

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ НЕФТИ И ГАЗА
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)
ИМЕНИ И.М. ГУБКИНА»
(РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина)

На правах рукописи

ДАВЛЕТОВ ЗАУР РАСТЯМОВИЧ

**РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ КИСЛОТНЫХ
СОСТАВОВ, НЕ ВЫЗЫВАЮЩИХ ОБРАЗОВАНИЯ ОСАДКОВ
В ТЕРРИГЕННОМ ПЛАСТЕ**

02.00.11 – Коллоидная химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук
Магадова Любовь Абдулаевна

Москва – 2016

Оглавление

Введение.....	5
Глава 1 Кислотная обработка терригенных коллекторов	9
1.1 Кислотная обработка как метод воздействия на пористое пространство продуктивного пласта	9
1.2 Основные виды загрязнений продуктивного пласта.....	12
1.2.1 Загрязнения, возникающие при строительстве и ремонте скважин	12
1.2.2 Асфальтено-смоло-парафиновые отложения.....	14
1.2.3 Отложения неорганических солей	16
1.2.4 Миграция зерен минералов терригенного коллектора.....	17
1.3 Минералогический состав и строение терригенных коллекторов.....	18
1.3.1 Общая характеристика терригенных коллекторов	18
1.3.2 Кристаллические структуры минералов терригенных коллекторов	19
1.4 Проблемы, возникающие при кислотных обработках терригенных коллекторов.....	25
1.4.1 Осаждение продуктов реакций кислот с минералами терригенного коллектора.....	25
1.4.2 Осаждение соединений железа	31
1.4.3 Образование эмульсий и осадков при взаимодействии кислотных составов с пластовой нефтью.....	32
1.4.4 Кислотная коррозия промыслового оборудования	35
1.5 Применение химических реагентов для повышения эффективности кислотных обработок терригенных коллекторов	37
1.5.1 Замена плавиковой кислоты в глинокислотных составах	38
1.5.2 Замена соляной кислоты в глинокислотных составах	40
1.5.3 Использование фторсодержащих кислотогенерирующих составов.....	41
1.5.4 Применение поверхностно-активных веществ	42
1.5.5 Использование химических реагентов, стабилизирующих катионы трехвалентного железа.....	46

1.5.6 Применение кислородсодержащих органических растворителей.....	47
Глава 2 Экспериментальная часть. Методы исследования.....	51
2.1 Подготовка керна к исследованию процессов растворения.....	51
2.2 Определение минералогического состава керна и идентификация кристаллических фаз осадков. Определение степени кристалличности образцов	51
2.3 Определение растворимости породы терригенного коллектора	52
2.4 Определение элементного состава кислотных композиций после растворения породы	52
2.5 Определение массовой доли осадка при охлаждении кислотных составов после растворения породы коллектора	53
2.6 Определение массовой доли осадка при нейтрализации кислотных составов после взаимодействия с породой коллектора	53
2.7 Идентификация структур соединений осадков методом ИК-спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения.....	54
2.8 Проведение растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа	54
2.9 Определение термической стабильности кислотных составов.....	55
2.10 Определение межфазного натяжения в системе кислотный состав – углеводород.....	55
2.11 Определение физико-химических свойств нефтей.....	56
2.12 Определение структурно-группового состава нефтей и осадков, полученных из кислотонефтяных смесей.....	56
2.13 Определение способности кислотных составов к образованию эмульсий и осадков при взаимодействии с нефтями	57
2.14 Определение скорости растворения стали	58
2.15 Физическое моделирование кислотных обработок при термобарических условиях залегания пласта	59
Глава 3 Разработка интенсифицирующих композиций, препятствующих осадкообразованию при кислотных обработках терригенных коллекторов	61

3.1 Обоснование выбора породы для исследований процессов растворения и осадкообразования при проведении кислотных обработок	61
3.2 Исследование растворения породы терригенного коллектора фторсодержащими кислотными составами.....	63
3.3 Изучение осадкообразования при взаимодействии кислотных составов с породой терригенного коллектора	77
3.4 Исследование кернового материала методами растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа.....	87
3.5 Оценка термической стабильности кислотных составов, содержащих ПАВ, и изучение закономерностей изменения их межфазного натяжения на границе с углеводородной фазой	89
3.6 Влияние химических реагентов различного функционального назначения на процесс растворения породы терригенного коллектора.....	100
3.7 Исследование процессов образования эмульсий и осадков при контакте фторсодержащих кислотных составов с нефтью.....	102
Глава 4 Исследование эффективности разработанных фторсодержащих кислотных составов.....	114
4.1 Результаты определения физико-химических свойств разработанных кислотных составов.....	114
4.2 Результаты фильтрационных экспериментов при термобарических условиях залегания терригенного пласта.....	116
4.3 Результаты кислотных обработок призабойной зоны добывающих скважин.....	120
Заключение	122
Список литературы	124
Приложение А. Акт о внедрении результатов диссертационной работы	139

Введение

Актуальность темы исследования

Кислотная обработка призабойной зоны пласта в настоящее время является одним из наиболее востребованных методов интенсификации нефтедобычи. Однако, несмотря на широкое использование и богатый ассортимент химических реагентов, проведение операций кислотного воздействия сопряжено с различными проблемами, снижающими эффективность обработки.

В условиях терригенных коллекторов особую значимость приобретает проблема образования осадков при взаимодействии кислотных составов с минералами породы. В зависимости от минералогического состава коллектора протекают различные химические реакции, в ходе которых образуется значительное количество малорастворимых и нерастворимых продуктов, способных выпадать в осадок, что приводит к закупориванию пор пласта и уменьшению дебита добывающих скважин.

Наряду с этим значительную опасность при проведении кислотных обработок представляет образование устойчивых высоковязких эмульсий и осадков при взаимодействии кислотных составов с пластовой нефтью. Осадкообразование в данном случае обусловлено потерей агрегативной устойчивости нефтяной дисперсной системы. Процесс значительно усиливается в присутствии катионов трехвалентного железа, источниками которого служат прокорродировавшие поверхности промыслового оборудования и железосодержащие минералы коллектора. Соединения Fe (III) также способны осаждаться из кислотного состава по мере его нейтрализации.

Подробное изучение указанных нежелательных процессов для установления основных закономерностей их протекания, а также разработка эффективных интенсифицирующих составов, не вызывающих образования осадков, представляются элементами важного этапа повышения эффективности кислотных обработок терригенных пластов и, следовательно, являются практически значимыми и актуальными научными направлениями исследования.

Цель работы – разработка и исследование свойств фторсодержащих кислотных составов, препятствующих образованию осадков при растворении породы терригенного коллектора и не вызывающих образования эмульсий и осадков при взаимодействии с пластовой нефтью.

Задачи исследования

1. Изучение осадкообразования при растворении породы терригенных коллекторов в кислотных составах.
2. Исследование эмульгирующих и осадкообразующих свойств кислотных составов при взаимодействии с пластовой нефтью.
3. Разработка фторсодержащих кислотных составов, препятствующих образованию осадков и эмульсий при взаимодействии с породой и пластовыми флюидами терригенных коллекторов.
4. Проведение фильтрационных экспериментов, моделирующих обработки пористой среды терригенного коллектора, с использованием разработанных фторсодержащих кислотных составов при термобарических условиях залегания пласта.
5. Испытание разработанных кислотных составов в промышленных условиях при обработках призабойной зоны добывающих скважин.

Научная новизна работы

1. Обоснованы оптимальные содержания компонентов фторсодержащих кислотных составов на основе изучения процессов вторичного осадкообразования при растворении породы терригенных коллекторов.
2. Показано снижение осадкообразующих свойств фторсодержащих кислотных составов при замене плавиковой кислоты на ее аммонийную соль.
3. Установлены закономерности образования осадков и эмульсий при взаимодействии фторсодержащих кислотных составов с нефтями в зависимости от их структурно-группового углеводородного состава.
4. Выявлено, что совместное использование смеси анионного и неионогенного ПАВ (алкилбензолсульфокислота и оксиэтилированные высшие спирты) и реагента-железостабилизатора комплексообразующего или

восстанавливающего типа (оксиэтилидендифосфоновая кислота или натриевая соль изоаскорбиновой кислоты) препятствует образованию эмульсий и осадков в системе фторсодержащий кислотный состав – нефть в присутствии катионов Fe^{3+} .

Практическая значимость

1. Разработаны фторсодержащие кислотные составы, препятствующие вторичному осадкообразованию при растворении породы терригенного коллектора и не вызывающие образования эмульсий и осадков при взаимодействии с пластовой нефтью.

2. Эффективность разработанных составов (на примере образца № 1) подтверждена результатами фильтрационных экспериментов при термобарических условиях пласта и промысловых испытаний.

Положения, выносимые на защиту

1. Зависимости вторичного осадкообразования при растворении породы терригенных коллекторов от изменения температуры, времени обработки, концентраций фторсодержащего реагента и соляной кислоты.

2. Закономерности изменения степени кристалличности, отношения $[Si]/[Al]$ и количества осадка, полученного из растворов кислотных композиций после взаимодействия с минералами терригенного пласта, при замене плавиковой кислоты на ее аммонийную соль.

3. Закономерности образования осадков и эмульсий при контакте фторсодержащих кислотных составов с нефтями в зависимости от их структурно-группового углеводородного состава.

4. Композиция бинарной смеси ПАВ и реагента-железостабилизатора комплексообразующего или восстанавливающего типа, проявляющая высокую эффективность в процессе подавления образования осадков и эмульсий в системе кислота – нефть в присутствии катионов Fe^{3+} .

5. Разработка фторсодержащих кислотных составов, не вызывающих образования осадков при взаимодействии с породой и пластовыми флюидами терригенных коллекторов.

Апробация результатов

Основные положения и результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на VII Всероссийской научно-практической конференции «Нефтепромысловая химия» (г. Москва, 27-28 июня 2012 г.), 16-й Международной научно-практической конференции «Колтюбинговые технологии, ГРП, внутрискважинные работы» (г. Москва, 29-30 октября 2015 г.), Юбилейной научно-технической конференции, посвящённой 60-летию института «ТатНИПИнефть» (г. Бугульма, 13-14 апреля 2016 г.), III Международной (XI Всероссийской) научно-практической конференции «Нефтепромысловая химия» (г. Москва, 24 июня 2016 г.).

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы и приложения. Диссертация изложена на 139 страницах машинописного текста, включает 22 таблицы и 53 рисунка. Список литературы содержит 137 библиографических записей.

Автор выражает глубокую признательность научному руководителю д.т.н. Магадовой Л.А., к.т.н. Давлетшиной Л.Ф., к.х.н. Толстых Л.И. за полезные консультации, ценные советы, конструктивную критику при выполнении экспериментальной работы и обсуждении ее результатов. Автор искренне благодарит к.т.н. Мухина М.М., к.т.н. Губанова В.Б., к.г.-м.н. Пошибаева В.В., Пахомова М.Д., Малкина Д.Н., Кутушеву Г.Р., Максимову С.В., Щербакову А.В., Тимербулатову Ю.М., Довгия К.А., Антипову О.А. за помощь в проведении отдельных экспериментов и сотрудничество. Отдельную благодарность автор выражает Потешкиной К.А. и к.х.н. Масютину Я.А. за товарищескую поддержку и большую помощь при написании диссертации. Особую благодарность автор выражает своим родителям, Давлетову Р.У. и Давлетовой Д.К., за всестороннюю поддержку и терпение.

Глава 1 Кислотная обработка терригенных коллекторов

1.1 Кислотная обработка как метод воздействия на пористое пространство продуктивного пласта

Применение метода кислотного воздействия для интенсификации нефтедобычи началось в конце XIX века и получило широкое распространение к 30-м годам XX века [1].

Начало истории кислотных обработок терригенных коллекторов датируется 1933 г., когда Jesse Russell Wilson (Standart Oil Company, США) зарегистрировал патент на проведение обработок песчаных коллекторов с использованием фтористоводородной кислоты [2]. В том же году сотрудники компании Halliburton провели закачку смеси плавиковой и соляной кислот. Однако технологические условия и состав кислотной композиции данной обработки не известны. Указанная операция не была успешной, что, вероятно, обусловлено кольматацией пор коллектора продуктами реакций [3].

Первая эффективная обработка с применением фторсодержащего кислотного состава проведена в 1940 г. компанией Dowell. В качестве жидкости воздействия была использована смесь HF и HCl, названная грязевой кислотой или глинокислотой («mud acid»), так как первоначальным ее назначением являлось растворение фильтрационной корки, образованной буровой промывочной жидкостью [3].

В отечественной промысловой практике метод кислотных обработок терригенных коллекторов был разработан специалистами ВНИИнефть в период с 1949 по 1956 г. При первых опытно-промышленных испытаниях технологии в единичных случаях было получено десятикратное увеличение дебита нефти [4].

Усовершенствование рецептов кислотных композиций и технологий их применения способствовало значительному распространению метода кислотных обработок терригенных коллекторов в последующие десятилетия.

Метод кислотной обработки направлен на улучшение (восстановление или увеличение) фильтрационно-емкостных свойств пласта, которые значительно ухудшаются в процессе работы добывающих и нагнетательных скважин [5]. При проведении кислотного воздействия в условиях терригенных коллекторов происходит удаление веществ, загрязняющих поровое пространство (кольматанты), а также растворение наиболее чувствительных по отношению к кислым средам компонентов продуктивного пласта (глинистые и слюдистые минералы, карбонаты) [1].

Важным и ответственным этапом проектирования кислотных обработок является выбор жидкости воздействия. При принятии решения во внимание должны быть приняты различные факторы [6]: минералогия пласта, температура, проницаемость и неоднородность коллектора, предыстория работ по химическому воздействию, тип загрязнений призабойной зоны скважины.

В случае несоответствия выбранного кислотного состава геолого-физическим условиям интервала воздействия обработка не будет успешной, при этом возможно значительное снижение дебита скважины. К причинам неэффективной операции относят образование осадков при взаимодействии кислот с минералами коллектора, образование стойких нефтекислотных эмульсий и осадков при контакте кислоты с нефтью, несовместимость технологической жидкости с пластовой водой, осаждение соединений железа, высокое межфазное натяжение в системе кислота – нефть [1].

Для предотвращения негативных последствий обработки в кислотные композиции вводят вспомогательные реагенты: поверхностно-активные вещества (ПАВ) различного функционального назначения (ингибиторы коррозии, понизители межфазного натяжения, антишламовые добавки, деэмульгаторы), стабилизаторы катионов железа трехвалентного железа, органические растворители [5].

Среди технологий кислотного воздействия в условиях терригенных коллекторов следует выделить кислотные ванны, обычные матричные и направленные матричные обработки [7, 8].

Кислотная ванна – способ воздействия, предназначенный для очистки перфорационных отверстий, заколонного пространства от остатков бурового и цементного растворов, а также других кольматантов, не допускающий закачки технологической жидкости в пласт-коллектор [7]. Данный способ реализуется путем закачки рассчитанного объема раствора кислоты в скважину, при этом уровень кислотного состава должен быть выше перфорационной зоны продуктивного интервала. Раствор кислоты выдерживается заданное время для реакции с кольматантами призабойной зоны и минералами породы, после чего производится промывка забоя скважины от продуктов взаимодействия.

Обычная матричная обработка направлена на удаление загрязнений из порового пространства коллектора, при этом используются значительные объемы кислотных составов для охвата обработкой максимально возможного радиуса пласта от скважины. Закачку растворов кислоты проводят при давлениях, меньших давления гидравлического разрыва пласта (давления раскрытия трещины). Как правило, операция состоит из нескольких стадий [5]: предварительная промывка (вытеснение пластовой воды из обрабатываемой зоны и растворение карбонатных минералов); закачка основной технологической жидкости (растворение кольматантов и минералов породы коллектора); закачка продавочной жидкости (вытеснение кислотного состава из скважины в коллектор); удаление продуктов реакций.

Направленная обработка является разновидностью матричного воздействия и используется в случае обработки неоднородных по фильтрационно-емкостным свойствам объектов. На первом этапе работ производят закачку отклонителя, фильтрующегося преимущественно в высокопроницаемые обводненные участки пласта, таким образом осуществляя их временную блокировку [9]. Далее закачивают основной кислотный состав, обрабатывающий целевые малодренированные интервалы продуктивной толщи. Закачка отклонителя и кислотной композиции может быть как последовательной, так и совмещенной. В качестве отклонителя используют жидкости-носители, содержащие твердые частицы размером 4-60 мкм (синтетические смолы, бензойная кислота, кристаллы

солей и кислот) [10, 11], системы на водной основе с высокой вязкостью (растворы полимеров, вязкоупругие системы) [12, 13], пены [14, 15].

1.2 Основные виды загрязнений продуктивного пласта

В отличие от кислотного воздействия на карбонатные коллекторы, основной целью которого является создание новых высокопроницаемых каналов фильтрации, обработка терригенных пластов главным образом предназначена для растворения кольматантов – веществ различной природы, закупоривающих капилляры коллектора [5].

Основными причинами кольматации являются загрязнения, образовавшиеся во время строительства и ремонта скважин, отложения неорганических соединений, асфальтено-смоло-парафиновые отложения (АСПО), вынос зерен минералов породы в процессе фильтрации пластовых флюидов [1, 16].

1.2.1 Загрязнения, возникающие при строительстве и ремонте скважин

Ухудшение естественного состояния коллектора происходит на всех стадиях работы скважины [16-18]. Загрязнение призабойной зоны начинается на этапе бурения, когда при вскрытии продуктивного пласта под действием перепада давления в системе скважина – коллектор происходит проникновение твердых частиц и фильтрата бурового раствора в породу. В составе буровых растворов присутствуют твердые частицы глинистых минералов, выбуренной породы, утяжеляющих реагентов, понизителей фильтратоотдачи [19]. При попадании в поровое пространство данные частицы сужают просвет поровых каналов или полностью их закупоривают, что приводит к значительному снижению проницаемости коллектора [20]. При рассмотрении кольматации пласта частицами бурового раствора, содержащего глинистые материалы, выделяют две стадии: механическое закупоривание капилляров и адсорбцию частиц на поверхности пор [21].

