приводит к замедлению скорости реакции с карбонатом кальция.

Постоянное поступление свежих порций кислотных растворов к поверхности реакции приводит к значительному росту скорости реакции растворов как с потокоотклонителем, так и без него.

Рост температуры и площади поверхности, на которой происходит взаимодействие, значительно увеличивает скорость реакции.

Время реакции при температуре выше 80 °С (характерно для условий месторождения Бадра) и постоянной подаче свежих порций кислотных составов на поверхность реакции (эффект перемешивания) не превышает 1 мин для раствора с потокоотклонителем и 30 с для раствора без потокоотклонителя, т.е. реакция на поверхности минерала происходит практически мгновенно. Оценка влияния давления на время реакции для условий месторождения Бадра не проводилось.

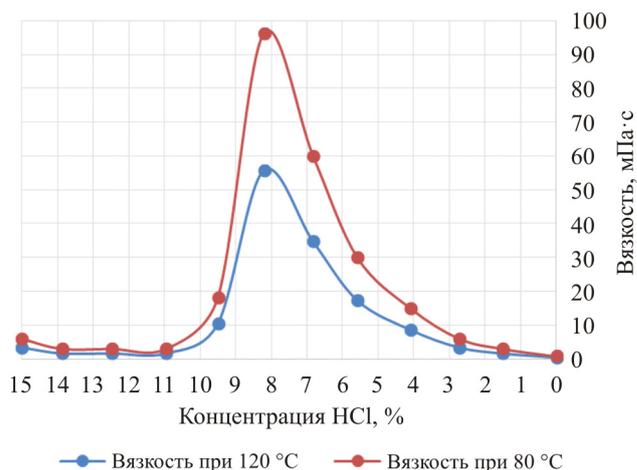


Рис. 11. Зависимость изменения вязкости от концентрации HCl в процессе нейтрализации кислотного раствора с потокоотклонителем при 120 и 80 °C

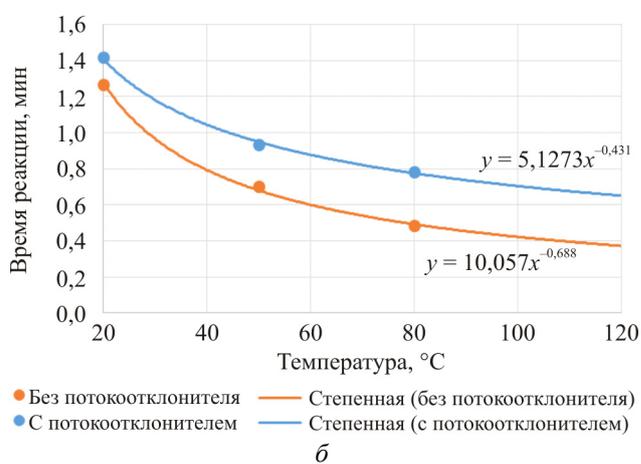
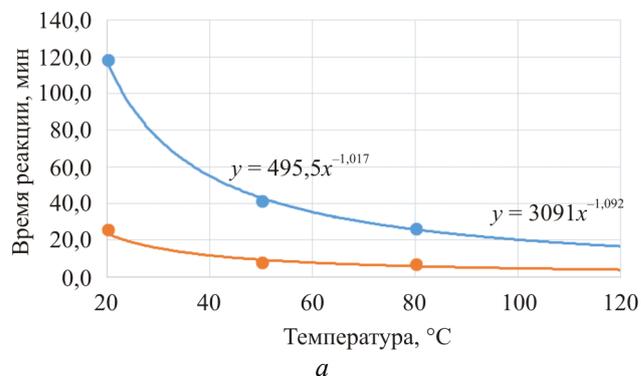


Рис. 12. Результаты эксперимента по оценке времени реакции кислотных растворов без перемешивания (а) и при постоянном перемешивании (б)

Таким образом, общая скорость реакции для условий СКО (закачка под давлением) на месторождении Бадра ( $T = 80\text{--}120$  °C,  $P = 35\text{--}51$  МПа) зависит от скорости доставки кислоты на поверхность как более медленного процесса, а скорость реакции на поверхности минерала может быть проигнорирована (принята мгновенно).

