

УДК 622.276.76:622.766.2

А.В. Шишкин<sup>1</sup>, e-mail: anton.shishkin@uralchem.com<sup>1</sup> АО «ОХК «УРАЛХИМ» (Москва, Россия).

## Отечественные решения для глушения скважин с аномально высокими пластовыми давлениями

Статья посвящена тяжелым жидкостям глушения, а именно – рассолам без твердой фазы, которые применяются при ремонте и глушении нефтегазовых скважин с аномально высокими пластовыми давлениями (АВПД). Затронуты проблемы, возникающие при работе с тяжелыми жидкостями глушения на солевой основе: дороговизна, коррозионная активность, термостабильность. Обозначены базовые компоненты для приготовления рассолов плотностью 1350–1800 кг/м<sup>3</sup>, в частности, рассмотрены основные плюсы и минусы каждого из реагентов. В статье описывается зарубежный опыт применения бромидов и формиатов в качестве компонентов жидкостей глушения, а также практика российских сервисных и нефтегазодобывающих компаний, решивших проблему дефицита бромидов, формиатов отечественного производства.

Рассказывается о применении нитрата кальция для приготовления тяжелых жидкостей глушения, используемых при проведении ремонтных работ на скважинах с аномально высокими давлениями. В статье также представлены технические характеристики рассола на основе нитрата кальция и хлорида кальция и данные по плотности, вязкости, температурам кристаллизации в зависимости от соотношения реагентов  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{CaCl}_2$  в растворе.

Рассматриваются свойства безводного нитрата кальция производства Кирово-Чепецкого химического комбината и области его применения в нефтяной отрасли.

Показано одно из основных преимуществ продукта – низкое содержание нитрата аммония, что приводит к снижению коррозионной агрессивности растворов нитрата кальция и выгодно отличает его от аналогов.

Приведен сравнительный анализ коррозионной активности раствора нитрата кальция производства АО «ОХК «УРАЛХИМ» и двухводного раствора нитрата кальция иностранного производства.

**Ключевые слова:** жидкости глушения, тяжелые жидкости глушения без твердой фазы, скважины с аномально высокими пластовыми давлениями, нитрат кальция.

.....

A.V. Shishkin<sup>1</sup>, e-mail: anton.shishkin@uralchem.com<sup>1</sup> URALCHEM United Chemical Company OJSC (Moscow, Russia).

## Domestic solutions for killing wells with abnormally high reservoir pressures

The article is dedicated to completion and workover fluids, namely brines without solid phase, which are used in oil and gas wells with abnormally high reservoir pressures. The author describes problems that arise with heavy brines: high cost, corrosiveness, thermal stability. The paper presents the basic components for preparation of brines with densities of 1350-1800 kg/m<sup>3</sup>, in particular, the basic pros and cons of each of the reagents. The article describes experience of bromides and formates application as components of completion and workover fluids and it is shown how Russian oil and gas service companies solved the problem of bromides and formates deficit.

The paper considers the application of calcium nitrate for preparation of heavy weight brines that are used for work-over purposes in conditions of abnormally reservoir pressure. The article describes the technical characteristics of clear brine based on calcium nitrate and calcium chloride. The paper presents the data on density, viscosity, and crystallization temperatures depending on the ratio of  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{CaCl}_2$  in solution. The author discusses the properties of anhydrous calcium nitrate produced by Kirovo-Chepetskiy chemical plant and spheres of its practical application in oil and gas industry. He also shows one of the main product advantages – low content of ammonium nitrate that results in the reduction of corrosion activity and sets it apart of other analogs. The author provides lab comparison of corrosion activity of calcium nitrate solution produced by URALCHEM OJSC and foreign calcium nitrate solution with higher content of ammonium nitrate.

**Keywords:** heavy weight brine, solids-free heavy weight brines, wells with abnormally high formation pressure, calcium nitrate.