Фильтраты буровых растворов, проникая в породу пласта на расстояния в несколько метров, также приводят к ряду негативных последствий, наносящих вред проницаемости пласта. К ним относят набухание и диспергирование глинистых минералов [22, 23], изменение смачиваемости породы и образование водных барьеров в низкопроницаемых коллекторах [20, 24], образование стойких прямых и обратных эмульсий с пластовыми флюидами [25, 26], образование отложений солей [25], охлаждение призабойной зоны пласта, способствующее образованию АСПО [21].

Аналогичные виды кольтматации имеют место при проведении операций крепления эксплуатационной колонны, вторичного вскрытия продуктивного пласта, глушения и ремонта скважин [21, 27]. Загрязнение при вторичном вскрытии пласта дополнительно осложняется тем, что образовавшиеся при перфорации обломки породы вытесняются к стенкам отверстий и уплотняют их поверхность, что в значительной степени снижает фильтрационно-емкостные свойства коллектора. Проведение ремонтных работ с использованием растворов высокомолекулярных соединений сопряжено с возможностью кольтматации пласта нерастворенными частицами полимера или сшитыми гелями.

Очистку коллектора от твердых частиц глинистых минералов проводят при использовании растворов гидросульфита и гидросульфата натрия, сульфата алюминия, смеси монокарбоновых кислот и органических растворителей, смеси пероксида водорода и неорганических аммонийных солей, растворов солей плавиковой кислоты [16, 27]. Удаление полимерсодержащих кольтматантов обеспечивают растворами соляной кислоты (в случае растворения гидроксиэтил- и карбоксиметилцеллюлозы), ортофосфатов, гидро- и дигидрофосфатов аммония и натрия, пирофосфата калия, перкарбоната натрия, персульфата аммония [16].

Для предотвращения гидратации и набухания глинистых минералов используют различные неорганические вещества: силикаты натрия и калия, хлориды натрия, калия и кальция, бишофит, алюминат натрия, гидроксиды натрия, калия, кальция [28, 29]. Также в качестве ингибирующих добавок применяют кремнийорганические соединения. Наряду с этим известна

инактивация процесса набухания глин при добавлении неионогенных ПАВ, катионных азотсодержащих ПАВ, полиаминов, полярных водорастворимых неэлектролитов, растворов низкомолекулярных полимеров [27].

Частичное или полное смачивание пласта нефтью устраняют с помощью растворителей для удаления гидрофобизирующей поверхности ПАВ и углеводородной фазы. Следующим этапом производят закачку растворов ПАВ, гидрофилизирующих породу коллектора [20].

Водные барьеры ликвидируют путем снижения межфазного натяжения на границе между нефтью и водой, применяя растворы ПАВ, при этом высокую эффективность проявляют составы, содержащие спирты.

Для удаления образовавшихся водонефтяных эмульсий используют взаиморастворители, обладающие высокой растворимостью как в водной среде, так и в углеводородах. Для повышения эффективности в растворитель дополнительно вводят различные деэмульгаторы.

Методы предотвращения и устранения АСПО и отложений солей будут рассмотрены ниже.

1.2.2 Асфальтено-смоло-парафиновые отложения

АСПО состоят из парафиновых углеводородов, асфальтенов, смолистых веществ, масел, воды и механических примесей [30, 31]. Образование АСПО протекает под действием различных факторов, среди которых отмечают наличие способных к осаждению асфальтено-смоло-парафиновых веществ в добываемой нефти, падение давления на забое скважины и вызванное этим нарушение гидродинамического равновесия потока пластовых флюидов, снижение температуры в коллекторе и стволе скважины, изменение скорости газожидкостного потока, интенсивное газовыделение, состояние поверхности труб [30, 32].

Образование и рост АСПО условно делят на две стадии [33]. На первом этапе происходит зарождение центров кристаллизации и рост кристаллов

парафиновых углеводородов на поверхности, непосредственно контактирующей с нефтью. Протекание данной стадии значительно облегчается за счет первоначальной адсорбции нефтяных кислот и смолисто-асфальтовых веществ на стальной поверхности [32]. Агрегаты асфальтенов и смол могут рассматриваться в качестве дополнительных центров кристаллизации парафинов. Второй стадией образования АСПО является осаждение более крупных кристаллов углеводородов на покрытой парафинами поверхности.

Для борьбы с АСПО в промышленной практике применяют химические, тепловые, физические и механические методы [30, 32, 34]. Одним из наиболее эффективных и технологичных методов является использование химических реагентов, которые представлены ингибиторами АСПО, предназначенными для предотвращения образования отложений, и различными углеводородными растворителями, применяемыми для удаления сформировавшихся АСПО.

В качестве ингибиторов АСПО используют силикаты щелочных металлов, кислые органические фосфаты, полиакриламид, полимерные ПАВ, полиэтилен, атактический полипропилен, низкомолекулярный полиизобутилен, сополимеры этилена с винилацетатом, тройной сополимер этилена с винилацетатом и винилпирролидоном, соли высших синтетических жирных кислот, сульфатированный щелочной лигнин [30].

Наиболее эффективными растворителями АСПО являются композиции алифатических, нафтеновых и ароматических углеводородов в сочетании с полярными гетероатомными соединениями. Основу композиций чаще всего представляют мало- и неполярные соединения: жидкие углеводороды (сжиженные нефтяные газы и газовые фракции, газовый бензин, углеводородный конденсат), продукты нефтепереработки (гексановая фракция, керосин, широкая фракция легких углеводородов, бензол и его гомологи, смеси ароматических растворителей) [32, 34]. Полярные соединения в составе растворителей зачастую представлены спиртами, простыми и сложными эфирами и их производными. Все большее применение в качестве компонентов удалителей АСПО находят побочные продукты и отходы нефтепереработки и нефтехимии (бензол-

толуольная фракция, бутил-бензольная фракция, остаток вторичной ректификации бензинов, легкая и тяжелая смолы пиролиза, жидкие органические отходы производства этилена пиролизом этана, кубовые остатки производства бутиловых спиртов, метилкетона и др.) [34]. Для увеличения эффективности в растворители АСПО добавляют неионогенные ПАВ, сульфонаты, синтетические жирные кислоты, амины, ацетали.

1.2.3 Отложения неорганических солей

Основными компонентами отложений неорганических солей являются ангидрит CaSO_4 , гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, кальцит CaCO_3 , магнезит MgCO_3 , барит BaSO_4 , целестит SrSO_4 , галит NaCl [25, 31, 35]. Процесс отложения солей обусловлен возникновением состояния пересыщения водной системы слаборастворимыми соединениями, которые в значительных количествах содержатся в пластовых и попутно-добываемых водах [36]. Выделяют различные факторы, способствующие образованию отложений солей, основными среди которых являются изменение термобарических условий течения газоводонефтяного потока, изменение рН и дегазация пластовых вод, растворение и выщелачивание отдельных минералов породы коллекторов, смешение несовместимых пластовых вод между собой, а также с фильтрациями технологических жидкостей [25, 31, 36].

Зачастую отложения солей имеют накипеобразный вид, являются полиминеральными, содержат как неорганические, так и органические компоненты, характеризуются слоистой структурой. Непосредственно на стенках труб налипают слои микрокристаллического осадка, скрепленного органическими веществами, в составе следующих слоев по мере удаления от стальной поверхности наблюдается рост размеров кристаллов [35].

Для предотвращения солеотложений на практике применяют безреагентные и химические методы [31, 35]. К безреагентным методам относят обоснование выбора источников водоснабжения систем поддержания пластового давления

(ППД), применение защитных покрытий труб, своевременное проведение ремонтно-изоляционных работ, поддержание повышенного давления на забоях добывающих скважин. Широкое распространение в связи с высокой эффективностью получил метод использования химических реагентов – ингибиторов солеотложений.

Ингибиторами солеотложений являются моноамины, четвертичные аммонийные основания, полиалкиленамины, полиэтоксигированные амины, полимеры акрилового ряда, сополимеры на основе малеинового ангидрида, производные соединения сульфокислот, неорганические полифосфаты, органические фосфаты, фосфонаты, аминифосфонаты [30].

Методы удаления уже образовавшихся отложений солей подразделяют на механические и химические. Применение механических методов является достаточно дорогостоящим способом очистки, поэтому для удаления солеотложений более востребованы химические методы, суть которых заключается в проведении обработок скважин реагентами, эффективно растворяющими неорганические соли [31]. Для растворения карбонатов и хлоридов используют растворы соляной, уксусной и сульфаминовой кислот. Сложнее поддаются удалению сульфатные отложения, в данном случае применяют растворы соляной кислоты (метод пригоден для рыхлых и неплотных отложений) и комплексообразующих соединений (этилендиаминтетрауксусная кислота и ее соли), а также используют конверсию осадков воздействием щелочных реагентов (карбонаты и гидрокарбонаты натрия, гидроксиды натрия и калия) с последующим растворением полученных продуктов взаимодействия соляной кислотой [30, 31].

1.2.4 Миграция зерен минералов терригенного коллектора

Миграция зерен (суффозия) минералов терригенного коллектора приводит к сужению просвета пор, что, в свою очередь, снижает проницаемость коллектора [1, 27, 37, 38]. Освобождение частиц породы происходит под действием

фильтрационного потока на продуктивный пласт, данный процесс протекает особенно интенсивно при форсированных отборах жидкости. Другой причиной суффозии является выделение газа из нефти при снижении давления в призабойной зоне пласта, в этом случае дезинтеграция породы вызвана возникновением высоких давлений в местах схлопывания пузырьков газа [27]. Миграции зерен могут подвергаться различные минералы терригенного коллектора [1]. Для предотвращения суффозии используют гидродинамический и механический методы [39]. Гидродинамический метод применяют в относительно устойчивых породах, при этом не допускают высоких депрессий на пласт, ограничивая дебит скважинной продукции. Сущность механического метода заключается в создании различных преград на пути мигрирующих частиц. Метод реализуется путем использования синтетических смол и органосилов для скрепления пород коллектора и установки гравийных фильтров.

1.3 Минералогический состав и строение терригенных коллекторов

1.3.1 Общая характеристика терригенных коллекторов

В большинстве случаев под терригенными коллекторами понимают коллекторы, сложенные песчаниками, которые, в свою очередь, сцементированы глинистыми и карбонатными минералами [5].

Фильтрационно-емкостные свойства терригенных коллекторов варьируются в широких пределах как по латерали, так и с глубиной и во многом определяются минералогическим составом пород, наличием и содержанием карбонатно-глинистого цемента, медианным размером зерен, степенью отсортированности осадков, их уплотнением и преобразованием [40].

В зависимости от преобладающего размера зерен коллектора выделяют следующие группы пород: алевролит мелкозернистый (0,01-0,05 мм), алевролит крупнозернистый (0,05-0,10 мм), песчаник мелкозернистый (0,10-0,25 мм), песчаник среднезернистый (0,25-0,50 мм) [40].

По данным работы [41] пористость терригенных коллекторов Западной Сибири составляет 5-35 %, проницаемость – 0,1-3000 мД. Указанные полимиктовые терригенные коллекторы содержат 20-70 % кварца, 25-60 % полевых шпатов, 1-10 % слюд, 1-35 % пород разного состава, до 2 % акцессорных минералов (минералы-включения), 3-40 % глинистого и 0-20 % карбонатного цемента.

Авторы работы [42] исследовали песчаники девонских и рифейских отложений, ими сообщается, что породы образованы кварцем (80-99,8 %), полевыми шпатами (<1-20 %), обломками силицитовых пород (1-8 %), глинистыми минералами (<1-35 %), карбонатами (до 5 %), слюдами и акцессорными минералами.

Наиболее распространенные в терригенных коллекторах минералы и их химические формулы приведены в таблице 1.1 [1, 43, 44].

Среди полевых шпатов распространены натриевые (плагиоклазы ряда альбит-олигоклаз) и калиевые (ортоклаз и микроклин) разновидности. Слюдистые минералы представлены биотитом и мусковитом. Для карбонатных минералов характерны кальцит, доломит, анкерит и сидерит. Глинистые минералы расположены в виде пленок на контактах между зернами и в капиллярах породы – в связующей массе и между обломками. Состав глинистого цемента зачастую существенно меняется по разрезу и площади. Наиболее часто встречаются такие глинистые минералы, как каолинит (20-60 %), гидрослюды (6-45 %), хлориты (4-40 %) [41].

1.3.2 Кристаллические структуры минералов терригенных коллекторов

Практически все минералы терригенного коллектора относят к каркасным и слоистым силикатам, характеризующимся различными кристаллическими структурами [43].

Основным структурным звеном кристаллов силикатных минералов является тетраэдр, в центре которого находится ион кремния, а в вершинах – ионы

кислорода. Зачастую в кремнекислородных тетраэдрах наблюдается изоморфное замещение атомов кремния на атомы алюминия.

Таблица 1.1 – Основные минералы терригенного коллектора [1, 43, 44]

Минералы		Химическая формула
Кварц		SiO_2
Полевые шпаты	Ортоклаз	$\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$
	Микроклин	$\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$
	Альбит	$\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$
	Плагиоклазы	ряд минералов с крайними членами $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ и $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$
Слюды	Биотит	$\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_3(\text{OH})_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$
	Мусковит	$\text{KAl}_2(\text{OH})_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$
Глинистые минералы	Каолинит	$\text{Al}_4(\text{OH})_8[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$
	Иллит	$\text{K}(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2[(\text{OH})_2, (\text{H}_2\text{O})][(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}]$
	Монтмориллонит	$(\text{Ca}, \text{Mg}, \dots)(\text{Al}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mg})_2(\text{OH})_2 [(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$
	Хлорит	$(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al})_3(\text{OH})_2[(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}]$ $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al})_3(\text{OH})_6$
Карбонаты	Кальцит	CaCO_3
	Доломит	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
	Анкерит	$\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{CO}_3)_2$
	Сидерит	FeCO_3
Сульфаты	Гипс	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	Ангидрит	CaSO_4
Прочие минералы	Галит	NaCl
	Оксиды железа	$\text{FeO}, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Fe}_3\text{O}_4$

К подклассу каркасных силикатов относятся кварц и полевые шпаты [43].

Кристаллическая структура кварца представляет собой непрерывный трехмерный каркас из кремнекислородных тетраэдров (рисунок 1.1). Все заряды ионов кремния и кислорода полностью скомпенсированы, свободные связи для

присоединения дополнительных катионов в кристаллической структуре кварца отсутствуют [45].

Однако каркас оказывается отрицательно заряженным в случае замены части атомов кремния алюминием. Электронейтральность при этом достигается за счет катионов-компенсаторов K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , входящих в пустоты трехмерного каркаса. Данный ряд минералов называют полевыми шпатами.

В основе всех кристаллических структур полевых шпатов (рисунок 1.2) лежит сходный Si-Al-тетраэдрический каркас, образованный из четырехчленных колец $[(Si,Al)_4O_8]$. Особенности минералов данного подкласса обусловлены различиями в распределении ионов кремния и алюминия в тетраэдрах [46].

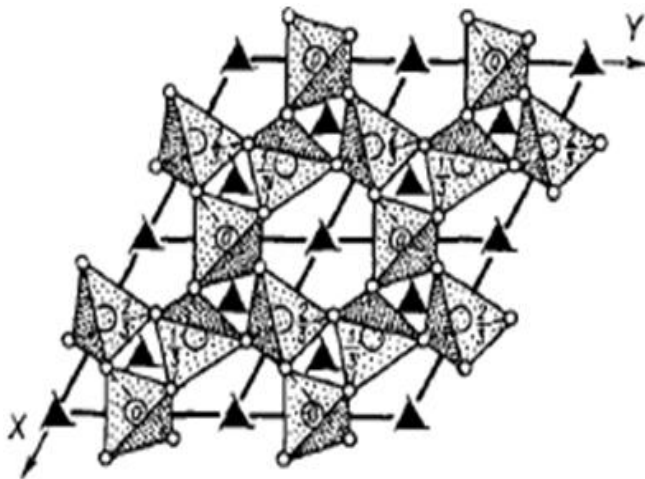


Рисунок 1.1 – Кристаллическая структура кварца [43]

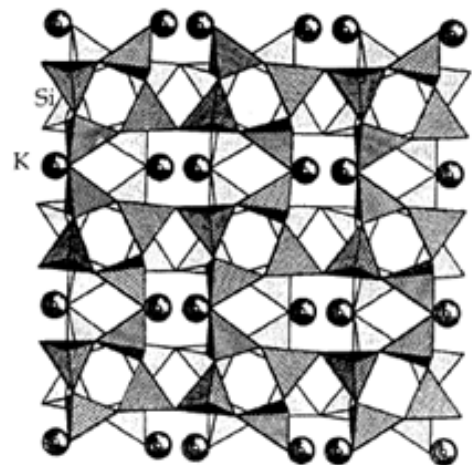


Рисунок 1.2 – Кристаллическая структура ортоклаза [43]

Слюды и глинистые минералы принадлежат к подклассу листовых или слоистых силикатов, так как их кристаллические структуры содержат тетраэдрические сетки – двумерные слои кремнекислородных и изоморфнозамещенных катионами алюминия тетраэдров [45].

Другой широко распространенной структурой в составе слюд и глинистых минералов являются октаэдрические сетки. Основу этого блока составляет октаэдр, в вершинах которого расположены гидроксильные группы или ионы кислорода, в центре находятся катионы алюминия, магния, железа.

Кристаллические решетки слюд и глинистых минералов состоят из закономерного сочетания тетраэдрических и октаэдрических сеток, которые называются пакетом, а пространства между пакетами – межпакетными пространствами [43]. Многообразие минералов, относящихся к подклассу слоистых силикатов, вызвано различиями комбинаций сеток тетраэдров и октаэдров, степеней изоморфного замещения, вариантов заполнения межпакетного пространства.

Фрагменты наиболее распространенных слоистых силикатов представлены на рисунках 1.3-1.6.

Зеренная структура каркасных и породообразующих силикатов существенно отличается по размерам и формам кристаллов, которые можно увидеть на микрофотографиях образцов горной породы (рисунки 1.7-1.11). Кристаллы кварца и полевых шпатов являются плотными, прочно упакованными структурами. Слюды и глинистые минералы, напротив, образуют агрегаты различных форм.