ной) [5] как для кислотного раствора без потокоотклонителя, так и с ним.

### Заключение

В результате проведенного анализа установлено, что в диапазоне давлений и температур, возникающих в процессе выполнения СКО:

- образующиеся при реакции 15%-ной HCl с карбонатами соли  $MgCl_2$  и  $CaCl_2$  находятся в растворенном состоянии;

- основное влияние на плотность и вязкость данных растворов оказывает изменение температуры. Влиянием изменения давления и объема растворенного газа на данные параметры для практических расчетов можно пренебречь;

- углекислый газ обладает высокой растворимостью в воде и нефти. В случае, если объем  $CO_2$  полностью не растворен в воде или нефти, в рассматриваемом диапазоне он будет находиться в состоянии сверхкритического флюида, свойства которого зависят как от давления, так и от температуры;

- применение добавок к кислотным растворам может оказывать существенное влияние на их свойства;

- используемая в процессе СКО скважин на месторождении Бадра в качестве потокоотклонителя добавка ZPWD-10 значительно увеличивает вязкость кислотного раствора, что позволяет кратковременно создавать «узкую полосу» высоковязкой жидкости на фронте движения кислоты, тем самым отклоняя потоки в необработанные участки пласта.

Приведенные в работе зависимости использованы при проектировании СКО скважин на месторождении Бадра.

### Библиографический список

1. Глущенко В.Н., Силин М.А. Нефтепромысловая химия: в 5 т. Т. 4. Кислотная обработка скважин. – М.: Интерконтакт Наука, 2010. – 703 с.

2. Сургучев М.Л., Колганов В.И., Гавура А.В. Извлечение нефти из карбонатных коллекторов. – М.: Недра, 1987. – 230 с.

3. Давыдов А.В., Черницкий А.В. Разработка месторождений с карбонатными коллекторами: Текущее состояние, проблемы, перспективы // Нефтяное хозяйство. – 1993. – № 3. – С. 18–21.

4. Кингстон В.М., Моррис М.В. Химическая обработка скважин. – Баку-М: ОНТИ НКТП-ФЗОНТИ, 1938. – 80 с.

5. Economides M.J., Nolte K.G. Reservoir stimulation. – New York: JohnWiley& Sons, LTD, 2000. – 815 p.

6. Бочков И.В. Обработка нефтяных скважин на Верхне-Чусовском нефтепромысле имени Сталина // АНХ. – 1938. – № 2. – С. 25–31.

7. Максимов М.И. Обработка скважин соляной кислотой. – М.-Л.: Гостоптехиздат, 1945. – 163 с.

8. Газизов А.А. Увеличение нефтеотдачи неоднородных пластов на поздней стадии разработки. – М.: Недра-Бизнесцентр, 2002. – 639 с.

9. Сучков Б.М. Добыча нефти из карбонатных коллекторов. – Ижевск: НИЦ РХД, 2005. – 688 с.

10. Муслимов Р.Х. Современные методы повышения нефтеизвлечения: проектирование, оптимизация и оценка эффективности: учеб. пособие. – Казань: ФЭН АН РТ, 2005. – 688 с.

11. Смирнов А.С. Математическое моделирование процесса закачки кислоты в карбонатный пласт с учетом формирования «червоточин»: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Тюмень: ТГУ, 2011. – 26 с.

12. Вольнов И.А. Моделирование кислотного воздействия на карбонатные нефтесодержащие пласты: дис. ... канд. техн. наук. – М., 2009. – 124 с.

13. Жучков С.Ю. Моделирование кислотного воздействия на призабойную зону горизонтальной скважины: диссертация ... канд. техн. наук. – М., 2013. – 100 с.

