

Введение В настоящее время существует проблема, связанная с существенным снижением производительности нефтяных скважин из-за асфальто-смолистых и парафиновых отложений, приводящих к ухудшению коллекторских свойств пласта в призабойной зоне скважин [1-3]. Существующие способы обработки нефтяных скважин с использованием генераторов пороховых зарядов и жидких горюче-окислительных систем (ГОС) имеют существенные недостатки, связанные с опасностью детонации или объемного взрыва, а также с трудоемкостью их доставки с устья в забой скважины путем закачки жидкого ГОС через насосно-компрессорные трубы [4-7]. Результаты изучения литературных данных указывают на целесообразность разработки ГОС, учитывающих как преимущества, так и недостатки твердотопливных генераторов давления и существующих в настоящее время ГОС. В связи с этим работа посвящена созданию на основе исходной базовой рецептуры желатинообразного ГОС для обработки нефтяных скважин, обладающих высокой безопасностью, способностью к устойчивому воспламенению и послойному сгоранию в условиях приближенных к скважинным и с возможностью кабельной доставки в забой, являющихся в конечном итоге альтернативой существующим жидким ГОС и пороховым генераторам давления. ГОС включает в себя минеральный окислитель, органическое горючее и общий растворитель. Все компоненты экологически безвредны, пожаробезопасны на дневной поверхности и выпускаются промышленностью. В качестве исходной базовой рецептуры для исследования взята рецептура на основе водного раствора аммиачной селитры и этиленгликоля. Поскольку основным компонентом ГОС является аммиачная селитра (АС), прежде всего, изучена ее растворимость в воде. Эксперименты показали, что максимальная растворимость аммиачной селитры в воде при комнатной температуре составляет 60 % и соответствует литературным данным. В дальнейшем изучалась возможность повышения содержания аммиачной селитры в водном растворе за счет добавки полиакриламида (ПАА). Результаты показывают, что введение этой добавки позволяют повысить растворимость аммиачной селитры, при этом установлено, что оптимальное содержание добавки ПАА составляет 0,45-0,5 %, при котором растворимость АС составляет 65-67 % и достигается переход раствора из жидкого в однородное желатинообразное состояние в течении 6 часов, достаточного для заливки ГОС в корпус. С целью повышения содержания АС в ГОС и с учетом необходимости введения других добавок для придания ГОС эластичного состояния содержание этиленгликоля, который является горючим, взято равным 15 %. Растворимость АС в водном растворе ПАА и этиленгликоля (ЭГ) повышается при введении добавки нитрата натрия (НН), оптимальным содержанием которого является 3-5 %, и при котором растворимость АС составляет 67-70 %, и сохраняются необходимые реологические свойства ГОС. Кроме указанных выше компонентов в составе ГОС, с целью повышения желатинизации исследована добавка

бихромата калия (БК). Известно, что БК является эффективным стабилизатором горения АС. Также эта добавка является структурообразователем, способным перевести раствор из жидкого состояния в эластичное желатинообразное. Оптимальным содержанием добавки БК является 0,9-1,0 %, при котором раствор остается в жидкотекучем состоянии до 6 часов, достаточного для технологии снаряжения ГОС. Перед обработкой оптимальной рецептуры предложенного выше состава ГОС изучены термическая стабильность отдельных компонентов, а также химическая совместимость их друг с другом в рецептуре состава. По полученным результатам наиболее термостойким является бихромат калия, а наименее термостойким аммиачная селитра. Все компоненты химически совместимы друг с другом. Их смеси имеют температуру $T_{нтр} (>200\text{ }^{\circ}\text{C})$ выше, чем у наименее стойкого компонента аммиачной селитры ($130\text{ }^{\circ}\text{C}$). Далее для исследуемых составов проведена оценка их характеристик чувствительности к взрыву при механических воздействиях, которые определяют возможность безопасного приготовления ГОС и их эксплуатацию в скважинных условиях. Частота взрывов как для состава с нитратом натрия, так и для состава без нитрата натрия составляет 0%, нижний предел для обоих составов более 500 мм. Таким образом, составы на основе аммиачной селитры не обладают чувствительностью к удару и имеют высокую технологическую безопасность при изготовлении и эксплуатации. Для дальнейшей оптимизации состава ГОС выполнены исследования по влиянию содержания отдельных добавок. С этой целью были подготовлены варианты образцов ГОС из 8 рецептур (табл. 1).