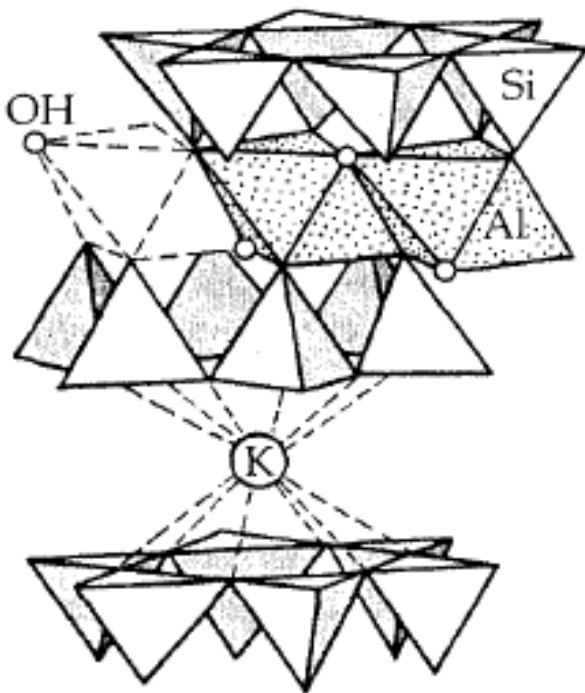


Рисунок 1.3 – Фрагмент кристаллической структуры мусковита [43]

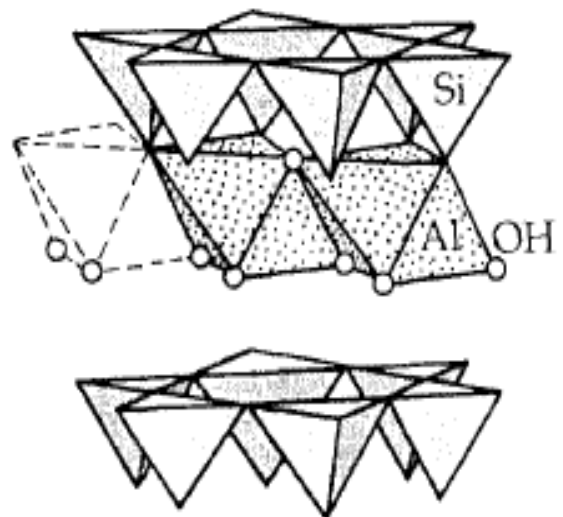


Рисунок 1.4 – Фрагмент кристаллической структуры каолинита [43]

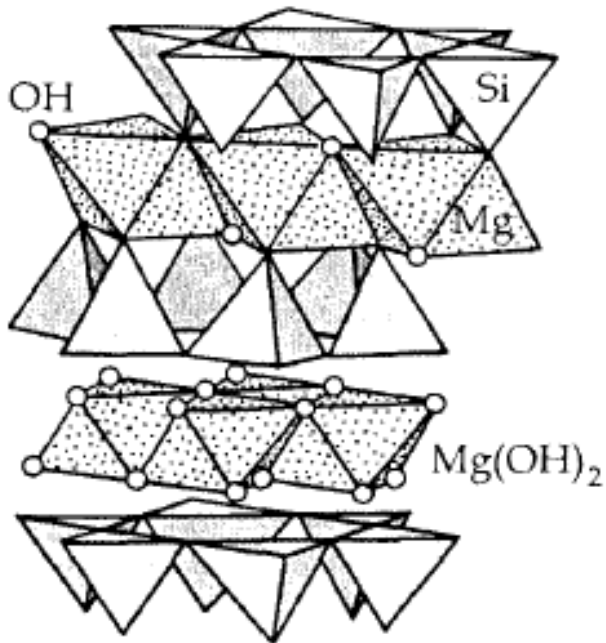


Рисунок 1.5 – Фрагмент кристаллической структуры хлорита [43]

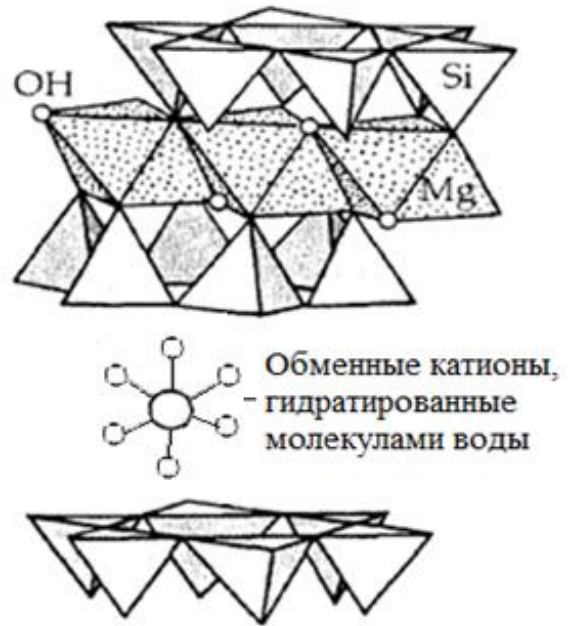


Рисунок 1.6 – Фрагмент кристаллической структуры монтмориллонита [43]

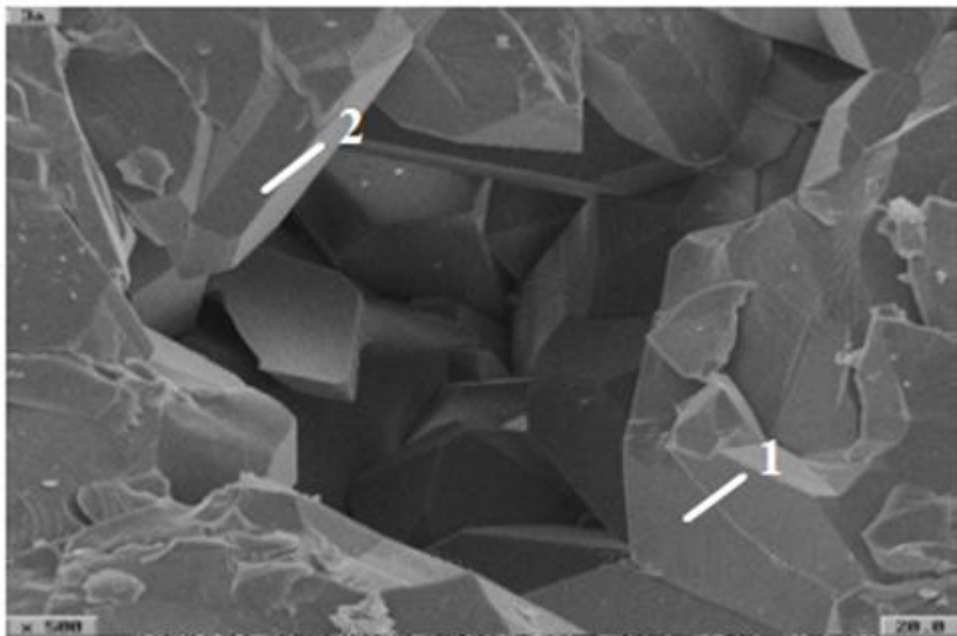


Рисунок 1.7 – Микрофотография скола образца горной породы (1 – полевои шпат; 2 – кварц) [47]

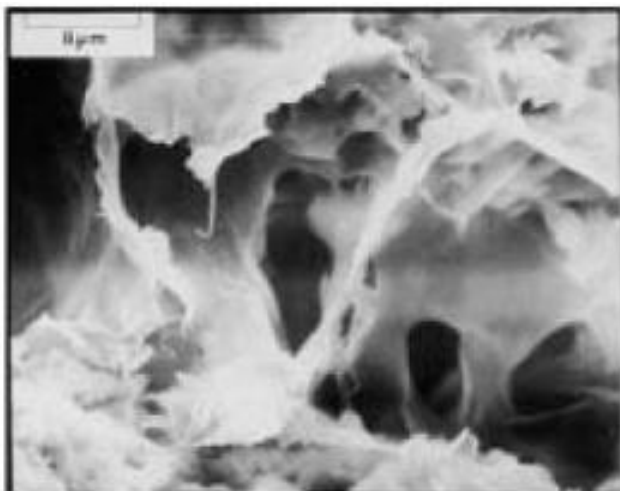


Рисунок 1.8 – Микрофотография кристаллов монтмориллонита [1]



Рисунок 1.9 – Микрофотография кристаллов каолинита [1]

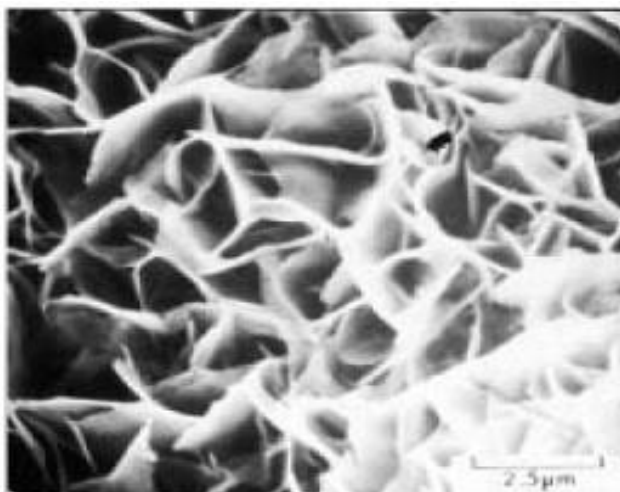


Рисунок 1.10 – Микрофотография кристаллов хлорита [1]

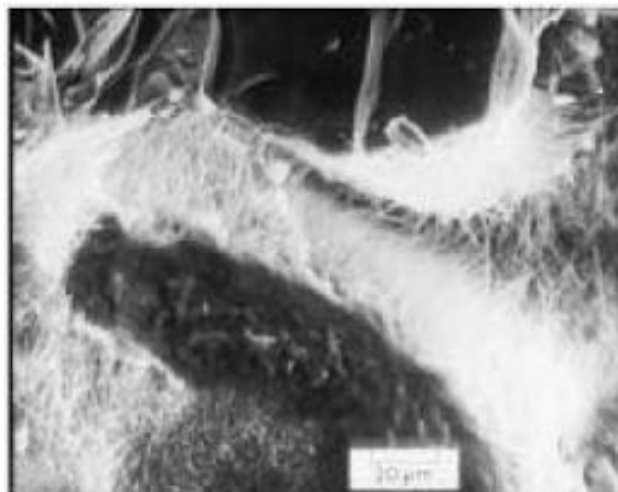


Рисунок 1.11 – Микрофотография кристаллов иллита [1]

В таблице 1.2 приведены значения удельных площадей поверхности минералов терригенного коллектора [1]. Представленные данные свидетельствуют о более высоких значениях площадей поверхности для глинистых минералов по сравнению с кварцем.

Таблица 1.2 – Удельные площади поверхности минералов коллектора [1]

№ п/п	Наименование минерала	Удельная площадь поверхности, м ² /г
1	Кварц	0,000015
2	Каолинит	22
3	Хлорит	60
4	Монтмориллонит	82
5	Иллит	113

1.4 Проблемы, возникающие при кислотных обработках терригенных коллекторов

Основными проблемами при проведении кислотных обработок в условиях терригенных коллекторов являются осадкообразование при взаимодействии кислотных композиций с минералами пласта, осаждение соединений железа, образование высоковязких эмульсий и осадков при контакте кислоты и пластовой нефти, коррозия промышленного оборудования.

1.4.1 Осаждение продуктов реакций кислот с минералами терригенного коллектора

Для обработок пород терригенных коллекторов широко применяют глинокислоту или грязевую кислоту – смесь плавиковой и соляной кислот [18]. Сложность минералогического состава терригенных коллекторов обуславливает протекание при кислотном воздействии различных химических реакций, в ходе которых образуется значительное количество продуктов, способных выпадать в осадок, коагулируя поры пласта [5, 48, 49].

В силу гетерогенного характера реакций кислотных составов с минералами коллектора, наряду с химическим составом отдельных силикатов большое влияние на растворимость кристаллов оказывает удельная площадь поверхности. Согласно величинам, представленным в таблице 1.2 для отдельных минералов,

высокая растворимость в кислых средах свойственна глинистым минералам. В случае каркасных силикатов скорости реакций с кислотами значительно меньше.

Химические реакции фтористоводородной кислоты с силикатами в зависимости от вида реагирующих веществ и глубины превращения продуктов реакций условно подразделяются на первичные, вторичные и третичные [1, 49].

При первичных реакциях плавиковая кислота непосредственно взаимодействует с минералами породы, образуя фтористые соединения кремния и алюминия по схеме (1.1):

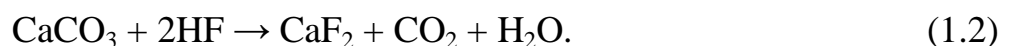


где M^+ – катион металла.

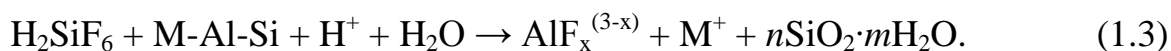
В схемах реакций здесь и далее условно используется формула кремнефтористоводородной кислоты H_2SiF_6 . В то же время в работе [50] упоминается, что H_2SiF_6 в кислой среде может гидролизироваться с образованием $\text{HSiF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и других продуктов ступенчатого гидролиза. Ввиду этого в реакциях HF с алюмосиликатами в ряде работ используется запись HSiF_5 [51-53].

Только первичные реакции приводят к разрушению силикатов с образованием соединений, растворимых в среде технологической жидкости, и обеспечивают улучшение проницаемости или удаление силикатных загрязнений продуктивного пласта [53].

Карбонатные минералы, присутствующие в терригенных коллекторах, взаимодействуя с HF (1.2), образуют осадки – фториды металлов [5]:



При протекании вторичных реакций (1.3) комплексы кремния и фтора реагируют с полевыми шпатами и глинистыми минералами, при этом продуктами взаимодействия являются фтористые соединения алюминия и гидратированные формы кремнезема:



При умеренных температурах вторичные реакции протекают достаточно медленно. В случае контакта отработанных растворов с пластовыми водами или водами системы ППД, содержащими соответствующие катионы, возможно выпадение малорастворимых солей щелочных металлов кремнефтористоводородной кислоты (1.4) [49]:



Скорость вторичных процессов заметно увеличивается выше 50 °С, реакции проходят практически полностью, причем глинистые минералы реагируют значительно быстрее полевых шпатов [52].

В диапазоне температур 65-105 °С также существует вероятность выпадения фторосиликатов, однако, в данном случае главной причиной их образования является растворение содержащих калий алюмосиликатов, что вызвано существенно меньшей растворимостью соединений калия по сравнению с солями натрия.

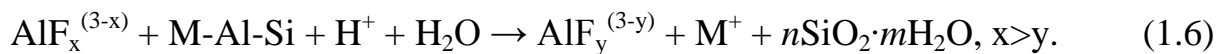
При высоких пластовых температурах (выше 120 °С) основным источником кольтматации пор пласта является осажденный кремнезем, который образуется при разложении алюмосиликатов под действием кислот на этапе предварительной промывки призабойной зоны растворами соляной кислоты [52].

Образующиеся в результате протекания первичных и вторичных реакций соединения фтора и алюминия способны взаимодействовать с кремнефтористоводородной кислотой (1.5), причем более реакционноспособными являются соединения алюминия с меньшим числом атомов фтора [49]:



Реакция (1.5) является обратимой и зависит от степени протекания первичных и вторичных процессов.

Третичные реакции характеризуются взаимодействием фтористых соединений алюминия с алюмосиликатами (1.6), при этом происходят перераспределение атомов фтора, уменьшение соотношения F/Al в отработанных растворах кислот, а также образование гидратированного кремнезема [50, 51]:



Скорость третичных реакций для полевых шпатов невысока, а в случае глинистых минералов значительно возрастает при температуре выше 90 °С.

Степень опасности образующихся осадков по отношению к фильтрационно-емкостным свойствам пласта зависит от следующих факторов [49, 54]:

- химическая природа осадка, в том числе растворимость в технологических промывочных жидкостях и пластовых флюидах;
- упорядоченность структуры продуктов реакций: аморфное или кристаллическое состояние;
- происхождение кольматанта: образование в результате протекания топохимической реакции или осаждение из объема раствора;
- морфология осадка: размер и форма частиц, обуславливающие возможность миграции и последующего закупоривания капилляров коллектора;
- концентрация частиц осаждающегося вещества.

Осаждение коллоидного кремнезема рассматривается исследователями в качестве одной из причин снижения проницаемости коллектора [55, 56]. Гидратированные формы кремнезема образуются при любых отношениях содержаний HF и HCl при протекании вторичных и третичных реакций, а также при разложении алюмосиликатов под действием соляной кислоты. Кольматация пор частицами кремнезема была косвенно установлена по снижению проницаемости в песчаных коллекторах и заметному снижению концентрации кремния в растворах кислот после реакции с породой коллектора.

Наряду с этим в работе [57] при изучении осаждения кремнезема в поровом пространстве при 38-121 °С было показано незначительное влияние $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ на проницаемость модели фильтрации. Керновый материал содержал 5 % полевых шпатов, 5 % каолинита и иллита. Аналогичные результаты были получены при фильтрации смеси HF и HCl и растворов H_2SiF_6 . На основе результатов исследования автор работы [57] приходит к выводу о топохимическом характере осаждения кремнезема на поверхности глинистых минералов без существенной коагуляции пор коллектора. Отмечается положительное влияние вторичных реакций на набухание и диспергирование глинистых минералов, а также на миграцию освободившихся зерен в фильтрационном потоке.

Выводы работы [57] критически обсуждены L.J. Kalfayan и D.R. Watkins [58]. По результатам их исследований, осаждение кремнезема происходит не только на глинистых минералах, но и на зернах кварца, в некоторых случаях наблюдается в виде частиц, способных к миграции, и приводит к значительному снижению проницаемости фильтрационной модели. Было определено, что осаждение кремнезема является не только функцией концентрации HF, но и отношения содержаний HF и HCl. В отдельных экспериментах фильтрация 1 % раствора плавиковой кислоты вызывала усиленную миграцию частиц породы.

По всей видимости, причиной столь разных результатов исследований в работах [57] и [58] является значительное количество факторов, влияющих на протекание процессов осаждения и суффозии: минералогия и фильтрационно-емкостные свойства коллектора, термобарические условия, вид и концентрация используемых реагентов, длина модели фильтрации, скорость закачки кислотных составов [49].