14. Шарифуллин А.Р. Математическое моделирование кислотных обработок скважин в слоисто-неоднородных карбонатных коллекторах: дис. ... канд. техн. наук. – Уфа, 2010. – 139 с.

15. Каневская Р.Д., Новиков А.В. Методы моделирования червоточин при солянокислотном воздействии на карбонатные пласты // Нефтепромысловое дело. – 2018. – № 3. – С. 19–28.

16. Fredd C.N. Validation of carbonate matrix stimulation models [Электронный ресурс] // International Symposium on Formation Damage Control held in Lafayette. – Louisiana, 2000. SPE 58713. – URL: [www.onepetro.org](http://www.onepetro.org). (дата обращения: 12.09.2019).

17. Киркинская В.Н., Смехов Е.М. Карбонатные породы-коллекторы нефти и газа. – Л.: Недра, 1981. – 255 с.

18. Schechter R.S. Oil well stimulation. – Prentice Hall, New Jersey, 1992. – 602 p.

19. Никольский Б.П., Григоров О.Н., Позин М.Е. Справочник химика. – М.: Химия, 1966.

20. Михеев М.А., Михеева И.М. Основы теплопередачи. – М.: Энергия, 1977. – 344 с.

21. Кричлоу Г.Б. Современная разработка нефтяных месторождений – проблемы моделирования. – М.: Недра, 1979. – 303 с.
22. Азиз Х., Сеттари Э. Математическое моделирование пластовых систем. – М.: Недра, 1982. – 407 с.
23. Мищенко И.Т., Сахаров В.А. Сборник задач по технологии и технике нефтедобычи. – М.: Недра, 1984. – 272 с.
24. Перри Д.Г. Справочник инженера-химика. – Л.: Химия, 1969.
25. Nishikata E., Ishii T., Ohta T. Viscosities of aqueous hydrochloric acid solutions, and densities and viscosities of aqueous hydroiodic acid solutions // *J. Chem. Eng. Data.* – 1981. – 26. – P. 254–256.
26. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. – Л.: Химия, 1978. – 281 с.
27. Справочник химика-аналитика / А.И. Лазарев, И.П. Харламов, П.Я. Яковлев, Е.Ф. Яковлева. – М.: Металлургия, 1976. – 184 с.
28. Комаров Н.С. Справочник холодильщика. – М.: Машгиз, 1962. – 419 с.
29. Бобылёв В.Н. Физические свойства наиболее известных химических веществ. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2003. – 24 с.
30. Collins A.G. Properties of produced waters (1987 PEH Chapter 24) [Электронный ресурс] // SPE. – 1987. – SPE-1987-24-PEH. – URL: [www.onepetro.org](http://www.onepetro.org). (дата обращения: 12.09.2019).
31. Грошева Л.П. Расчетное определение некоторых свойств солей: учеб. пособие. – Н. Новгород: Новгородский государственный университет, 2006. – 21 с.
32. Tarek A. Reservoir engineering handbook. – Gulf Professional Publishing, 2010. – 866 p.
33. Matthews C., Russell D. Pressure buildup and flow tests in wells. – New York, 1967. – 167 p.
34. Meehan D. A Correlation for water compressibility // *Petroleum Engineer.* – 1980. – November. – P. 125–126.
35. Brill J., Beggs H. Two-phase flow in pipes. – Tulsa: The University of Tulsa, 1978. 638 p.
36. Намиот А.Ю. Растворимость газов в воде под давлением. – М.: Гостоптехиздат, 1963. – 148 с.
37. Намиот А.Ю. Растворимость газов в воде: справ. пособие. – М.: Недра, 1991. – 167 с.
38. Балинт В., Бан А., Долешал Ш. Применение углекислого газа в добыче нефти. – М.: Недра, 1977. – 240 с.
39. Span R., Wagner W. A new equation of state for carbon dioxide covering the fluid region from the triple-point temperature to 1100 K at pressures up to 800 MPa // *J. Chem. Eng. Data.* – 1996. – 25. – P. 1509–1596.
40. Wakeham W.A. The viscosity of carbon dioxide // *Journal of Physical and Chemical Reference Data.* – 1998. – Vol 27, № 1. – P. 31–44.
41. Fracz W., Janowski G., Ryzinska G. Selected aspects of manufacturing and strength evaluation of porous composites based on numerical simulations // *Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej* 295, *Mechanika* 89, *RUTMech.* – 2017. – Т. XXXIV, z. 89 (1/17). – S. 31–43.
42. Таблицы физических величин: справ. / под ред. акад. И.К. Кикоина. – М.: Атомиздат, 1976. – 1008 с.
43. Gilesie P.C., Wilson G.M. Vapor – liquid equilibrium data on water-substitute gas components, Research Report 41. – Gas Processors Association, 1980.
44. Japas M.L., Frank E.U. High pressure phase equilibria and PVT – data of the water – nitrogen system to 673K and 250 MPa // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* – 1985. – В. 89. – P. 793–800.
45. A Reference equation of state for the thermodynamic properties of nitrogen for temperatures from 63.151 to 1000 K and pressures to 2200 MPa / R. Span, E.W. Lemmon, R.T. Jacobsen, W. Wagner, A. Yokozeki // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* – 2000. – 29 (6). – P. 1361–1433.
46. Jacobsen R.T., Stewart R.B., Jahangiri M. Thermodynamic properties of nitrogen from the freezing line to 2000 K at pressures to 1000 MPa // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* – 1986. – 15(2). – P. 735–909.
47. Лабораторные испытания кислотогенерирующего состава ДЕЕРА / Г.П. Хижняк, А.М. Амиров, Е.А. Гладких [и др.] // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Геология. Нефтегазовое и горное дело. – 2015. – № 14. – С. 18–31.
48. Анализ проведения геолого-технических мероприятий по увеличению продуктивности добывающих скважин на нефтяных месторождениях Пермского края / П.Ю. Илюшин, Р.М. Рахимзянов, Д.Ю. Соловьев, И.Ю. Колычев // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Геология. Нефтегазовое и горное дело. – 2015. – № 15. – С. 81–89.
49. Глущенко В.Н., Пташко О.А. Фильтрационные исследования новых кислотных составов для обработки карбонатных коллекторов // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Геология. Нефтегазовое и горное дело. – 2014. – № 11. – С. 46–56.
50. Результаты обработок составом ДН-9010 призабойных зон пластов Бш нефтяных место-