На современном этапе развития нефтедобывающего комплекса России одна из основных задач – это поддержание достигнутого уровня добычи нефти. Эта задача решается за счет увеличения объемов бурения, а также посредством интенсификации работы старых эксплуатационных скважин на месторождениях. Последнее обстоятельство ведет к значительному увеличению числа текущих и капитальных ремонтов скважин. Наиболее важную роль в процессе выполнения ремонтных работ играют жидкости глушения, научно обоснованный выбор которых обеспечивает предупреждение таких осложнений, как поглощение, нефтегазопроявления, снижение продуктивности скважин в послеремонтный период и агрессивное коррозионное воздействие на внутрискважинное оборудование. Годовая потребность отрасли в технологических жидкостях глушения, не содержащих твердой фазы, в широком диапазоне плотностей исчисляется сотнями тысяч тонн. Использование таких жидкостей ограничено узким ассортиментом применяемых солей.

Особое место среди жидкостей глушения занимают тяжелые рассолы, широкое применение которых обусловлено стремлением обеспечить максимальную степень сохранения коллекторских свойств продуктивных пластов, характеризующихся высокими давлениями. Жидкости глушения на водной основе являются наиболее технологичными, наименее токсичными и экологически безопасными. К числу основных компонентов для приготовления рассолов плотностью 1350–1800 кг/м<sup>3</sup> относятся хлорид кальция, бромиды калия, натрия, кальция, карбонат и формиат калия, нитрат кальция, хлорид цинка (рис. 1). Существующий ряд специфических свойств тяжелых рассолов диктует необходимость соблюдения жестких правил при работе с ними. Во-первых, тяжелые рассолы стояткратно дороже легких и утяжеленных. Во-вторых, почти все они обладают повышенной или высокой

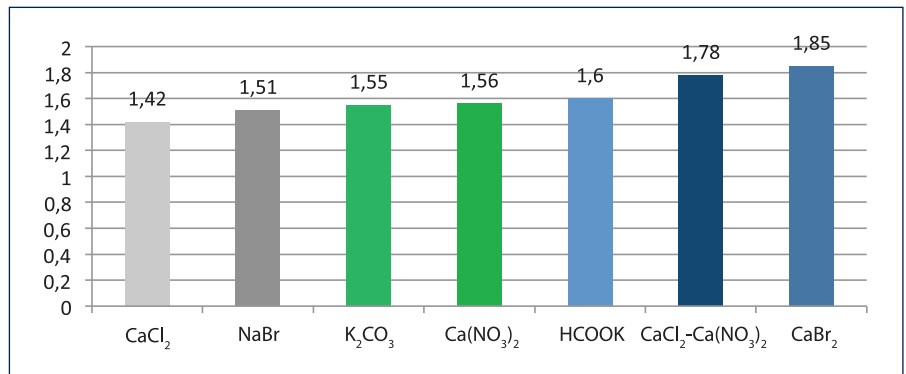


Рис. 1. Растворимость солей при 20 °C

Fig. 1. Solubility of salts at 20 °C

коррозионной активностью, особенно при температурах выше 90 °C. В-третьих, многие из них кристаллизуются при высоких температурах. Вследствие высокой концентрации солей возникают сложности при регулировании реологических и фильтрационных показателей рассолов, что иногда приводит к поглощениям или другим осложнениям. Рассмотрим плюсы и минусы данных реагентов. К примеру, рассол хлорида кальция плотностью 1300 кг/м<sup>3</sup> кристал-

лизуется при температуре около –51 °C, что обуславливает его широкое применение при ремонте скважин, однако при плотности 1400 кг/м<sup>3</sup> кристаллизация в рассоле начинается при 13 °C. Жидкости глушения на основе карбоната калия имеют сильнощелочную реакцию и склонны к интенсивному осадкообразованию при контакте с хлоркальциевыми пластовыми водами. Растворы на основе бромидов дороги и обладают повышенной коррозионной активностью