В работе [59] было показано, что осаждение коллоидного кремнезема в кислых средах протекает в две стадии. На первом этапе происходит быстрая полимеризация $\text{Si}(\text{OH})_4$ с образованием частиц среднего диаметра около 5 нм, а на второй стадии образовавшиеся частицы коагулируют. Скорость реакции значительно зависит от присутствия электролитов, причем степень влияния веществ убывает в ряду: $\text{AlCl}_3 > \text{CaCl}_2 > \text{MgCl}_2 > \text{NaCl}$. Повышение ионной силы

раствора и кислотности среды приводит к экспоненциальному росту скоростей обеих стадий.

В растворах кислот после реакции с породой присутствуют различные фтористые соединения алюминия $AlF_m^{(3-m)}$, где $m = 1-6$, а также соединения вида $Al(OH)_n^{(3-n)}$, где $n = 1-4$. На осаждение соединений алюминия и их состав в значительной степени влияют рН раствора и отношения содержаний HCl/HF и F/Al . Осаждение AlF_3 происходит при высокой концентрации HF и низком отношении HCl/HF , выпадение в осадок $Al(OH)_3$ наблюдается при низких концентрациях как HF , так и HCl [56]. В работе [60] при повышении рН отработанных растворов, содержащих эквимольные количества фтора и алюминия, был получен осадок состава $AlF(OH)_2$.

Соляная кислота наиболее часто используется в качестве вспомогательного реагента в составе грязевой кислоты, при этом HCl обеспечивает и поддерживает низкий уровень рН для предотвращения осадкообразования в результате протекания вторичных и третичных реакций, влияет на равновесные концентрации продуктов реакций для предотвращения осаждения фторидов кальция и магния, ускоряет реакции HF с алюмосиликатами, сдвигает равновесие в сторону образования фтористых соединений алюминия и кремния с меньшим числом атомов фтора, что снижает нецелевой расход плавиковой кислоты [61].

Вместе с этим соляная кислота способна растворять глинистые минералы (например, глины группы хлорита), что приводит к извлечению алюминия с поверхности минералов и дальнейшему разрушению кристаллической структуры с образованием аморфного кремнезема [62, 63].

Значительной нестабильностью в кислотах по сравнению с глинистыми минералами характеризуются цеолиты (например, анальцим), что обусловлено наличием в их кристаллических структурах системы полостей и каналов, которые обеспечивают интенсивный контакт кислоты с поверхностью минерала [49, 64].

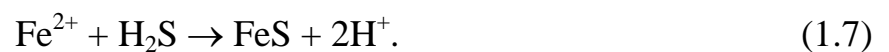
Расход соляной кислоты на реакции с карбонатными и глинистыми минералами способствует существенному повышению рН растворов, тем самым интенсифицируя процесс осадкообразования.

1.4.2 Осаждение соединений железа

Значительную опасность для проницаемости коллектора при кислотных обработках представляют соединения железа. Источниками ионов железа в растворах кислотных составов являются прокорродировавшие поверхности промышленного оборудования, окалина новых насосно-компрессорных труб и железосодержащие минералы коллектора (сидерит, глинистые минералы группы хлорита, гематит, магнетит) [49]. Также определенное количество катионов железа может содержаться в кислотных композициях. Как правило, нормируемое содержание железа в кислотном составе не превышает 10 мг/л.

По мере расходования кислоты на реакцию с минералами и кольматантами коллектора повышается рН растворов, что вызывает осаждение соединений железа: гелеобразный гидроксид Fe (III) выпадает в осадок при рН выше 2,2; гидроксид Fe (II) осаждается при рН выше 7,7 [65, 66]. Величина рН отработанных кислотных составов зачастую не превышает 5,5, поэтому основное внимание уделяется проблеме осаждения катионов трехвалентного железа [67].

Наличие сероводорода способствует осаждению катионов двухвалентного железа из отработанных растворов кислоты (рН приблизительно 2,0) в виде нерастворимого сульфида железа (1.7):



В присутствии сероводорода также возможно окисление ионов трехвалентного железа с осаждением элементарной серы (1.8) [65]:



1.4.3 Образование эмульсий и осадков при взаимодействии кислотных составов с пластовой нефтью

При взаимодействии кислот с пластовой нефтью происходит образование эмульсий и осаждение агрегатов асфальтенов, что приводит к кольматации пор и снижению проницаемости коллектора [1, 5, 68].

Образующиеся кислотонефтяные эмульсии могут быть как прямыми, так и обратными или инвертными. Способность данных эмульсий загрязнять капилляры коллектора обусловлена их высокой вязкостью, особенно это характерно для эмульсий типа «кислота в нефти» [20].

Важной причиной образования эмульсий и осадков при контакте кислоты с нефтью является агрегирование частиц асфальтенов.

Асфальтены представляют собой твердые высокоплавкие вещества черного цвета, не растворимые в алканах, но растворимые в ароматических углеводородах и других растворителях [69]. Асфальтены являются высококонденсированными и высокомолекулярными соединениями, содержат значительное количество гетероэлементов [70]. Молекула асфальтена может рассматриваться как продукт конденсации нескольких молекул нейтральных смол [69].

Нейтральные смолы – вязкие вещества бурого цвета, растворимые во многих растворителях, в том числе и в алканах. Молекулярные массы и содержание гетероэлементов для смол значительно меньше, чем для асфальтенов. Основными структурными единицами смолистых веществ являются конденсированные кольчатые системы, связанные между собой алифатическими цепочками и состоящие из ароматических, нафтеновых и гетероциклических колец с алкильными боковыми заместителями [69].

Понимание механизма образования эмульсий и осадков в системе кислотный состав – нефть невозможно без современных научных представлений о нефтяных дисперсных системах. Формирование частиц дисперсной фазы обусловлено различной склонностью химических соединений нефти к межмолекулярным взаимодействиям [71]. Такие взаимодействия наиболее

характерны для молекул асфальтенов и смол в результате образования водородных связей, слабых донорно-акцепторных связей, π - π - и p - π -сопряжения, диполь-дипольного взаимодействия и сил Ван-дер-Ваальса [69, 72]. В результате проявления указанных взаимодействий молекулы асфальтенов агрегируют и находятся в нефти в виде полиассоциатов – частиц дисперсной фазы, образующих ядро «мицеллы». Агрегаты асфальтенов сольватированы полярными молекулами смол, которые таким образом стабилизируют мицеллу в объеме жидких углеводородов, формирующих дисперсионную среду. Данные частицы называют сложными структурными единицами нефтяной дисперсной системы [69].

Альтернативный подход к вопросу стабилизации асфальтенов отрицает основную роль смол [73, 74]. Так, было показано, что молекулы асфальтенов в растворах толуола собираются в наноагрегаты, которые далее укрупняются с образованием кластеров, устойчивых в углеводородной среде. Аналогичные результаты были получены при изучении поведения асфальтенов в нефти. Безусловно, взаимодействие смол и асфальтенов необходимо принимать во внимание, однако, смолы были обнаружены в наноагрегатах асфальтенов в небольшом количестве, их массовая доля составила приблизительно 15 %.

Ситуация кардинально меняется, если в системе помимо углеводородного растворителя присутствует вода. В данном случае влияние смол на адсорбцию асфальтенов на межфазной границе существенно увеличивается. Обладая высокой поверхностной активностью, смолы одними из первых стремятся на границу раздела фаз, где впоследствии они будут замещены асфальтенами [75]. При этом количество адсорбированных на межфазной поверхности асфальтенов зависит от отношения содержаний смол и асфальтенов [76]. Молекулы или агрегаты асфальтенов, адсорбируясь на границе раздела фаз в системе вода – углеводород, значительно упрочняют бронирующую оболочку глобулы, что способствует образованию стойких эмульсий.

Частицы асфальтенов в случае неблагоприятных внешних воздействий значительно укрупняются и выпадают в осадок. К условиям, приводящим к потере агрегативной устойчивости нефтяной дисперсной системы, относят

изменения рН, температуры и давления, увеличение концентрации алифатического растворителя, добавление специфических ионов, снижение межфазного натяжения под действием ПАВ, окисление молекул асфальтенов.

Известно, что частицы асфальтенов несут отрицательный заряд [77]. По всей видимости, при контакте кислоты с нефтью происходит протонирование отрицательно заряженных центров молекул асфальтенов. Нейтрализация зарядов способствует укрупнению присутствующих агрегатов [78]. В зависимости от условий далее происходит либо упрочнение оболочек глобул эмульсий за счет снижения межфазного натяжения при адсорбции частиц, либо выпадение осадка при образовании крупных кластеров асфальтенов.

Проблема образования кислотнефтяных эмульсий усугубляется в присутствии тонкодисперсных частиц минералов коллектора, продуктов коррозии и неорганических осадков.

Способность нефтей образовывать эмульсию или осадок при контакте с кислотными составами была исследована в работе [79] на большом объеме экспериментального материала. Было обнаружено, что при взаимодействии с кислотой происходит преимущественно образование осадков в случае нефтей плотностью выше 889 кг/м^3 ($^{\circ}\text{API} \geq 27$) и с содержанием асфальтенов менее 3 % мас. Образование устойчивых эмульсий наблюдалось при контакте кислот с нефтями плотностью менее 918 кг/м^3 ($^{\circ}\text{API} \leq 22$) и с содержанием асфальтенов более 4 % мас.

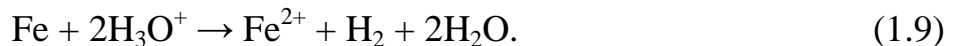
Присутствие катионов трехвалентного железа стимулирует образование осадков [1, 80]. Причиной интенсивного осадкообразования под влиянием катионов Fe^{3+} , вероятно, является нейтрализация отрицательных по заряду молекул асфальтенов. Нейтрализация молекул возможна в результате комплексообразования катионов Fe^{3+} с порфиринами, пиррольными и пиридиновыми кольцами, гидроксильными группами фенольных фрагментов асфальтенов. Катионы Fe^{3+} также способны катализировать реакции полимеризации смолисто-асфальтеновых веществ при высоких температурах [78].

1.4.4 Кислотная коррозия промышленного оборудования

Коррозией называют процесс самопроизвольного разрушения металлов вследствие их химического и электрохимического взаимодействия с внешней средой [31].

Использование водных растворов кислот многократно ускоряет коррозионный износ нефтепромышленного оборудования [7]. Возникающие при кислотных обработках коррозионные разрушения протекают по электрохимическому механизму, который состоит из нескольких стадий: катодный процесс выделения водорода, анодный процесс растворения металлов, процесс электро- и массопереноса [31, 81, 82].

Суммарная реакция растворения металла на примере железа в неокислительной кислоте, не содержащей растворенного кислорода, представлена на схеме (1.9) [81]:



Катодное выделение водорода представляет собой процесс восстановления ионов водорода на катодных участках металла. Катодная реакция протекает через такие стадии, как разряд (1.10), рекомбинация (1.11), электрохимическая десорбция (1.12) [81, 82]:

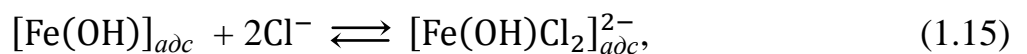
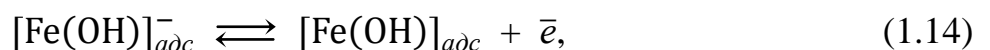


Одна из стадий (1.10)-(1.12) может быть лимитирующей и определять скорость всего катодного процесса.

Повышенная концентрация адсорбированного водорода на поверхности катодных участков металла облегчает проникновение атомов водорода в

металлическую решетку. Последующая рекомбинация атомарного водорода вызывает значительный рост внутреннего давления в местах скопления газообразного водорода. Данный процесс приводит к потере пластичности металла и называется водородным охрупчиванием. В случае высоких приложенных извне или остаточных растягивающих напряжений при охрупчивании возможно внезапное растрескивание стальных деталей и конструкций (водородное растрескивание) [83].

Анодное растворение металлов является сложным многостадийным процессом и представляет собой переход металла в виде ионов в раствор под влиянием анодной поляризации [81]. Анодный процесс включает в себя стадии химического или адсорбционно-химического взаимодействия поверхностных атомов металла с анионами, присутствующими в растворе, и молекулами растворителя [82]. В результате указанного взаимодействия образуются промежуточные каталитические комплексы, которые участвуют в электрохимической стадии растворения, постепенно превращаясь в конечные продукты. Один из возможных механизмов протекания анодного процесса в растворе соляной кислоты представлен на схемах (1.13)-(1.16) [81, 82]:



Парциальные электродные реакции коррозии являются сопряженными вследствие электро- и массопереноса, который заключается в перетекании электронов по металлу от анодных участков к катодными и соответствующем перемещении катионов и анионов в растворе [31].

На скорость протекания коррозии промышленного оборудования преимущественно влияют температура, скорость движения и концентрация раствора кислоты, давление, содержание растворенного кислорода, время

контакта с агрессивной средой, состав и состояние поверхности металла, дефекты и напряжения деталей и конструкций [31].

1.5 Применение химических реагентов для повышения эффективности кислотных обработок терригенных коллекторов

При растворении породы терригенного пласта грязевой кислотой происходит интенсивное осадкообразование, способное значительно ухудшить фильтрационно-емкостные свойства коллектора. На процесс образования осадков негативно влияют высокие пластовые температуры и концентрации плавиковой и соляной кислот, повышение рН растворов при реакциях карбонатных и глинистых минералов с соляной кислотой, увеличение продолжительности воздействия.

Для снижения осадкообразования при проектировании кислотных обработок на основе глинокислоты рекомендуется [49, 84-86]:

- использовать значительное содержание HCl по отношению к концентрации HF: при наличии натрийсодержащих полевых шпатов оптимальными значениями концентраций HCl и HF являются 13,5 и 1,5 % мас. соответственно; в случае калиевых разновидностей полевых шпатов и иллита – 9 и 1 % мас. соответственно;
- проводить предварительную обработку для удаления карбонатов в объемах не меньших, чем на основных глинокислотных стадиях обработки;
- сокращать время взаимодействия кислоты на реакцию с породой пласта вплоть до его полного отсутствия.

Для обеспечения необходимых физико-химических и технологических свойств кислотных композиций широкое применение находят различные химические реагенты. С целью повышения эффективности обработок предложено несколько путей модернизации фторсодержащих кислотных составов [5, 7]:

- замена HF фторидами аммония, кремнефтористоводородной и борфтористоводородной кислотами;
- замена HCl менее реакционноспособными кислотами;

- использование фторгенерирующих кислотных составов;
- применение ПАВ различного функционального назначения;
- введение стабилизаторов катионов трехвалентного железа;
- использование кислородсодержащих органических растворителей.

1.5.1 Замена плавиковой кислоты в глинокислотных составах

Для повышения эффективности обработок плавиковую кислоту во фторсодержащих составах заменяют на фториды аммония [87, 88], кремнефтористоводородную [89, 90] и борфтористоводородную [91, 92] кислоты.

В качестве преимуществ применения бифторида аммония по сравнению с плавиковой кислотой В.А. Сидоровским отмечаются большее увеличение среднего порового пространства в шлифах и улучшение растворения карбонатного цемента в фильтрационных каналах [4]. Другими важными преимуществами использования аммонийных солей фтористоводородной кислоты являются их меньшая токсичность, удобство транспортировки в труднодоступные районы и хранения в промышленных условиях [18].

Однако растворы бифторида аммония не только активнее растворов HF, но и являются более опасными для призабойной зоны по причине образования дополнительных видов осадков при взаимодействии с глинистыми минералами коллектора и повышения устойчивости кислотнефтяных эмульсий [4]. В связи с этим растворы бифторида аммония рекомендовано применять для обработок нагнетательных скважин, а также добывающих скважин с проницаемостью коллектора выше 10 мД. В случае воздействия на низкопроницаемые продуктивные пласты, а также объекты с высоким содержанием глинистого цемента необходимо использовать растворы плавиковой кислоты.

В то же время в работе [20] сообщается, что присутствие в растворах катионов NH_4^+ увеличивает растворимость продуктов реакций HF с минералами породы, обуславливая предпочтительность применения фторидов аммония при обработках терригенных коллекторов.

Замена HF на кремнефтористоводородную кислоту H_2SiF_6 способствует снижению скорости растворения минералов терригенного пласта. В работе [93] особо отмечается способность H_2SiF_6 препятствовать разрушению структуры породы и, следовательно, миграции зерен коллектора. Однако реакции H_2SiF_6 с глинистыми минералами сопровождаются интенсивным осадкообразованием, также протекающим при смешении растворов кремнефтористоводородной кислоты с пластовыми водами [7]. В связи с этим использование данного реагента в промысловой практике не обладает существенными преимуществами, за исключением более низкой стоимости по сравнению с плавиковой кислотой и фторидами аммония.

Использование вместо HF борфтористоводородной кислоты HBF_4 приводит к значительному замедлению растворения минералов терригенного пласта [1, 7], что обусловлено протеканием ступенчатого гидролиза с постепенным образованием плавиковой кислоты (1.17)-(1.18):



Результаты исследования эффективности действия растворов HBF_4 указывают на более продолжительное растворение минералов коллектора по сравнению с глинокислотными составами и высокую способность предотвращать миграцию зерен породы за счет образования незагрязняющего поровое пространство слоя боросиликатов, скрепляющего мелкодисперсные частицы [94]. В то же время в работе [95] показано, что параметры фильтрации через образцы керна практически идентичны для кислотных составов, содержащих HF и HBF_4 . Помимо этого, сообщается об осаждении аморфного кремнезема и снижении проницаемости модели фильтрации при остановках закачки растворов HBF_4 .

Указанные недостатки, а также заметное снижение скорости гидролиза в присутствии более сильных кислот, например HCl, и при повышении пластовой температуры ограничивают промышленное применение HBF_4 .

1.5.2 Замена соляной кислоты в глинокислотных составах

Для снижения реакционной способности во фторсодержащих составах соляную кислоту заменяют на карбоновые, сульфаминовую и ортофосфорную кислоты [7].

Среди карбоновых кислот вместо HCl применяют уксусную, муравьиную и лимонную кислоты [96-99]. Введение органических кислот обеспечивает замедление растворения алюмосиликатов, поддержание низких значений pH реакционной среды и снижение коррозионной активности составов. Использование карбоновых кислот рекомендуется при наличии в минералогическом составе коллектора алюмосиликатов, легко разлагающихся соляной кислотой (глинистые минералы группы хлорита, цеолиты), и карбонатных минералов. В качестве недостатков органических кислот необходимо отметить образование осаждающихся продуктов реакций при растворении породы пласта, а также относительно высокую стоимость данных реагентов.