рождений района ВКМК / В.В. Поплыгин, И.С. Давыдова, И.В. Кузнецов, С.В. Галкин // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Геология. Нефтегазовое и горное дело. – 2010. – № 5. – С. 70–74.

51. Эффективность кислотных обработок скважин, эксплуатирующих башкирские отложения на месторождениях Пермского края / Е. Павловская, В.В. Поплыгин, Д.Ю. Иванов, И.Ю. Елисеев // Нефтяное хозяйство. – 2015. – № 3. – С. 28–31.

### References

1. Glushchenko V.N., Silin M.A. *Neftepromyslovaia khimiia*. Vol. 4. Kislotaia obrabotka skvazhin [Oilfield chemistry. Vol. 4. Wells acid treatment]. Moscow, Interkontakt nauka, 2010, 703 p.

2. Surguchev M.L., Kolganov V.I., Gavura A.V. *Izvlечение нефти из карбонатных коллекторов* [Oil recovery from carbonate reservoirs]. Moscow, Nedra, 1987, 230 p.

3. Davydov A.B., Chernitskii A.B. *Razrabotka mestorozhdenii s karbonatnymi kolektorami: tekushchee sostoianie, problemy, perspektivy* [Development of deposits with carbonate reservoirs: current status, problems and prospects]. *Oil industry*, 1993, no. 3, pp. 18-21.