Таблица 1 – Варианты рецептурного состава ГОС

Вариант	Вода	ПАА	ЭГ	АС	БК	НН
I	13,5	0,5	20	65	1	3
II	13,5	0,5	15	67	1	5
III	13,5	0,5	10	70	1	6
IV	9,2	0,3	10	70	0,5	5
V	14	0,3	10	74	0,5	5
VI	14,2	0,3	10	70	0,3	5
VII	14,3	0,3	10	70	0,3	5
VIII	14,4	0,3	10	70	0,3	5

После определения физико-механических характеристик эти образцы с ГОС подвергались испытаниям на стендовой установке, имитирующей скважинные условия, с целью определения характеристик горения, результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Свойства составов ГОС

Вариант	Наименование	Показатели
I	Свойства составов	ρ, г/см ³ 1,42
II	Свойства составов	ρ, г/см ³ 1,47
III	Свойства составов	ρ, г/см ³ 1,51
IV	Свойства составов	ρ, г/см ³ 1,55
V	Свойства составов	ρ, г/см ³ 1,51
VI	Свойства составов	ρ, г/см ³ 1,51
VII	Свойства составов	ρ, г/см ³ 1,5
VIII	Свойства составов	ρ, г/см ³ 1,5
	Рпредв, МПа	5
	D, мм/сек	4,2
		3
		4
		3,2
		6
		3,5
		1,9

При исследовании воспламеняемости составов, у которых воспламенитель находится в верхней части столба ГОС, были использованы разные средства его инициирования – штатный состав ТИМ, термитный состав, а также расположение термитного состава. Было выявлено, что штатный состав ТИМ не воспламеняет ГОС. Лучше всего воспламеняет ГОС термитный состав с боковым расположением спирали воспламенения, и нахождения шашки из термитного состава в верхней части сборки, в которой расположен ГОС. Это объясняется тем, что при использовании термитного состава с торцевым узлом, при воспламенении состава ГОС в сборке возникает избыточное давление, которое может выбить узел воспламенения из нее. При

воспламенении ГОС термитным составом с боковым узлом воспламенения такого избыточного давления не создается и происходит безопасное воспламенение состава ГОС. Из всех исследуемых составов устойчивое горение наблюдается только для рецептур I и II (табл. 2), которые являются оптимальными, одна из которых не содержит добавку НН, а вторая содержит добавку НН в количестве 3 %. Графики зависимости изменения давления от времени горения для образцов I и II представлены на рисунках 1 и 2.

Рис. 1 – Зависимость изменения давления от времени горения образца (ГОС без нитрата натрия) При испытании образца ГОС I без добавки НН создавалось предварительное давление равное 5 МПа с помощью штатного образца ТИМ (высотой 80 мм и диаметром 63 мм), который сгорает за время 196 с со скоростью 1,87 мм/с. Далее осуществлялось воспламенение образца ГОС I с помощью термитного состава, при этом происходит воспламенение и сгорание ГОС со скоростью 2,8 мм/с в пределах давления от 5 до 15,3 МПа. Рис. 2 – Зависимость изменения давления от времени горения образца (ГОС с нитратом натрия) При испытании образца ГОС II с добавкой также создавалось предварительное давление равное 4,2 МПа, при этом образец штатного ТИМ сгорел за время 196 с со скоростью 1,87 мм/с. Далее осуществлялось воспламенение шашки из термитного состава, от которой происходит воспламенение и сгорание ГОС со скоростью 6,4 мм/с в пределах давления от 4,2 до 20,2 МПа. В обоих случаях в процессе горения термитного заряда происходит задержка воспламенения ГОС в течение 200 с. Устройство рекомендуемого опытного варианта желатинообразного ГОС представляет собой корпус (1) (рис. 3), который заполнен жидким раствором ГОС (2), устанавливается крышка-штулка (3), на который крепится узел воспламенителя (4). После окончания желатинообразования ГОС, т.е. перехода его из жидкого состояния в твердое эластичное состояние, к корпусу закрепляется переходник (5), который служит для присоединения к кабельной головке при выполнении спуска устройства в скважину. 1 – корпус; 2 – ГОС; 3 – крышка-штулка; 4 – узел воспламенения; 5 – переходник

Рис. 3 – Схема опытного варианта устройства с желатинообразным ГОС Таким образом предложена новая рецептура желатинообразного ГОС для обработки нефтяных скважин содержанием: Аммиачная селитра 67 – 70 %; Нитрат натрия 3 – 5 %; Этиленгликоль 15 – 20 %; Полиакриламид 0,45–0,5 %; Бихромат калия 0,9 – 1 %; Вода остальное. Предложенный ГОС способен по исходным реологическим характеристикам формироваться в эластичном состоянии в изделие, обладает способностью к воспламенению от термитного воспламенителя и послойному сгоранию со скоростью 2,8–6,4 мм/с при давлении 4–20 МПа в скважинных условиях, имеет высокую степень безопасности по физико-химической стабильности и чувствительности к механическим воздействиям, обладает простотой и дешевизной изготовления. Разработанный желатинообразный ГОС в пластикатном корпусе рекомендуется для опытно-

промысловой проверки в качестве альтернативы существующим пороховым генераторам давления и жидким ГОС для обработки нефтяных скважин