Уменьшение реакционной способности жидкостей воздействия также достигается за счет совместного применения сульфаминовой кислоты $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ с HF или фторидами аммония [7, 100-103]. Сульфаминовая кислота характеризуется кристаллической формой, негигроскопичностью и устойчивостью в присутствии воздуха, что обуславливает удобство ее транспортирования и хранения. Основным недостатком растворов $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ является ее интенсивный гидролиз при повышенных температурах [7], который протекает двухстадийно: на первом этапе образуются гидросульфат-анионы, а на второй стадии – сульфат-анионы. Таким образом, использование растворов $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ ограничено кислотными обработками коллекторов с пластовой температурой, не превышающей 50-60 °C.

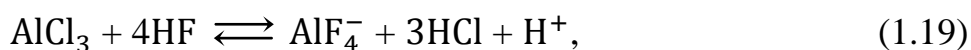
Интересные свойства приобретают глинокислотные составы при замене HCl на ортофосфорную кислоту H_3PO_4 [7, 104, 105]. Система HF/ H_3PO_4 , взаимодействуя с карбонатными минералами терригенного пласта, образует на их

поверхности защитный слой нерастворимых солей ортофосфорной кислоты, что препятствует развитию дальнейших реакций, способствует сохранению кислой среды растворов и предотвращает осаждение продуктов реакций HF с алюмосиликатами. Данный состав также обладает буферными свойствами в силу ступенчатой диссоциации H_3PO_4 , что обеспечивает постепенное выделение протонов водорода, поддерживая низкий уровень pH. Использование кислотного состава HF/ H_3PO_4 главным образом предназначено для обработок пластов, содержащих существенные количества карбонатных минералов. Недостатком использования состава HF/ H_3PO_4 является образование осадков (солей ортофосфорной кислоты), которые могут ухудшить фильтрационно-емкостные свойства низкопроницаемых коллекторов.

1.5.3 Использование фторсодержащих кислотогенерирующих составов

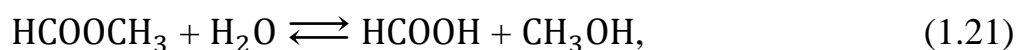
Для снижения скорости растворения породы терригенного коллектора известно применение фторсодержащих кислотогенерирующих составов (КГС).

Одним из способов создания КГС является совместное использование хлористого алюминия AlCl_3 и плавиковой кислоты или фторидов аммония [1, 7]. При этом образуется фтористый комплекс алюминия, который постепенно разрушается в процессе взаимодействия с минералами пласта (1.19)-(1.20):



Однако результаты экспериментов, проведенных на модели фильтрации при термобарических условиях пласта, показывают, что данный реагент характеризуется меньшей эффективностью, чем состав HF/HCl. Наряду с этим из опыта промысловых работ известно, что введение соединений алюминия в технологические жидкости способствует образованию отложений аморфных алюмосиликатов, загрязняющих призабойную зону пласта [1].

К другому типу КГС относят системы, содержащие сложные эфиры карбоновых кислот (метилформиат, метилацетат) и фторид аммония [1, 7, 106, 107]. При протекании гидролиза сложных эфиров образуются органические кислоты, которые далее взаимодействуют с NH_4F , выделяя плавиковую кислоту. Действие КГС представлено на схемах (1.21)-(1.22) на примере метилового эфира муравьиной кислоты:



Помимо снижения скорости растворения породы пласта достоинством данных составов является низкая коррозионная активность. В то же время при использовании подобных композиций отмечается образование различных осадков в силу невысокой кислотности составов и низкой растворимости продуктов реакций в органических средах. Наряду с этим широкое распространение рассматриваемых систем ограничено высокой стоимостью и пожаровзрывоопасностью сложных эфиров.

1.5.4 Применение поверхностно-активных веществ

ПАВ называют вещества, способные концентрироваться на поверхности раздела фаз. К ПАВ относят многие органические вещества, молекулы которых имеют дифильную структуру, содержат неполярную и полярную части [108].

Основной классификацией промышленно выпускаемых ПАВ является деление по способности к диссоциации и типу заряда образующихся ионов. В соответствии с этим выделяют катионные, анионные, неионогенные и амфолитные ПАВ [109]. Все указанные виды ПАВ находят применение в рецептурах кислотных композиций [110].

В кислотных составах ПАВ выполняют различные функции: снижение межфазного натяжения в системе кислота – углеводороды, замедление скорости

растворения минералов коллектора, разрушение кислотонефтяных эмульсий, предотвращение образования осадков при контакте с нефтью, обеспечение гидрофильности поверхности породы, ингибирование коррозионного разрушения промышленного оборудования [110].

Способность ПАВ адсорбироваться на границе раздела фаз снижает межфазное натяжение в системе кислота – пластовая нефть, что существенно уменьшает действие капиллярных сил, позволяя кислотному составу глубоко проникать в поры коллектора и облегчая удаление продуктов реакций после обработки [5].

Другим важным результатом адсорбции ПАВ является экранирование поверхности породы, что способствует замедлению скоростей реакций кислот с минералами пласта. Уменьшение скоростей взаимодействия, в свою очередь, благоприятно влияет на поддержание кислой среды при растворении глинистых и карбонатных минералов терригенного коллектора, препятствуя образованию осадков. Ввиду того, что адсорбция является характерной особенностью молекул ПАВ, многие представители данного класса реагентов обеспечивают снижение межфазного натяжения и замедление растворения минералов пласта [1, 5].

Для разрушения высоковязких кислотонефтяных эмульсий применяют деэмульгаторы, способствующие изменению состава и свойств адсорбционных слоев на поверхности глобул. Механизм действия реагентов-деэмульгаторов, согласно теории академика П.А. Ребиндера, сводится к адсорбции молекул деэмульгатора, обладающих более высокой поверхностной активностью, чем природные стабилизаторы эмульсий, при этом последние вытесняются с границы раздела фаз в системе кислота – нефть, ослабляя и разрушая бронирующие оболочки. При этом образовавшиеся адсорбционные слои деэмульгатора на поверхности глобул слабо препятствуют слиянию капель дисперсной фазы. Также молекулы деэмульгатора улучшают смачиваемость частиц природных стабилизаторов и механических примесей, формирующих бронирующие оболочки глобул, что способствует переходу данных частиц в объем кислотной или углеводородной фазы [111].

В качестве деэмульгаторов известно применение полиалкоксилатных блок-сополимеров и производных сложных эфиров, алкоксилатов фенолальдегидных смол, полиалкоксилатов полиолов и глицидилэфиров, полиаминполиалкоксилатов и их производных катионных полимеров, производных полиуретанов с полиалкоксилатами, поверхностно-активных полимеров [112].

При контакте с нефтью ПАВ в составе кислотных композиций способны предотвращать осаждение асфальтенов. Среди наиболее эффективных ПАВ данного класса выделяют алкиларилсульфокислоты и их соли [5, 112-115].

В работах [113, 114] были исследованы стабилизирующие свойства производных алкилбензолов с различными функциональными группами по отношению к агрегации асфальтенов в растворах алифатических углеводородов. Было показано, что стабилизирующая активность соединений повышается с ростом полярности заместителя и увеличивается в следующем ряду: $-H < -(OC_2H_4)_2OH < -OH < -SO_3H$ [113].

На основе результатов ИК-спектроскопии было предположено, что в случае *n*-(*n*-додecil)бензолсульфокислоты (кислота Льюиса) происходит разрыв связи $S(O_2)O-H$ и дальнейшее присоединение сульфоната к молекуле асфальтена (основание Льюиса) по ненасыщенной связи в соответствии с механизмом электрофильного присоединения [114].

Возможным механизмом взаимодействия алкиларилсульфокислот с асфальтенами также является обмен между ними кислотными и основными группами [114].

Существенное влияние на агрегацию асфальтенов оказывают катионы трехвалентного железа, поэтому для предотвращения образования осадков совместно с ПАВ применяют стабилизаторы ионов Fe^{3+} .

В работе [116] представлено сравнение способностей кислотных составов, содержащих катионные и анионные ПАВ, образовывать эмульсии и осадки при контакте с нефтью. Установлено, что анионные ПАВ обладают высокими стабилизирующими свойствами по отношению к агрегации асфальтенов, но в то же время образуют кислотонефтяные эмульсии и требуют применения не только

реагентов-стабилизаторов катионов Fe^{3+} , но и неионогенных или катионных ингибиторов коррозии и деэмульгаторов. Катионные ПАВ препятствуют осаждению асфальтенов и не стабилизируют эмульсии, однако, их действие ограничено кислотными обработками карбонатных коллекторов, гидрофильность которых они обеспечивают.

Другими ПАВ, препятствующими осаждению асфальтенов, являются этоксилированные алкилфенолы, алкоксилированные алкилзамещенные фенолсульфонаты, сложные эфиры и соли сульфированных жирных кислот [112].

ПАВ в составе кислотных композиций способны регулировать смачиваемость породы пласта. В условиях пористого пространства более высокими фильтрационными характеристиками обладают жидкости, не смачивающие стенки капилляров. Таким образом, в случае фильтрации нефти предпочтительна гидрофильная поверхность коллектора. Гидрофильность терригенных пластов обеспечивают анионные (алкиларилсульфонаты) и неионогенные (алкилэтоксилаты, алкилфенилэтоксилаты) ПАВ [5, 112].

Использование ингибиторов является эффективным способом предотвращения или замедления коррозионных разрушений промышленного оборудования [81, 82]. Многие ингибиторы коррозии являются ПАВ, растворимыми в кислых средах и способными к концентрированию на границе раздела фаз кислота – металл или образованию экранирующей пленки на металлической поверхности [7, 81]. Замедление коррозии под действием ингибиторов в основном связано с их воздействием на кинетику парциальных электродных реакций, строение двойного электрического слоя, величину электродного потенциала и долю поверхности металла, на которой протекают коррозионные процессы [111].

К ингибиторам кислотной коррозии относят гетероциклические соединения с атомами кислорода, азота, серы, высокомолекулярные спирты, альдегиды, амины, амиды, сульфоновые кислоты, жирные кислоты и их производные, четвертичные аммониевые, фосфониевые и пиридиниевые соединения, производные тиокарбамида, тиамида, тиосемикарбазида, тиазины и

тиоуреазолы, сильно ненасыщенные ароматические и алифатические системы и многие другие [7, 81, 82, 117, 118].

1.5.5 Использование химических реагентов, стабилизирующих катионы трехвалентного железа

В качестве наиболее эффективных химических реагентов для предупреждения негативного действия катионов Fe^{3+} применяют комплексообразователи и восстановители [1, 5, 7, 112]. Комплексообразование и восстановление катионов трехвалентного железа препятствуют осаждению соединений железа по мере нейтрализации кислотности раствора и агрегации асфальтенов при взаимодействии кислотного состава с пластовой нефтью.

Комплексообразователями Fe^{3+} в кислой среде являются уксусная, лимонная, щавелевая, аскорбиновая, салициловая, молочная, глутаровая, винная, глюконовая, эриторбовая, этилендиаминтетрауксусная, нитрилотриуксусная кислоты и их натриевые соли, а также нитрилотриметиленфосфоновая, гидроксиэтилидендифосфоновая кислоты и другие [7]. Указанные соединения значительно различаются температурными пределами стабильности железных комплексов. Например, молочная кислота эффективна до $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, уксусная и глюконовая кислоты – до $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ [1].

Комплексообразующие реагенты, за исключением уксусной кислоты, имеют кристаллическую или порошкообразную товарную форму, растворимы в воде и растворах кислот, обладают низкой коррозионной активностью по отношению к стали. Следует отметить, что введение натриевых солей комплексообразователей в растворы HCl приводит к снижению ее концентрации вследствие образования органических кислот. Присутствующие в кислотных составах ПАВ способны связывать комплексоны мицеллами, снижая эффективную концентрацию комплексообразователя в растворе [7].

Для восстановления ионов Fe^{3+} до двухвалентного состояния известно использование ионов металлов в восстановленном состоянии (например, катионы

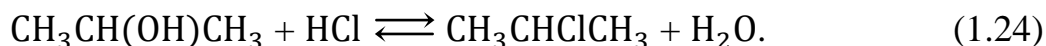
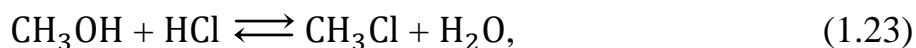
Cu^+ или Sn^{2+}), иодидов, иода, гидрохлорида гидразина, гидроксиламина, восстанавливающих кислот (муравьиная и фосфорноватистая кислоты) в присутствии катионов Sb^{5+} или Cu^{2+} , эриторбовой или аскорбиновой кислот, тиокислот (например, тиогликолевая кислота) при введении иодидов или катионов Cu^{2+} [7, 112].

1.5.6 Применение кислородсодержащих органических растворителей

В рецептурах кислотных композиций широкое применение находят кислородсодержащие органические растворители, среди которых используют спирты и целлозольвы [1, 5].

Наиболее распространенными спиртами являются метанол и пропанол-2. Добавление спиртов способствует удалению водных блокад, снижению межфазного натяжения на границе с углеводородами, улучшению очистки коллектора после обработки, замедлению реакционной активности кислот. Введение в кислотный состав спиртов также позволяет снизить содержание воды, что необходимо в присутствии склонных к набуханию глинистых минералов. Помимо этого, спирты в отличие от ПАВ не склонны к адсорбции на породе коллектора, что обеспечивает более глубокое проникновение жидкости воздействия в пласт [5].

Однако применение спиртов характеризуется рядом недостатков, таких как высокие эффективные концентрации (20 % об. и более), низкая температура вспышки, повышение коррозионной активности, удорожание себестоимости кислотного состава. Наряду с этим в присутствии спиртов ухудшается совместимость кислотных составов с пластовыми водами, что обусловлено уменьшением растворимости солей в растворах, содержащих органические соединения. Другим недостатком спиртов является их способность реагировать с кислотами с образованием побочных продуктов (1.23)-(1.24):



Подобные реакции являются необратимыми, что приводит к безвозвратному снижению концентрации кислот в растворах. Кроме того, образовавшиеся хлорорганические соединения могут растворяться в углеводородной фазе и впоследствии дезактивировать катализаторы установок переработки нефти [1].

Помимо спиртов в кислотных составах применяют целлозольвы (простые моноалкиловые эфиры этиленгликоля), которые в научно-технической литературе зачастую называют взаимными растворителями в силу их высокой растворимости как в углеводородных, так и в водных средах. К достоинствам использования целлозольвов относят снижение межфазного натяжения, предотвращение водных блокад, обеспечение гидрофильности поверхности коллектора, снижение адсорбции ПАВ, отмыв нефти с породы пласта, разрушение кислотонефтяных эмульсий, улучшение выноса продуктов реакции после обработки [1]. Широко применяемым реагентом является бутилцеллозольв – монобутиловый эфир этиленгликоля.

Среди недостатков использования бутилцеллозольва отмечают его адсорбцию на поверхности породы коллектора, что уменьшает концентрацию соединения по мере продвижения кислотного состава, увеличивая межфазное натяжение на границе с углеводородами и повышая устойчивость кислотонефтяных эмульсий [119]. Также целлозольвы подобно спиртам взаимодействуют с соляной кислотой, образуя хлорорганические продукты реакций, которые являются каталитическими ядами установок нефтеперерабатывающих заводов.

Выводы по главе 1

Одним из наиболее универсальных и широко распространенных способов интенсификации нефтедобычи является метод кислотных обработок, который в условиях терригенного коллектора направлен на растворение загрязняющих веществ и чувствительных к кислым средам минералов пласта. В то же время при проведении кислотных обработок возникает ряд проблем, ухудшающих фильтрационно-емкостные свойства коллектора. Значительную роль при снижении эффективности воздействия играют процессы осадкообразования.

Взаимодействие фторсодержащих кислотных составов с минералами породы терригенных коллекторов сопряжено с протеканием интенсивного образования осадков, которое зависит от концентрации кислот, температуры пласта, продолжительности обработки, pH растворов. В ходе проведения литературного обзора отмечается недостаточность сведений в области исследований осадкообразования при кислотных обработках терригенных коллекторов, что, по всей видимости, обусловлено сложностью химизма протекающих реакций и отсутствием надежных методик количественного лабораторного определения.

Другой существенной проблемой является образование высоковязких эмульсий и осаждение асфальтеновых агрегатов при взаимодействии кислотных составов с пластовыми нефтями. Данные процессы заметно интенсифицируются в присутствии катионов трехвалентного железа, осаждение соединений которых при нейтрализации кислотных составов также представляет значительную опасность для проницаемости коллектора.

Помимо этого, эффективность кислотных обработок снижается за счет высокого межфазного натяжения в системе кислота – углеводороды, высокой скорости растворения минералов коллектора, изменения смачиваемости поверхности породы пласта, коррозионных разрушений промышленного оборудования.

Несмотря на многочисленные предложенные варианты замены, наиболее доступным и востребованным фторсодержащим кислотным составом в настоящее время остается грязевая кислота – смесь HF или ее аммонийных солей и HCl. Согласно обзору научно-технической литературы, имеются противоречивые данные об осадкообразовании при замене плавиковой кислоты на фториды аммония в составе грязевой кислоты.

Для предупреждения осадкообразования и обеспечения необходимых физико-химических и технологических свойств в рецептуры кислотных композиций вводят ПАВ различного функционального назначения, в том числе алкиларилсульфокислоты и их соли, органические кислоты, реагенты-стабилизаторы катионов трехвалентного железа комплексообразующего и восстанавливающего действия, а также кислородсодержащие органические растворители.

Глава 2 Экспериментальная часть. Методы исследования

2.1 Подготовка кернавого материала к исследованию процессов растворения

Из отобранных для исследования полноразмерных кернов выпиливали несколько кубиков горной породы с помощью механического отрезного станка. Полученные образцы кернавого материала экстрагировали спиртобензольной смесью в аппарате Сокслета. Далее экстрагированные и высушенные образцы породы измельчали до полного просева через сито с размером ячеек 50 мкм.

На приборе ПСХ-4 определяли удельную площадь поверхности измельченных порошков, которая для исследованных образцов кернавого материала изменялась в диапазоне 647-675 м²/кг.

Подготовленные к исследованию образцы кернавого материала хранили в эксикаторе над хлористым кальцием.