4. Kingston V.M., Morris M.V. *Khimicheskaia obrabotka skvazhin* [Chemical treatment of wells]. BAKU-M: OMTI MRTP-FzONTI, 1938, 80 p.

5. Economides M.J., Nolte K.G. *Reservoir stimulation*. New York, John Willey & Sons, LTD, 2000, 815 p.

6. Bochkov I.V. *Obrabotka neftianykh skvazhin na verkhne-chusovskom neftepromysle imeni Stalina* [Treatment of oil wells in the Upper Chusovoy oilfield named after Stalin]. *ANKh*, 1938, no. 2, pp. 25-31.

7. Maksimov M.I. *Obrabotka skvazhin soliano-kislotoi* [Treatment of wells with hydrochloric acid]. Moscow-Leningrad: Gostoptekhizdat, 1945, 163 p.

8. Gazizov A.A. *Uvelichenie nefteotdachi neodnorodnykh plastov na pozdnei stadii razrabotki* [Increased oil recovery in heterogeneous formations at a late stage of development]. Moscow, Nedra-Biznessentr, 2002, 639 p.

9. Suchkov B.M. *Dobycha нефти из карбонатных коллекторов* [Oil production from carbonate reservoirs]. Izhevsk, NITs RKhD, 2005, 688 p.

10. Muslimov R.Kh. *Sovremennye metody povysheniia nefteizvlachenii: proektirovanie, optimizatsiia i otsenka effektivnosti* [Modern

methods of increasing oil recovery: design, optimization and performance evaluation]. Kazan, FEN AN RT, 2005, 688 p.

11. Smirnov A.S. *Matematicheskoe modelirovanie protsessa zakachki kisloty v karbonatnyi plast s uchetom formirovaniia "chervotochin"* [Mathematical modeling of the acid injection process into the carbonate formation, taking into account the formation of "wormholes"]. Abstract of Ph. D. thesis. Tiumen, TGU, 2011, 26 p.

12. Volnov I.A. *Modelirovanie kislotozvozdviia na karbonatnye neftesoderzhashchie plasty* [Modeling the acid treatment on carbonate oil-bearing formations]. Abstract of Ph. D. thesis. Moscow, 2009, 124 p.

13. Zhuchkov S.Iu. *Modelirovanie kislotozvozdviia na prizaboinuiu zonu gorizontnoi skvazhiny* [Modeling the acid treatment on the bottomhole zone of a horizontal well]. Ph. D. thesis. Moscow, 2013. 100 p.

14. Sharifullin A.R. *Matematicheskoe modelirovanie kislotozvozdviia obrabotok skvazhin v sloisto-neodorodnykh karbonatnykh kolektorakh* [Mathematical modeling acid treatments of wells in layered heterogeneous carbonate reservoirs]. Ph. D. thesis. Ufa, 2010, 139 p.

15. Kanevskaia R.D., Novikov A.V. *Metody modelirovaniia chervotochin pri soliano-kislotnom vozdeistvii na karbonatnye plasty* [Methods of wormholes simulation under hydrochloric acid impact on carbonate formations]. *Oilfield engineering*, 2018, no. 3, pp. 19-28. DOI: 10.30713/0207-2351-2018-3-19-28

16. Fredd C.N. *Validation of carbonate matrix stimulation models*. *International Symposium on Formation Damage Control held in Lafayette*. Louisiana, 2000, SPE 58713, available at: [www.onepetro.org](http://www.onepetro.org) (accessed 12 September 2019). DOI: 10.2118/58713-MS

17. Kirkinskaia V.N., Smekhov E.M. *Karbonatnye porody-kollektory нефти i gaza* [Carbonate oil and gas reservoir rocks]. Leningrad, Nedra, 1981, 255 p.