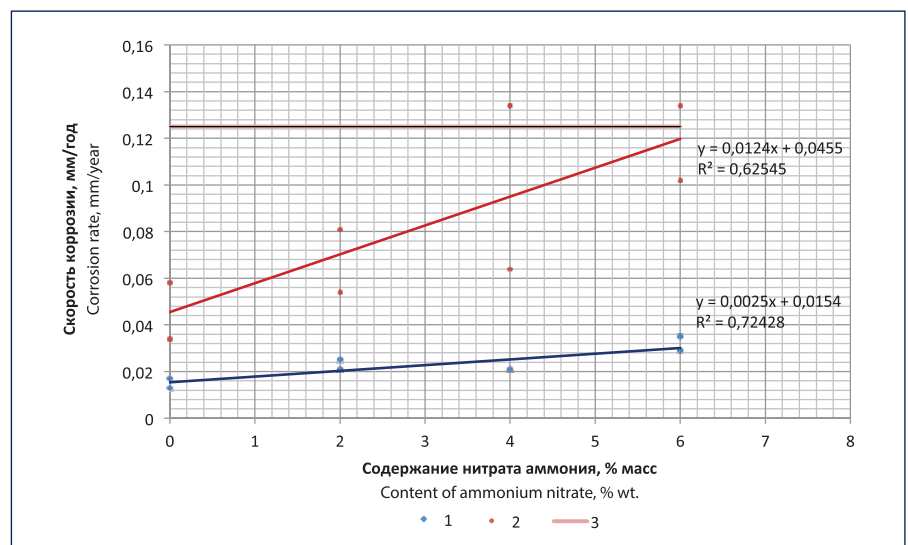


Рис. 2. График зависимости скорости коррозии от содержания нитрата аммония в 50% растворе нитрата кальция: 1 – температура испытаний 20 °C; 2 – температура испытаний 90 °C; 3 – норматив скорости коррозии 0,125 мм/год

Fig. 2. Dependency diagram of the corrosion rate on the content of ammonium nitrate in a 50% solution of calcium nitrate: 1 – Test temperature 20 °C; 2 – Test temperature 90 °C; 3 – standard corrosion rate 0.125 mm/year

Ссылка для цитирования (for references):

Шишкин А.В. Отечественные решения для глушения скважин с аномально высокими пластовыми давлениями // Территория «НЕФТЕГАЗ». 2015. № 11. С. 68–71.

Shishkin A.V. Domestic solutions for killing wells with abnormally high reservoir pressures (In Russ.). *Territorija «NEFTEGAZ» = Oil and Gas Territory*, 2015, No. 11. P. 68–71.

Таблица 1. Технические характеристики рассолов на основе водных рассолов смеси  $\text{CaCl}_2/\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$   
Table 1. Specifications of brines based on water-brine mixture  $\text{CaCl}_2/\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

$\text{CaCl}_2$ , %	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , %	Плотность, г/см <sup>3</sup> Density, g/cm <sup>3</sup>	Условная вязкость, сек Funnel viscosity, sec	Динамическая вязкость, мПа·сек Dynamic viscosity, mPa·sec	pH
15	20	1,33	17,0	3	5,9
15	40	1,54	24,6	21	5,3
15	45	1,59	34,6	38	5,1
20	20	1,35	17,0	4	5,3
20	40	1,58	66,0	35	4,6
25	20	1,53	17,0	3	5,5
25	35	1,59	37,0	46	4,6
30	30	1,58	51,0	51	4,5
35	25	1,6	110,5	105	4,0
40	15	1,5	34,0	23	3,8

стью. Формиат калия вследствие своей дефицитности применяется лишь в единичных случаях.

За рубежом практически все рассолы плотностью выше 1400 кг/м<sup>3</sup> представлены растворами бромосодержащих солей. Наиболее широко используется бромид кальция. В США он производится в виде раствора плотностью 1700 кг/м<sup>3</sup> (температура кристаллизации –13,3 °С) или 95%-ного концентрата. В интервале плотности 1400–1810 кг/м<sup>3</sup> чаще всего

используются рассолы на основе хлорида и бромида кальция. Добавка хлорида кальция увеличивает плотность базовой жидкости, снижает ее стоимость.