2.2 Определение минералогического состава кернавого материала и идентификация кристаллических фаз осадков. Определение степени кристалличности образцов

Определение минералогического состава горных пород и идентификацию кристаллических фаз осадков осуществляли с помощью рентгеновского порошкового дифрактометра ARL X'TRA компании Thermo Scientific. Источником излучения являлась рентгеновская трубка с медным анодом. Дифрактограммы регистрировали в интервале углов от 4° до 60° 2θ при скорости сканирования 1°/мин.

Качественный рентгенофазовый анализ проводили с использованием программного обеспечения Crystallographica Search-Match и базы дифракционных стандартов PDF-2. Для выполнения количественного рентгенофазового анализа применяли программу Siroquant.

Степень кристалличности определяли по полученным дифрактограммам в программном пакете Crystallinity.

2.3 Определение растворимости породы терригенного коллектора

В тефлоновый стакан помещали навеску кернового материала, доведенную до постоянной массы, и приливали кислотный состав, объем которого пятикратно превышал массу породы. Стакан герметично закрывали крышкой и помещали в водяную баню с заданной температурой. По истечении времени термостатирования содержимое стакана переносили на бумажный фильтр, предварительно доведенный до постоянной массы. По окончании фильтрации прореагировавшего кислотного состава емкость меняли. Далее аккуратно смывали остатки керна дистиллированной водой со стенок тефлонового стакана, после чего породу на фильтре многократно промывали и сушили до постоянной массы. Растворимость кернового материала P , % мас., рассчитывали по формуле (2.1):

$$P = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100 \% , \quad (2.1)$$

где m_1 – масса керна до обработки, г;

m_2 – масса керна после обработки, г.

2.4 Определение элементного состава кислотных композиций после растворения породы

Элементный состав кислотных композиций после взаимодействия с породой терригенного коллектора определяли с помощью спектрометра последовательного рентгенофлуоресцентного анализа ARL PERFORM'X компании Thermo Scientific. Источником излучения являлась рентгеновская

трубка с родиевым анодом. Анализ выполняли с использованием системы гелиевой продувки. Определение содержаний элементов проводили бесстандартным методом в программном комплексе UniQuant.

2.5 Определение массовой доли осадка при охлаждении кислотных составов после растворения породы коллектора

В случае образования заметного количества осадка в кислотном составе после растворения кернового материала раствор с осадком отфильтровывали через бумажный фильтр с постоянной массой. Частицы осадка аккуратно смывали дистиллированной водой со стенок емкости на фильтр. Осадок многократно промывали и сушили до постоянной массы. Массовую долю осадка w_1 , % мас., рассчитывали по формуле (2.2):

$$w_1 = \frac{m_{oc}}{m_1} \cdot 100 \% , \quad (2.2)$$

где m_{oc} – масса осадка, г.

2.6 Определение массовой доли осадка при нейтрализации кислотных составов после взаимодействия с породой коллектора

Для исследования осадкообразования при снижении кислотности растворов порцию кислотного состава после растворения горной породы нейтрализовывали до значений рН в диапазоне 3-7. Повышение рН осуществляли путем добавления к прореагировавшим составам 10 %-ного раствора гидроксида натрия в соответствии с методическими подходами, описанными в работах [120, 121]. Полученный осадок переносили на бумажный фильтр с постоянной массой, промывали дистиллированной водой, сушили до постоянной массы. Массовую долю осадка w_2 , % мас., рассчитывали по формуле (2.3):

$$w_2 = \frac{m_{oc} \cdot V_1}{m_1 \cdot V_2} \cdot 100 \% , \quad (2.3)$$

где V_1 – объем кислотного состава, взятый для обработки породы, см³;
 V_2 – объем кислотного состава, взятый для нейтрализации, см³.

2.7 Идентификация структур соединений осадков методом ИК-спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения

Подтверждение результатов рентгенофазового анализа осадков и идентификацию соединений их аморфной фазы проводили с помощью ИК-Фурье-спектрометра Nicolet iS10 с приставкой однократного нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) Smart iTR (кристалл ZnSe) компании Thermo Scientific. Спектральный диапазон съемки составлял 4000...650 см⁻¹, максимальное спектральное разрешение – 0,4 см⁻¹, точность по волновым числам – 0,01 см⁻¹.

2.8 Проведение растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа

Изменения микроструктуры зерна при воздействии кислотными составами изучали методами растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа. Исследования проводили с привлечением сканирующего электронного микроскопа JSM 6610 LV компании JEOL, оборудованного энергодисперсионным спектрометром IE350 компании Oxford Instruments.

Для проведения исследований на отрезном станке из полноразмерного зерна выпиливали образцы прямоугольной формы, которые далее экстрагировали спиртобензольной смесью в аппарате Сокслета. Поверхность экстрагированных образцов породы выравнивали на шлифовально-полировальном станке. Часть

подготовленных образцов подвергали воздействию исследуемых кислотных составов при 80 °С в течение 4 часов.

Для снятия заряда, образующегося при взаимодействии электронного пучка с поверхностью керна, отполированные образцы сравнения и образцы после кислотной обработки напыляли тонким платиновым покрытием, толщина которого составляла 20 нм. Напыление производили в аппарате JFC-1600 компании JEOL. Подготовленные к изучению образцы приклеивали к препаратодержателю электропроводящим углеродным скотчем.

Съемку образцов проводили в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении 30 кВ.

2.9 Определение термической стабильности кислотных составов

Термическую стабильность кислотных составов определяли по их способности сохранять гомогенность при повышении температуры.

Исследуемый кислотный состав наливали в тефлоновый стакан с герметично закрывающейся крышкой. Затем стакан помещали в водяную баню с заданной температурой. По истечении 1 часа стакан извлекали из бани и визуально оценивали состояние раствора. Критериями стабильности кислотных составов являлись прозрачность растворов и отсутствие выделения второй фазы или образования осадка.

2.10 Определение межфазного натяжения в системе кислотный состав – углеводород

Межфазное натяжение на границе системы кислотный состав – углеводород определяли методом объема капли с помощью автоматического сталагмометра АЖЦ 2.784.001. В качестве углеводородной фазы использовали осветительный керосин КО-25. Внешний радиус использованного капилляра составлял 0,85 мм.

2.11 Определение физико-химических свойств нефтей

Методы определения физико-химических свойств образцов нефтей, использованных в работе, представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Методы определения физико-химических свойств нефтей

№ п/п	Наименование показателя	Метод исследования
1	Плотность	ГОСТ 3900-85 Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности
2	Кинематическая вязкость	ГОСТ 33-2000 Нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической вязкости и расчет динамической вязкости
3	Температура застывания	ГОСТ 20287-91 Нефтепродукты. Методы определения температур текучести и застывания
4	Массовая доля воды	ГОСТ 2477-65 Нефть и нефтепродукты. Метод определения содержания воды
5	Структурно-групповой состав	Жидкостная хроматография с использованием прибора ХЖ-1

2.12 Определение структурно-группового состава нефтей и осадков, полученных из кислотонефтяных смесей

Структурно-групповой состав нефтей и осадков, полученных из кислотонефтяных смесей, определяли с помощью жидкостного хроматографа ХЖ-1 (ТУ 38.115.203-81).

В качестве неподвижной фазы в колонке применяли силикагель марки КСК (фракция 40-60 мкм). В качестве подвижной фазы готовили две смеси растворителей. Элюент № 1 содержал следующие компоненты (% об.): изооктан – 85; дихлорэтан – 2; этилацетат – 2; этанол – 11. Элюент № 2 состоял из

хлорбензола (75 % об.) и этанола (25 % об.). При использовании элюента № 1 анализировали парафино-нафтеновые углеводороды, моноциклические, бициклические и полициклические арены, смолы. Элюент № 2 обеспечивал вытеснение из колонки асфальтенов.

В случае анализа осадков, полученных при взаимодействии кислотных составов с нефтью, навеску предварительно растворяли в смеси этанола (25 % об.) и толуола (75 % об.), при этом объем смеси трехкратно превышал массу осадка.

2.13 Определение способности кислотных составов к образованию эмульсий и осадков при взаимодействии с нефтями

Для изучения процессов образования эмульсий и осадков при взаимодействии кислотных составов с нефтями готовили кислотонефтяную смесь, содержащую равные объемы компонентов. Смесь тщательно перемешивали в течение 30 секунд, термостатировали при 80 °С в течение 30 минут и далее фильтровали через мелкоячеистое сито с размером ячеек 150 мкм. Удерживаемую капиллярными силами в ячейках сита нефть удаляли фильтрацией дистиллированной воды с температурой 80 °С, объем которой не превышал двукратного объема кислотонефтяной смеси. Оценку опыта проводили по результатам визуального осмотра поверхности сита.

Эксперименты также выполняли при добавлении в кислотный состав 0,5 % мас. катионов Fe^{3+} , активирующих образование эмульсий и осадков. Катионы трехвалентного железа вводили в кислотные композиции в виде водного раствора $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, содержащего 10 % мас. Fe^{3+} .

Массовую долю осадка w_3 , % мас., рассчитывали по формуле (2.4):

$$w_3 = \frac{m_{oc}^c}{V_H \cdot \rho_H} \cdot 100 \% , \quad (2.4)$$

где m_{oc}^c – масса осадка на сите, г;

V_n – объем нефти, взятый для эксперимента, см³;

ρ_n – плотность нефти, г/см³.

2.14 Определение скорости растворения стали

Для определения скорости растворения металла в среде кислотного состава пластины из стали Ст3 зачищали шлифовальной шкуркой с зернистостью 16 и крупнее. С использованием штангенциркуля измеряли геометрические размеры пластин. Образцы промывали последовательно спиртом и ацетоном, сушили на воздухе 1-2 минуты и взвешивали.

Подготовленные пластины погружали в анализируемый кислотный состав, при этом пластины подвешивали таким образом, чтобы они не соприкасались со стенками и дном емкости, а верхняя часть образцов была ниже уровня жидкости на 10 мм.

Время контакта с агрессивной средой для экспериментов при 20 °С составляло 24 часа, а для опытов при 80 °С – 2 часа. По истечении заданного времени пластины извлекали из раствора и промывали в проточной воде с использованием мягкой щетки. Высушенные до постоянной массы пластины взвешивали.

Скорость растворения стали v , г/(м²·ч), рассчитывали по формуле (2.5):

$$v = \frac{m_1^n - m_2^n}{S_n \cdot t}, \quad (2.5)$$

где m_1^n – масса пластины до опыта, г;

m_2^n – масса пластины после опыта, г;

S_n – площадь пластины, м²;

t – продолжительность эксперимента, ч.

2.15 Физическое моделирование кислотных обработок при термобарических условиях залегания пласта

Физическое моделирование кислотных обработок осуществляли путем фильтрации кислотных составов через пористую среду при термобарических условиях залегания пласта. Эксперименты проводили на водонасыщенной модели фильтрации и модели с остаточной нефтенасыщенностью с использованием фильтрационной установки высокого давления HP-CFS.

Для изготовления моделей фильтрации из полноразмерного керна выпиливали цилиндрические образцы диаметром 30 мм. Далее образцы экстрагировали спиртобензольной смесью в аппарате Сокслета.

Для приготовления водонасыщенной модели фильтрации экстрагированные и высушенные образцы насыщали 3 %-ным раствором хлорида аммония NH_4Cl . Для данной модели определяли значение порового объема и коэффициент открытой пористости.

В случае модели с остаточной нефтенасыщенностью экстрагированные и высушенные образцы насыщали модельной пластовой водой, далее определяли значение порового объема и коэффициент открытой пористости, после чего образец вставляли в кернадержатель и проводили последовательную закачку пластовой воды и дегазированной нефти. На следующем этапе подготовки нефть вытесняли 3 %-ным раствором NH_4Cl .

Эксперименты на подготовленных моделях фильтрации выполняли в соответствии с методикой, изложенной в работе [5]. Изменение коэффициента фазовой проницаемости пористой среды определяли при фильтрации 3 %-ного раствора NH_4Cl , обладающего ингибирующим действием по отношению к набуханию и диспергированию глинистых минералов. Коэффициент фазовой проницаемости K_{ϕ} , мкм², рассчитывали по формуле (2.6):

$$K_{\phi} = \frac{\mu \cdot L \cdot Q}{3600 \cdot S \cdot \Delta P \cdot 0,980665}, \quad (2.6)$$

где μ – динамическая вязкость прокачиваемой жидкости, мПа·с;
 L – длина образца керна, см;
 Q – расход жидкости, см³/ч;
 S – площадь сечения образца керна, см²;
 ΔP – перепад давления, ат;
3600 – числовой коэффициент перевода единиц измерения времени;
0,980665 – числовой коэффициент, учитывающий перевод единиц измерения давления и проницаемости.

Фактор остаточного сопротивления $R_{\text{ост}}$ определяли по формуле (2.7):

$$R_{\text{ост}} = \frac{K_{\phi}^0}{K_{\phi}^k}, \quad (2.7)$$

где K_{ϕ}^0 – начальный коэффициент фазовой проницаемости, мкм²;
 K_{ϕ}^k – конечный коэффициент фазовой проницаемости, мкм².

Коэффициент восстановления проницаемости β по результатам проведения кислотной обработки рассчитывали по формуле (2.8):

$$\beta = \frac{1}{R_{\text{ост}}}, \quad (2.8)$$

Выводы по главе 2

В данной главе представлены методики исследования процессов осадкообразования, протекающих при взаимодействии кислотных составов с горной породой и пластовой нефтью. Приведены методы анализа керна, осадков и растворов кислот после растворения минералов, позволяющие изучать закономерности протекания рассматриваемых процессов. Отдельные представленные методики обеспечивают определение физико-химических и технологических свойств кислотных составов, а также особенности их поведения в пористой среде при термобарических условиях залегания пласта.

Глава 3 Разработка интенсифицирующих композиций, препятствующих осадкообразованию при кислотных обработках терригенных коллекторов

3.1 Обоснование выбора породы для исследований процессов растворения и осадкообразования при проведении кислотных обработок

На первом этапе экспериментальной работы был проведен подбор ядерного материала терригенных коллекторов для выполнения последующих исследований процессов растворения и осадкообразования, протекающих при кислотных обработках с использованием фторсодержащих композиций. По данным рентгенофазового анализа были определены минералогические составы различных образцов ядер. Полученные результаты представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Минералогические составы кристаллической фазы образцов ядерного материала терригенных коллекторов

№ п/п	Наименование месторождения	Содержание минерала, % мас.						
		Кварц	Полевые шпаты	Глины		Слюды	Карбонаты	
				Каолинит	Хлорит	Мусковит	Кальцит	Сидерит
1	Восточно-Перевальное	50	38	2	7	3	–	–
2	Восточно-Перевальное	58	35	–	7	–	–	–
3	Восточно-Перевальное	60	32	3	2	3	–	–
4	Кумколь	75	7	–	6	7	–	5
5	Кумколь	71	12	7	3	1	–	6
6	Восточно-Таркосалинское	54	29	–	12	2	3	–
7	Восточно-Таркосалинское	45	31	–	18	6	–	–
8	Восточно-Таркосалинское	53	24	–	7	2	14	–
9	Восточно-Таркосалинское	54	35	–	8	3	–	–
10	Восточно-Таркосалинское	39	35	–	22	2	2	–

Согласно результатам анализа, основными компонентами исследованных образцов являются кварц и полевые шпаты. В составе кернов отмечается высокое содержание глинистого минерала хлорита (до 22 %), а также карбонатных минералов: кальцита (до 14 %) и сидерита (до 6 %).

Как известно, глинистые и карбонатные минералы входят в состав цементирующего вещества породы коллектора [41]. Значительное растворение минералов цемента в ходе грязекислотных обработок является нежелательным вследствие разрыхления структуры коллектора и дальнейшей коагуляции пор призабойной зоны пласта освобожденными зернами минералов при их движении в фильтрационном потоке [85].

В то же время литературные данные указывают на практически полное растворение хлорита в соляной и грязевой кислотах [63, 64, 85]. Взаимодействие карбонатных минералов с фторсодержащими кислотными составами протекает с высокими скоростями и приводит к образованию фторидов соответствующих металлов, способных осаждаться в поровом пространстве коллектора.

Следовательно, при высоком содержании хлорита в составе породы минеральные кислоты должны быть заменены на менее реакционноспособные органические кислоты, применение грязевой кислоты в данных условиях недопустимо. В случае значительных количеств карбонатов в составе породы терригенного коллектора на предварительной стадии кислотной обработки должна проводиться закачка бесфтористых растворов кислот для безопасного растворения указанных минералов.

Таким образом, для изучения процессов растворения и осадкообразования при проведении кислотных обработок фторсодержащими составами в условиях терригенного коллектора был выбран образец керна № 3, характеризующийся низким содержанием хлорита и отсутствием карбонатных минералов.

3.2 Исследование растворения породы терригенного коллектора фторсодержащими кислотными составами

На данном этапе работы было изучено влияние различных факторов на процесс взаимодействия породы терригенного коллектора и фторсодержащих кислотных составов. Исследование растворения было проведено в трех направлениях:

- 1) определение влияния температуры обработки, продолжительности выдержки кислотных составов с породой, концентрации HF;
- 2) исследование влияния вида фторсодержащего реагента;
- 3) изучение влияния концентрации соляной кислоты.

Первоначально была определена растворимость терригенной породы в смесях плавиковой и соляной кислот, взятых в различных соотношениях, в зависимости от температуры обработки и времени выдержки. При приготовлении базовых кислотных составов были использованы наиболее распространенные концентрации кислот: в случае HF – 1-3 % мас., HCl – 8-12 % мас. [6]. Время обработки в экспериментах изменялось в диапазоне 0,5-8,0 часов, температура воздействия варьировалось в интервале 20-80 °С.

Полученные результаты экспериментов представлены на рисунках 3.1 и 3.2.

Было обнаружено, что растворимость породы коллектора возрастает в 1,8-2,0 раза при увеличении концентрации HF с 1 до 3 % мас., а при повышении температуры обработки с 20 до 80 °С – в 1,6-1,8 раза. Изменение времени выдержки кислоты с породой с 0,5 до 8,0 часов в меньшей степени влияет на растворимость: увеличение происходит в 1,3-1,4 раза. Основная доля растворения протекает в течение первых 30 минут, что, вероятно, обусловлено реакциями минеральных кислот с наиболее чувствительными компонентами коллектора – слюдястыми и глинистыми минералами.