18. Schechter R.S. *Oil well stimulation*. Prentice Hall, New Jersey, 1992, 602 p.

19. Nikolskii B.P., Grigorov O.N., Pozin M.E. *Spravochnik khimika* [Chemist's handbook]. Moscow, Khimiia, 1966.

20. Mikheev M.A., Mikheeva I.M. *Osnovy teploperedachi* [Heat transfer basics]. Moscow, Energija, 1977, 344 p.

21. Krichlou G.B. *Sovremennaia razrabotka neftianykh mestorozhdenii – problemy modelirovaniia* [Modern oilfield development – modeling issues]. Moscow, Nedra, 1979, 303 p.

22. Aziz Kh., Settari E. Matematicheskoe modelirovanie plastovykh sistem [Mathematical modeling of reservoir systems]. Moscow, Nedra, 1982, 407 p.
23. Mishchenko I.T., Sakharov V.A. Sbornik zadach po tekhnologii i tekhnike nefte dobychi [Collection of tasks on technology and technology of oil production]. Moscow, Nedra, 1984, 272 p.
24. Perri D.G. Spravochnik inzhenera-khimika [Chemical engineer's handbook]. Leningrad, Khimiia, 1969.
25. Nishikata E., Ishii T., Ohta T. Viscosities of aqueous hydrochloric acid solutions, and densities and viscosities of aqueous hydroiodic acid solutions. *J. Chem. Eng. Data*, 1981, 26, pp. 254-256. DOI: 10.1021/je00025a008
26. Rabinovich V.A., Khavin Z.Ia. Kratkii khimicheskii spravochnik [Brief chemical handbook]. Leningrad, Khimiia, 1978, 281 p.
27. Lazarev A.I., Kharlamov I.P., Iakovlev P.Ia., Iakovleva E.F. Spravochnik khimika-analitika [Chemist-analyst's handbook]. Moscow, Nedra, 1976, 184 p.
28. Komarov N.S. Spravochnik kholodilshchika [Refrigerationist's handbook]. Moscow, Mashgiz, 1962, 419 p.
29. Bobilev V.N. Fizicheskie svoystva naibolee izvestnykh khimicheskikh veshchestv [Physical properties of the best known chemicals]. Moscow, RKhTU im. D.I. Mendeleeva, 2003, 24 p.
30. Collins A.G. Properties of produced waters (1987 PEH Chapter 24). *SPE*, 1987, SPE-1987-24-PEH, available at: [www.onepetro.org](http://www.onepetro.org) (accessed 12 September 2019).
31. Grosheva L.P. Raschetnoe opredelenie nekotorykh svoystv soli [Calculation of some properties of salts]. Novgorod, Novgorodskii gosudarstvennyi universitet, 2006, 21 p.
32. Tarek A. Reservoir engineering handbook. Gulf Professional Publishing, 2010, 866 p.
33. Matthews C., Russell D. Pressure buildup and flow tests in wells. *SPE New York*, 1967, 167 p.
34. Meehan D. A Correlation for water compressibility. *Petroleum Engineer*, 1980, November, pp. 125-126.
35. Brill J., Beggs H. Two-phase flow in pipes. Tulsa, The University of Tulsa, 1978. 638 p.
36. Namiot A.Iu. Rastvorimost gazov v vode pod davleniem [The solubility of gases in water under pressure]. Moscow, Gostoptekhizdat, 1963, 148 p.
37. Namiot A.Iu. Rastvorimost gazov v vode [The solubility of gases in water]. Moscow, Nedra, 1991, 167 p.
38. Balint V., Ban A., Doleshal Sh. primeneniye uglekislogo gaza v dobyche nefiti [Application of carbon dioxide in oil production]. Moscow, Nedra, 1977, 240 p.
39. Span R., Wagner W. A new equation of state for carbon dioxide covering the fluid region from the triple-point temperature to 1100 K at pressures up to 800 MPa. *J. Chem. Eng. Data*, 1996, 25, pp. 1509-1596. DOI: 10.1063/1.555991
40. Wakeham W.A. The viscosity of carbon dioxide. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1998, vol 27, no. 1, pp. 31-44.
41. Fracz W., Janowski G., Ryzinska G. Selected aspects of manufacturing and strength evaluation of porous composites based on numerical simulations. *Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej 295, Mechanika 89, RUTMech*, 2017, vol. XXXIV, z. 89 (1/17), s. 31-43.
42. Tablitsy fizicheskikh velichin [Tables of physical quantities]. Ed. I.k. Kikoina. Moscow, Atomizdat, 1976, 1008 p.
43. Gilesie P.C., Wilson G.M. Vapor-liquid equilibrium data on water-substitute gas components, Research Report 41. Gas Processors Association, 1980, 68 p.
44. Japas M.L., Frank E.U. High pressure phase equilibria and PVT – data of the water – nitrogen system to 673K and 250 MPa. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1985, B.89, s. 793-800. DOI: 10.1002/bbpc.19850890714
45. Span R., Lemmon E.W., Jacobsen R.T., Wagner W., Yokozeki A. A reference equation of state for the thermodynamic properties of nitrogen for temperatures from 63.151 to 1000 K and pressures to 2200 MPa. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 2000, 29, 6, pp.1361-1433. DOI: 10.1063/1.1349047
46. Jacobsen R.T., Stewart R.B., Jahangiri M. Thermodynamic properties of nitrogen from the freezing line to 2000 K at pressures to 1000 MPa. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1986, 15(2), pp. 735-909. DOI: 10.1063/1.555754
47. Khizhniak G.P., Amirov A.M., Gladkikh E.A., Kozlov A.A., Kolesov V.A., Zakharian A.G., Pestrikov A.V., Chikin A.E., Komin M.A., Harris R. Laboratory tests of DEEPA acid-generating compound. *Perm Journal of Petroleum and Mining Engineering*, 2015, no. 14, pp. 18-31. DOI: 10.15593/2224-9923/2015.14.3
48. Iliushin P.Iu., Rakhimzianov R.M., Solov'ev D.Iu., Kolychev I.Iu. Analysis of well intervention aimed at oil production enhancement in the Perm krai's fields. *Perm Journal of Petroleum*