В целях глушения скважин с высокими пластовыми давлениями, а также удешевления стоимости жидкости глушения группа российских ученых под руководством профессора, д.т.н. С.А. Рябокonia разработала синергетический солевой состав на основе нитратов и хлоридов кальция, плотность жидкости

Таблица 2. Спецификация безводного нитрата кальция АО «УРАЛХИМ»  
Table 2. Specification of anhydrous calcium nitrate URALCHEM United Chemical Company OJSC

Внешний вид Appearance	Гранулы без механических примесей от белого до серовато-желтого цвета Grains without mechanical impurities white to grayish-yellow color
Массовая доля нитрата кальция, %, не менее Mass fraction of calcium nitrate, %, min	96
Массовая доля воды, %, не более Mass fraction of water, %, max	3
Нерастворимый остаток, %, не более Insoluble residue, %, max	0,1 0.1
Массовая доля аммонийного азота, %, не более Mass fraction of ammonium nitrogen, %, max	0,3 (0,1 по требованию клиента) 0.3 (0.1 at the customer's request)
Гранулометрический состав: Grain size distribution: Менее 1 мм, %, не более Less than 1 mm, %, max 1–5 мм, %, не менее 1–5 mm, %, min Более 10 мм, % More than 10 mm, %	10 90 0
Рассыпчатость, % Friability, %	100
Статическая прочность гранул, МПа, не менее Static strength of grains, MPa, min	2,0 2.0

глушения на его основе достигала 1600 кг/м<sup>3</sup>. Именно благодаря их исследованиям появилась техническая возможность использования нитрата кальция при ремонте и заканчивании скважин повсеместно на территории добычи нефти и газа в Российской Федерации. В последнее десятилетие широкое применение нашли тяжелые жидкости глушения плотностью 1,4–1,85 г/см<sup>3</sup> на основе солевых составов, где один из компонентов нитрат кальция – КТЖ-1600+ (ТУ 2458-004-41959430-2009, 000 «Нефтегазбурсервис»), ТЖС (ТУ 2458-036-53501222-2012, АО «ПОЛИЭКС»), СГС-18 (ТУ 2458-002-84422077-2008, 000 НПП «РостЭКтехнологии»).

Существует ряд патентов по технологическим жидкостям глушения на основе нитрата кальция, где помимо заявленного реагента присутствуют хлорид цинка, хлорид кальция в различных соотношениях, ингибиторы коррозии, ингибиторы солеотложений, гидрофобизаторы.

Наибольший интерес представляют рассолы на основе водных растворов смеси  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  ввиду их аномальной плотности. При том что плотность насыщенного раствора хлорида кальция – не более 1420 кг/м<sup>3</sup>, плотность насыщенного раствора нитрата кальция – 1560 кг/м<sup>3</sup>, плотность насыщенного раствора их смеси равна 1780 кг/м<sup>3</sup>. В связи с этим целесообразно применение данной композиции солей в скважинах с аномально высокими пластовыми давлениями. Российские нефтегазодобывающие и нефтесервисные компании используют смесь солей нитрата и хлорида кальция для приготовления жидкостей глушения плотностью 1350–1600 кг/м<sup>3</sup>. Технические характеристики данных рассолов приведены в таблице 1.

Немаловажное значение для выбора соотношения компонентов композиции тяжелых солей является температура кристаллизации рассола. Определенным соотношениям солей нитрата кальция и хлорида кальция соответствуют различные точки кристаллизации. Так, раствор смеси солей нитрата кальция и хлорида кальция в соотношении 1:1 плотностью 1,45 г/см<sup>3</sup> имеет температуру кристаллизации ниже –50 °С, раствор смеси данных солей плотностью 1,6 г/см<sup>3</sup> имеет температуру кристаллизации –20 °С.

Таблица 3. Сравнительный анализ коррозионной активности раствора нитрата кальция производства АО «ОХК «УРАЛХИМ» и раствора нитрата кальция двухводного иностранного производства при температуре 150 °С

Table 3. Comparative analysis of calcium nitrate solution corrosiveness of production URALCHEM United Chemical Company OJSC and calcium nitrate dihydrate solution corrosiveness of foreign production at temperature 150 °C