Для подтверждения данного предположения был проведен рентгенофазовый анализ породы после кислотного воздействия. Примеры дифрактограмм образцов до и после обработки представлены на рисунке 3.3.

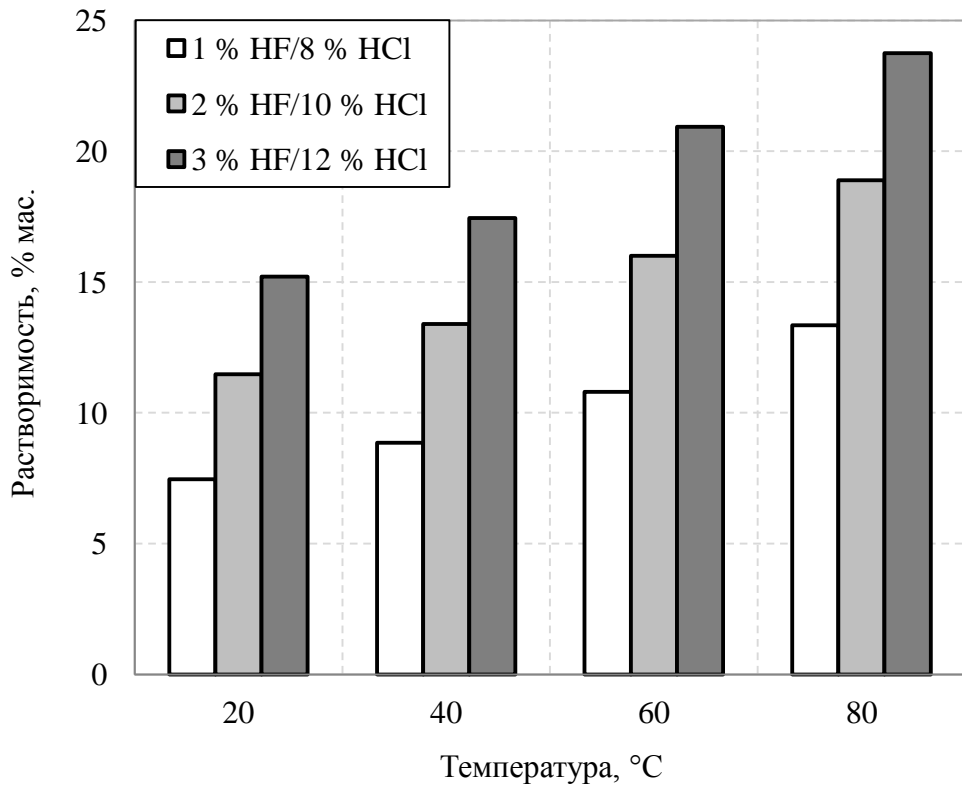


Рисунок 3.1 – Зависимость растворимости kernового материала от температуры обработки (продолжительность – 4 ч)

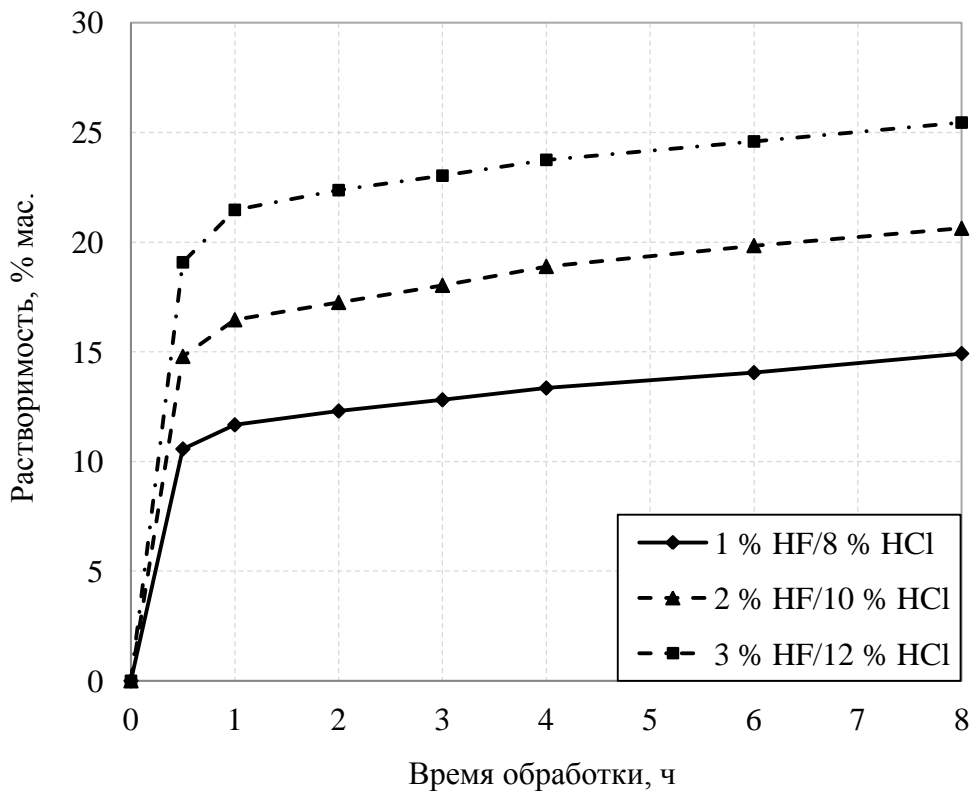


Рисунок 3.2 – Зависимость растворимости kernового материала от времени обработки при 80 °C

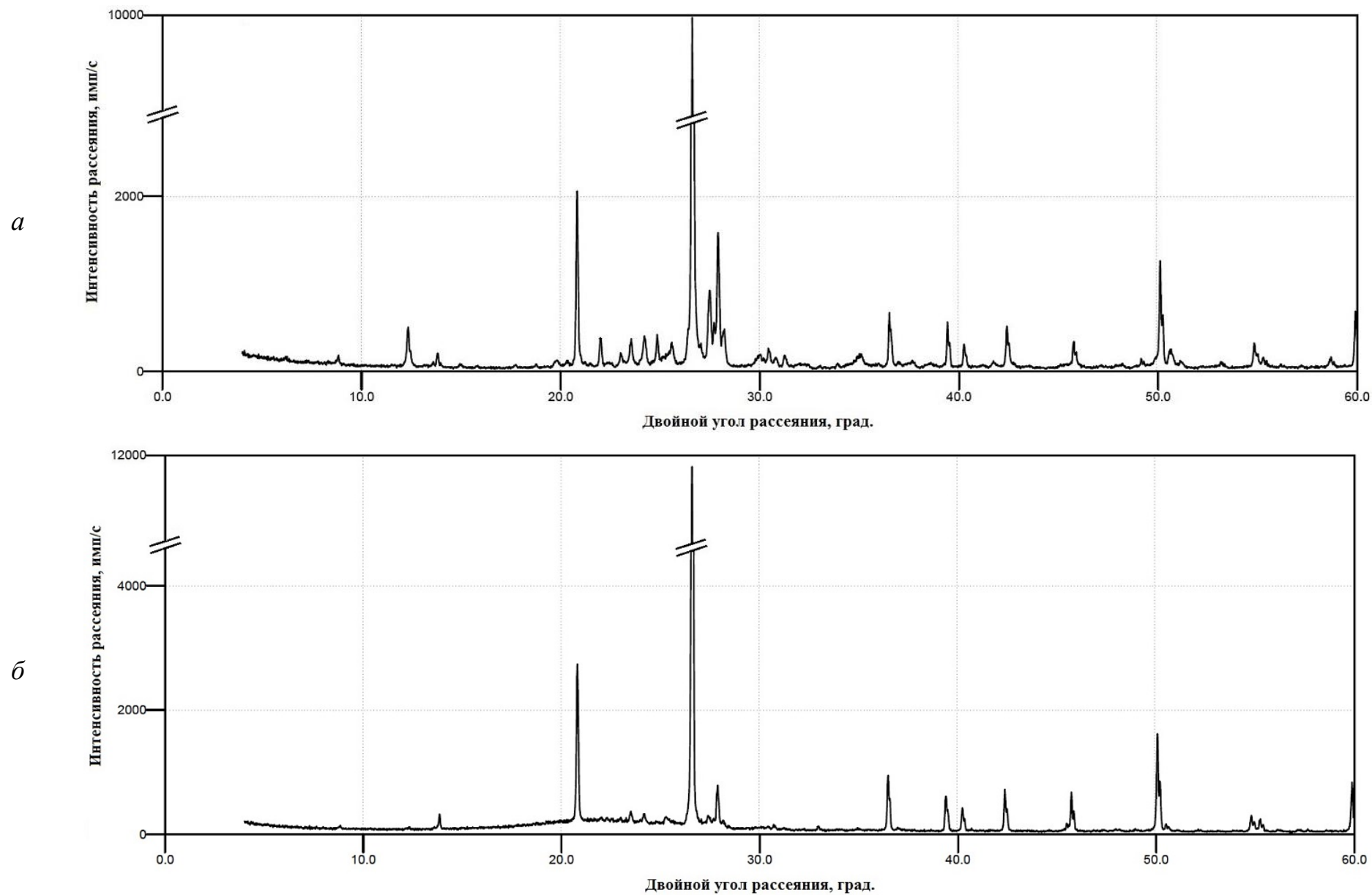


Рисунок 3.3 – Дифрактограммы исходного (*a*) и обработанного составом 3 % HF/12 % HCl в течение 4 ч при 80 °C (*б*) кернового материала

Минералогические составы кристаллических фаз обработанного кернового материала на примере кислотного состава 3 % HF/12 % HCl приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Минералогический состав кристаллической фазы образцов керна после обработки (температура – 80 °С, кислотный состав – 3 % HF/12 % HCl)

№ п/п	Наименование минерала	Содержание кристаллической фазы, % мас., после обработки за время, ч			
		1,0	2,0	4,0	8,0
1	Кварц	75	77	82	87
2	Полевые шпаты	20	19	15	13
3	Каолинит	2	2	1	–
4	Хлорит	–	–	–	–
5	Мусковит	3	2	2	следы

Полученные результаты свидетельствуют об отсутствии глинистого минерала хлорита во всех исследованных образцах, что согласуется с литературными данными [63, 64]. Известно, что наиболее распространенными в терригенных коллекторах являются железистый и магнезиально-железистый хлориты [41]. Возможно, высокая реакционная способность хлоритов в кислых средах обусловлена присутствием катионов железа и магния в добавочном октаэдрическом слое.

При повышенной температуре (80 °С) и продолжительной выдержке (8 часов) в анализируемых образцах происходит практически полное растворение мусковита и каолинита.

Очевидно, что кислотная обработка оказывает влияние на кристаллическую структуру минералов горной породы. Воздействие кислотных составов на совершенство структуры обработанного кернового материала определяли по изменению степени кристалличности.

Степень кристалличности исходного образца составила около 85 %; для обработанных кислотой образцов значение показателя варьировалось в диапазоне 66-82 % (рисунки 3.4 и 3.5).

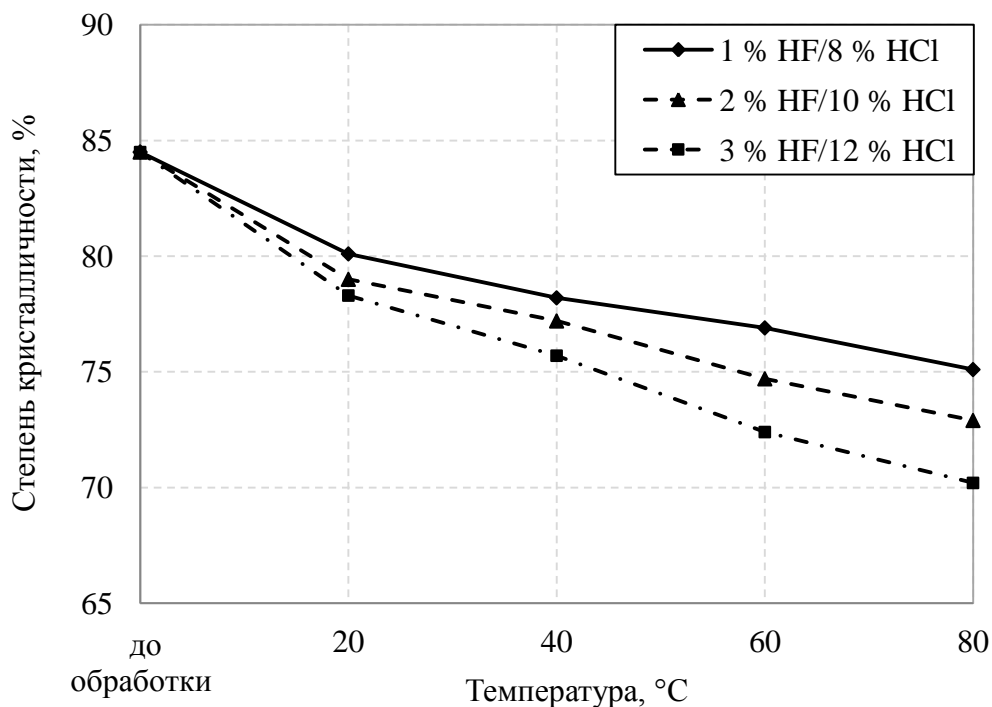


Рисунок 3.4 – Зависимость степени кристалличности ядерного материала от температуры (продолжительность обработки – 4 ч)

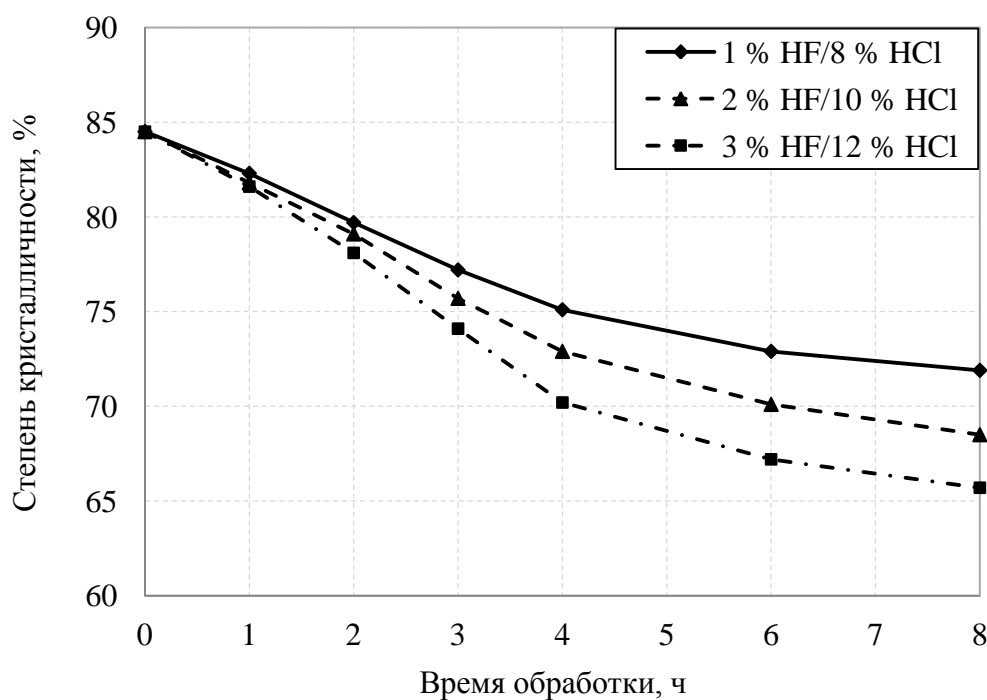


Рисунок 3.5 – Зависимость степени кристалличности ядерного материала от времени обработки при 80 °C

Было установлено, что наименьшая кристалличность соответствует максимальной концентрации HF, высоким температурам и продолжительностям обработки. По всей видимости, наличие существенных количеств аморфной фазы вызвано разложением минералов коллектора и осаждением продуктов реакций.

Для подтверждения процесса осадкообразования были определены элементные составы растворов кислот после реакции с породой. Как правило, степень протекания химических реакций и осадкообразования устанавливаются по изменениям концентраций кремния и алюминия. Считается, что первоначально отношение содержания кремния к содержанию алюминия $[Si]/[Al]$ при растворении алюмосиликатов соответствует данному отношению в исходных минералах [49, 57]. Однако по мере развития вторичных и третичных реакций данный показатель уменьшается: происходит снижение содержания кремния, вызванное осаждением кремнезема; концентрация алюминия в растворе, наоборот, повышается, что связано с его дополнительным извлечением из глин и полевых шпатов.

Зависимости содержаний кремния, алюминия и отношения $[Si]/[Al]$ в растворах кислотных составов после воздействия на породу от температуры обработки и времени выдержки представлены на рисунках 3.6-3.9.

Результаты анализа свидетельствуют о непрерывном повышении концентрации Al и одновременном снижении содержания Si, что приводит к снижению отношения $[Si]/[Al]$ при увеличении температуры и продолжительности обработки. Данный факт указывает на осаждение соединений кремния, образующихся при растворении минералов коллектора.

Необходимо отметить, что в отработанных растворах кислотного состава 3 % HF/12 % HCl после реакции с породой при повышенных температурах (60-80 °C) наблюдается выпадение осадка при охлаждении до комнатной температуры. Исходя из этого обстоятельства, можно предположить, что в случае кислотного состава 3 % HF/12 % HCl при повышенных температурах

значения содержаний кремния, алюминия и отношений $[Si]/[Al]$, представленные на рисунках 3.6-3.9, являются несколько искаженными.