*and Mining Engineering*, 2015, no. 15, pp. 81-89.  
DOI: 10.15593/2224-9923/2015.15.9

49. Glushchenko V.N., Ptashko O.A. Filtration research of novel acidic compounds for treatment of carbonate reservoirs. *Perm Journal of Petroleum and Mining Engineering*, 2014, no. 11, pp. 46-56.  
DOI: 10.15593/2224-9923/2014.11.5

50. Poplygin V.V., Davydova I.S., Kuznetsov I.V., Galkin S.V. Composition DN-9010 Treatments results on bottomhole zones of the layer BSH

oilfields of VKMKS area. *Perm Journal of Petroleum and Mining Engineering*, 2010, no. 5, pp. 70-74.

51. Pavlovskaya E., Poplygin V.V., Ivanov D.Iu., Eliseev I.Iu. Effektivnost kislotnykh obrabotok skvazhin, ekspluatiruiushchikh bashkirskie otlozheniia na mestorozhdeniakh permskogo kraia [Effectiveness of acidizing in Bashkir deposits of Perm Region]. *Oil industry*, 2015, no. 3, pp. 28-31.

Просьба сослаться на эту статью в русскоязычных источниках следующим образом:

Хузин Р.А., Ющенко Т.С., Хижняк Г.П. Изменение свойств флюидов и продуктов химических реакций при солянокислотных обработках карбонатных коллекторов // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Геология. Нефтегазовое и горное дело. – 2019. – Т.19, №3. – С.275–289.  
DOI: 10.15593/2224-9923/2019.3.7

Please cite this article in English as:

Khuzin R.A., Yushchenko T.S., Khizhniak G.P. Fluid properties and products of chemical reactions changes in acid stimulation of carbonate reservoirs. *Perm Journal of Petroleum and Mining Engineering*, 2019, vol.19, no.3, pp.275-289.  
DOI: 10.15593/2224-9923/2019.3.7