Поставщик продукта Product Supplier	Плотность рассола, г/см <sup>3</sup> Density of the brine, g/cm <sup>3</sup>	Содержание нитрата аммония, % масс Content of ammonium nitrate, % wt	Содержание азота аммонийного, % масс. Content of ammonia nitrogen, % wt.	Температура, °С Temperature, °C	Значение pH pH value	Скорость коррозии, мм/год Corrosion rate, mm/year
50%-ный раствор нитрата кальция производства АО «ОХК «УРАЛХИМ» 50% calcium nitrate solution of production URALCHEM United Chemical Company OJSC	1,45	0,45	0,08	150	5,1	0,03
50%-ный раствор двухводного нитрата кальция иностранного производства 50% calcium nitrate dihydrate solution of foreign production	1,45	4,04	0,71	150	4,8	0,26

В 2013 г. АО «ОХК «УРАЛХИМ» начало производство безводного нитрата кальция для нефтегазовой сферы на Кирово-Чепецком химическом комбинате. Содержание основного вещества в продукте составляет более 96% (по факту – 98%), мутность рассола плотностью 1420 кг/м<sup>3</sup> – менее 20 NTU, рассол на основе нитрата кальция имеет низкую коррозионную активность.

Спецификация безводного нитрата кальция производства АО «ОХК «УРАЛХИМ» представлена в таблице 2.

В мировой практике рассолы, содержащие в основе нитрат кальция, для ремонта и строительства скважины, как правило, не применялись в связи с отрицательным заключением американских специалистов по изучению коррозионной активности нитратосодержащих жидкостей, использованных в качестве пакерных жидкостей. Во всех случаях при повышенных температурах они вы-

звали интенсивную питтинговую коррозию труб, приводящую их в полную негодность. Наиболее коррозионно-агрессивны растворы нитрата кальция, содержащие нитрат аммония, вследствие способности катиона аммония образовывать с железом растворимые комплексы.

При производстве нитрата кальция АО «ОХК «УРАЛХИМ» удалось добиться результата, при котором содержание нитрата аммония минимально.

На рисунке 2 представлен график зависимости скорости коррозии от содержания нитрата аммония. С понижением содержания нитрата аммония в продукте скорость коррозии уменьшается многократно.

Низкое содержание нитрата аммония (менее 2% в гранулированном продукте) в безводном нитрате кальция производства Кирово-Чепецкого химического комбината является существенным преи-

муществом и положительно сказывается на коррозионных свойствах продукта. В целом следует отметить, что коррозионная агрессивность раствора нитрата кальция плотностью 1450 кг/м<sup>3</sup> при температурах 20 °С, 90 °С, 150 °С классифицируется как низкая и удовлетворяет требованиям, принятым в нефтегазовой отрасли, – менее 0,10–0,12 мм/год (табл. 3).

В 2014 г. были проведены положительные лабораторные исследования и опытно-промышленные испытания нитрата кальция производства Кирово-Чепецкого химического комбината на объектах ООО «РН-Юганскнефтегаз» и ООО «РН-Пурнефтегаз». На сегодняшний день АО «ОХК «УРАЛХИМ» является официальным поставщиком компании ОАО «НК «РОСНЕФТЬ», где нитрат кальция успешно используется для приготовления тяжелых жидкостей глушения плотностью 1350–1600 кг/м<sup>3</sup>.

#### Литература:

1. Рябоконт С.А. Технологические жидкости для заканчивания и ремонта скважин. 2-е изд. Краснодар, 2009. 337 с.
2. Правила безопасности в нефтяной и газовой промышленности. Утверждены приказом Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору от 12.03.2013 № 101.
3. РД 153-39-023-97. Правила ведения ремонтных работ в скважинах. М.: НПО «Бурение», 1997. 93 с.

#### References:

1. Ryabokon S.A. *Tehnologicheskie zhidkosti dlya zakanchivaniya i remonta skvazhin* [Process fluids for well completion and repair]. 2nd Ed. Krasnodar, 2009. 337 pp.
2. *Pravila bezopasnosti v neftjanoj i gazovoj promyshlennosti* [Safety regulations in the oil and gas industry]. Approved by the Federal Service for Ecological, Technological and Nuclear Supervision No. 101 dated 12.03.2013.
3. RD 153-39-023-97. *Pravila vedeniya remontnyh robot v skvazhinah* [Rules for repair works in the wells]. Moscow, Burenie Research, Development and Production Association, 1997. 93 pp.