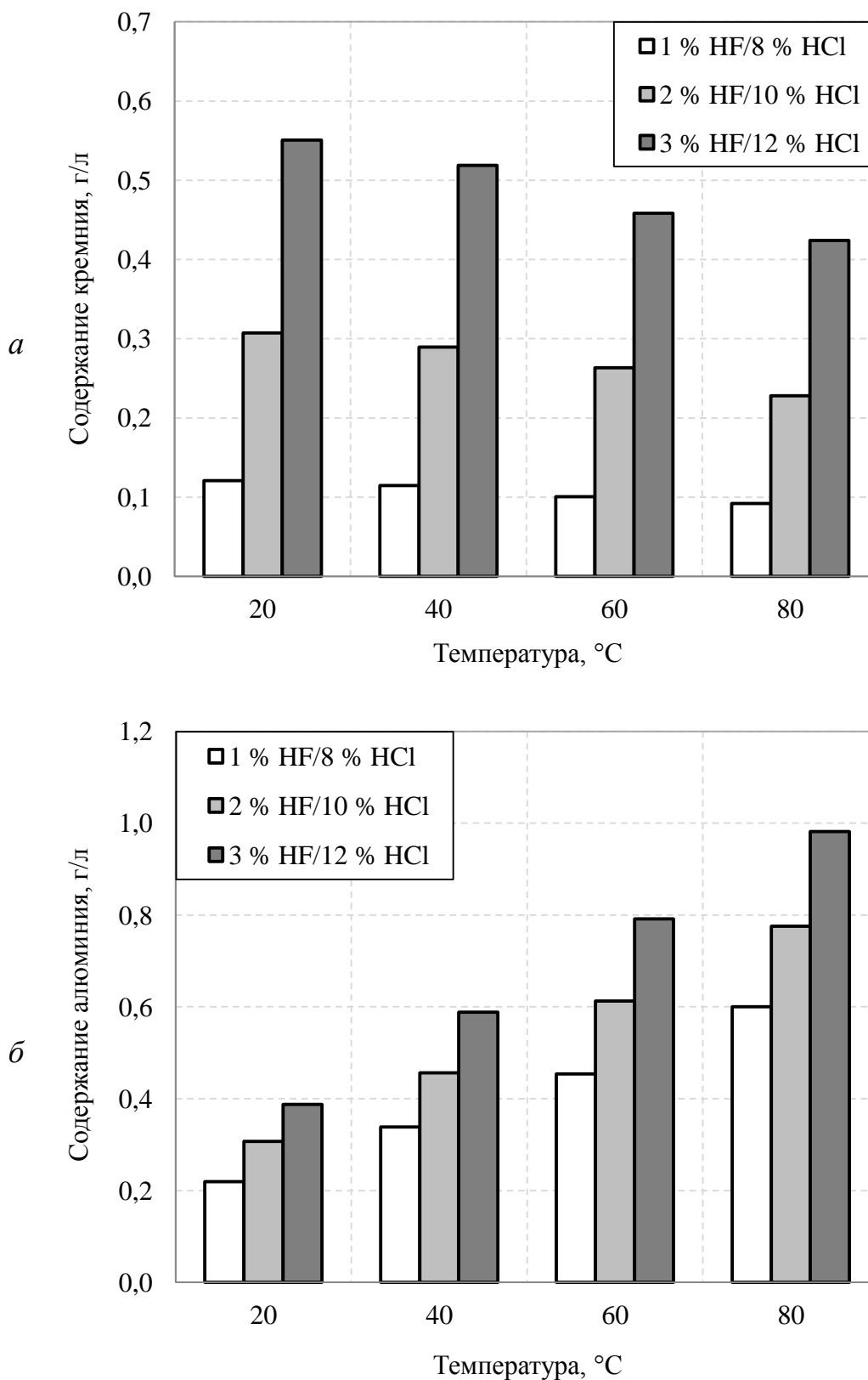


Рисунок 3.6 – Зависимости содержаний кремния (*a*) и алюминия (*b*) в растворе после реакции от температуры (продолжительность обработки – 4 ч)

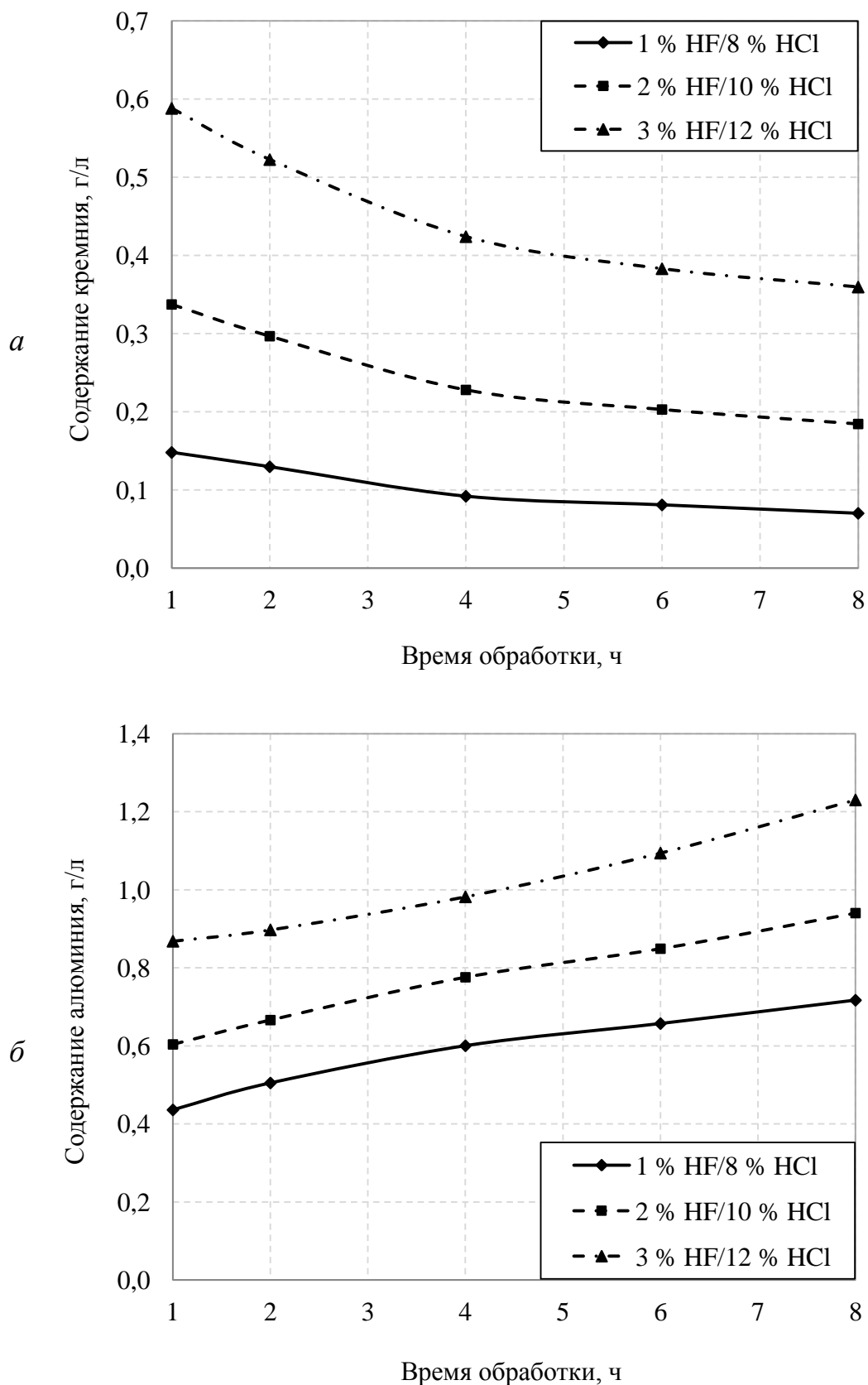


Рисунок 3.7 – Зависимости содержаний кремния (а) и алюминия (б) в растворе после реакции от времени обработки при 80 °С

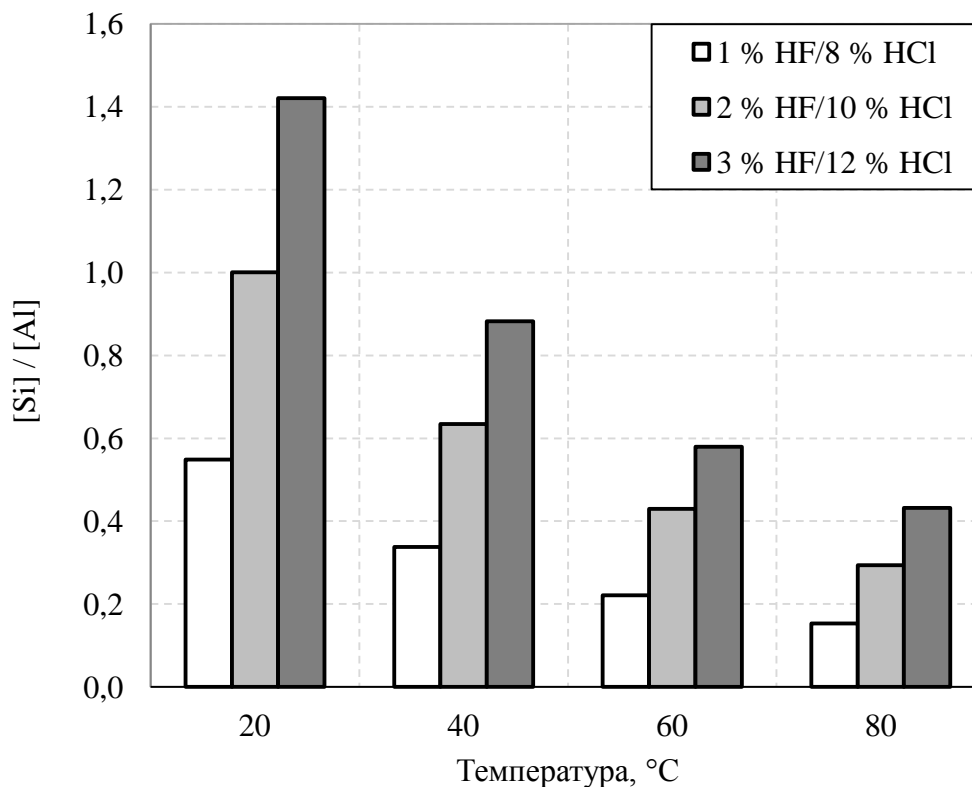


Рисунок 3.8 – Зависимость отношения $[Si]/[Al]$ в растворе после реакции от температуры (продолжительность обработки – 4 ч)

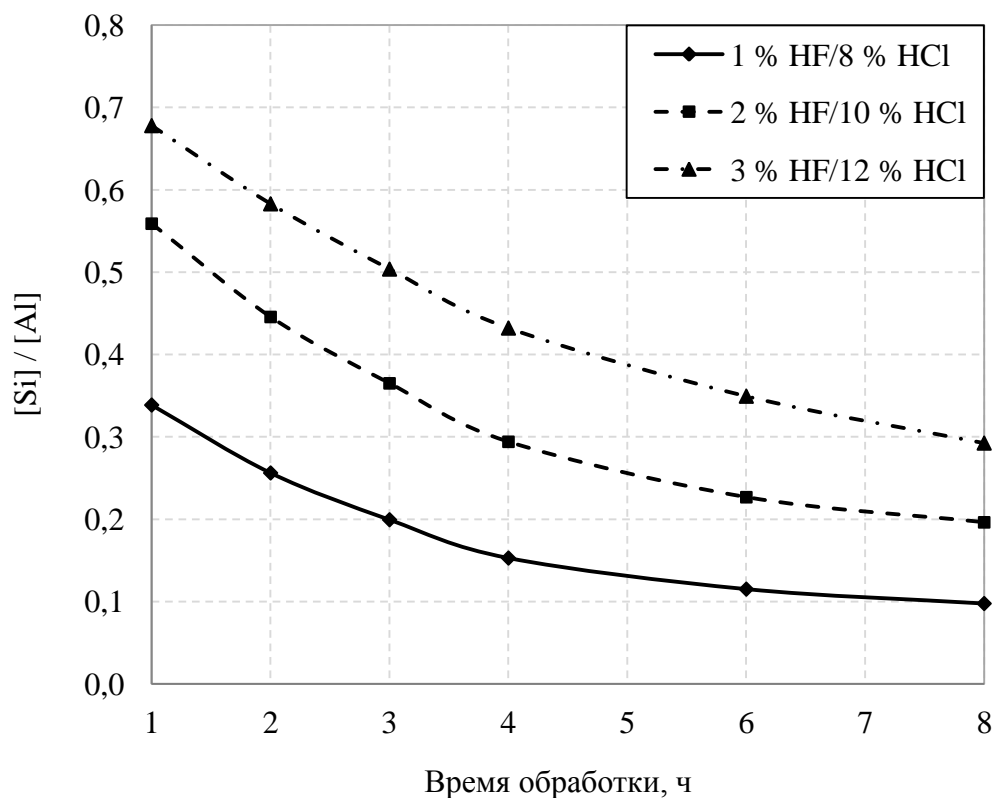


Рисунок 3.9 – Зависимость отношения $[Si]/[Al]$ в растворе после реакции от времени обработки при 80 °C

Вследствие высокой токсичности HF , а также для удобства транспортирования и хранения вместо плавиковой кислоты на практике зачастую используют ее аммонийные соли [18].

В связи с этим далее было исследовано влияние вида фторсодержащего реагента на процесс растворения породы. С этой целью плавиковая кислота в составах была заменена на фторид аммония в эквимольных количествах. Сравнение параметров растворения терригенной породы кислотными составами HF/HCl и $\text{NH}_4\text{F}/\text{HCl}$ при $80\text{ }^\circ\text{C}$ приведено на рисунках 3.10-3.12.

Было показано, что данные кислотные системы обеспечивают практически идентичные значения растворимости и степени кристалличности зерна.

Наряду с этим заслуживающие внимания результаты были получены при определении элементных составов растворов кислот после взаимодействия с породой коллектора. При прочих равных условиях (количество вещества фтор-

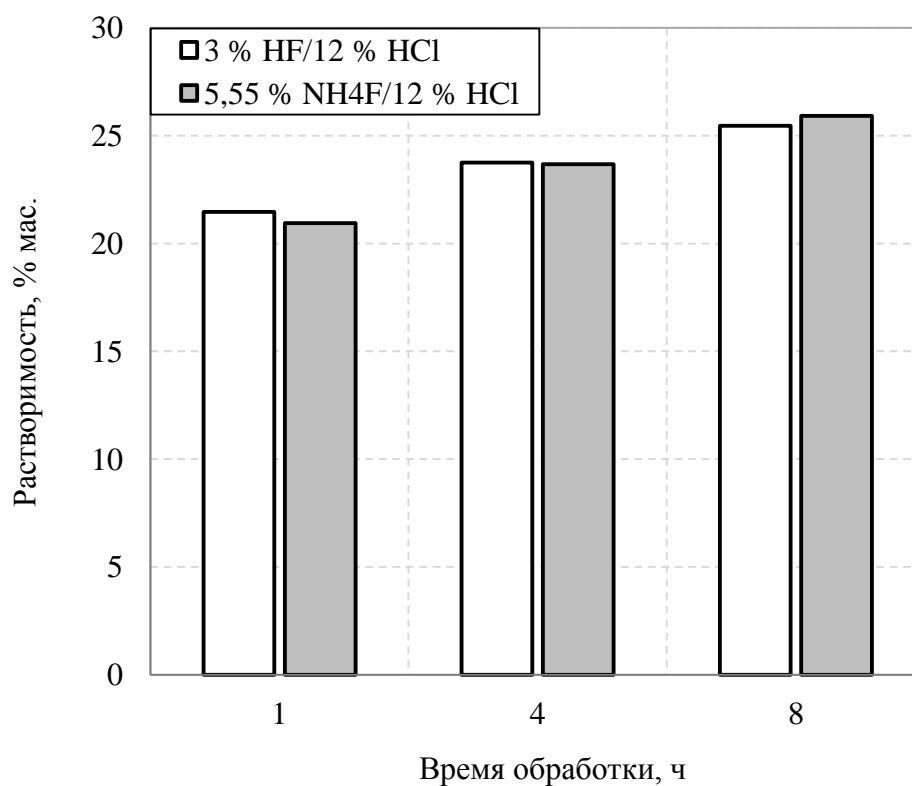


Рисунок 3.10 – Зависимость растворимости зернового материала от времени обработки для кислотных составов HF/HCl и $\text{NH}_4\text{F}/\text{HCl}$ при $80\text{ }^\circ\text{C}$

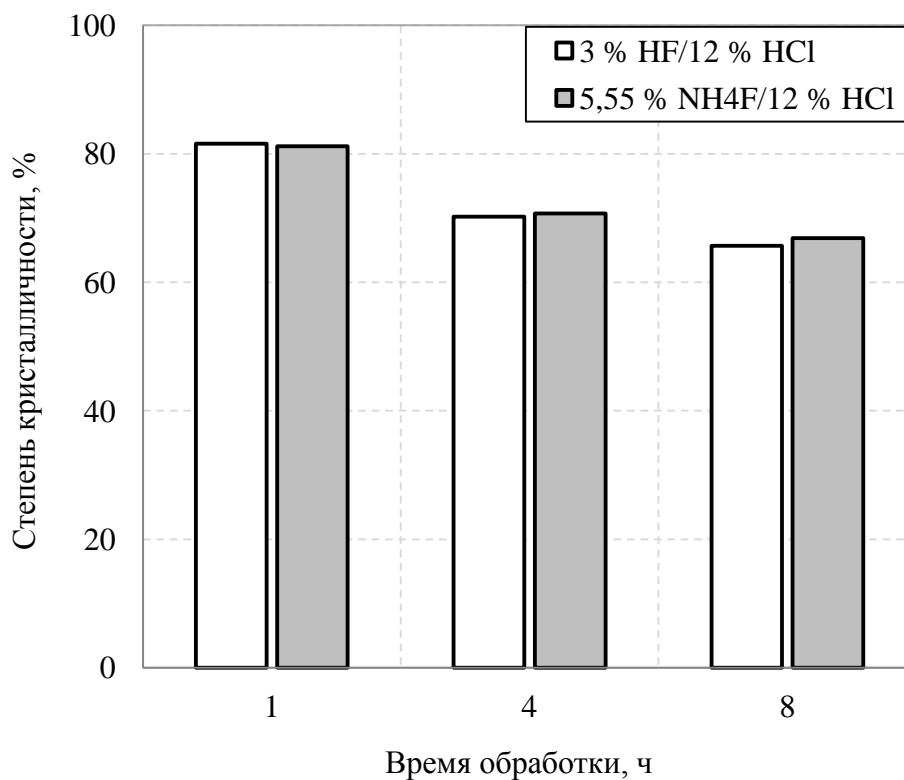


Рисунок 3.11 – Зависимость степени кристалличности керна материала от времени обработки для кислотных составов HF/HCl и NH₄F/HCl при 80 °C

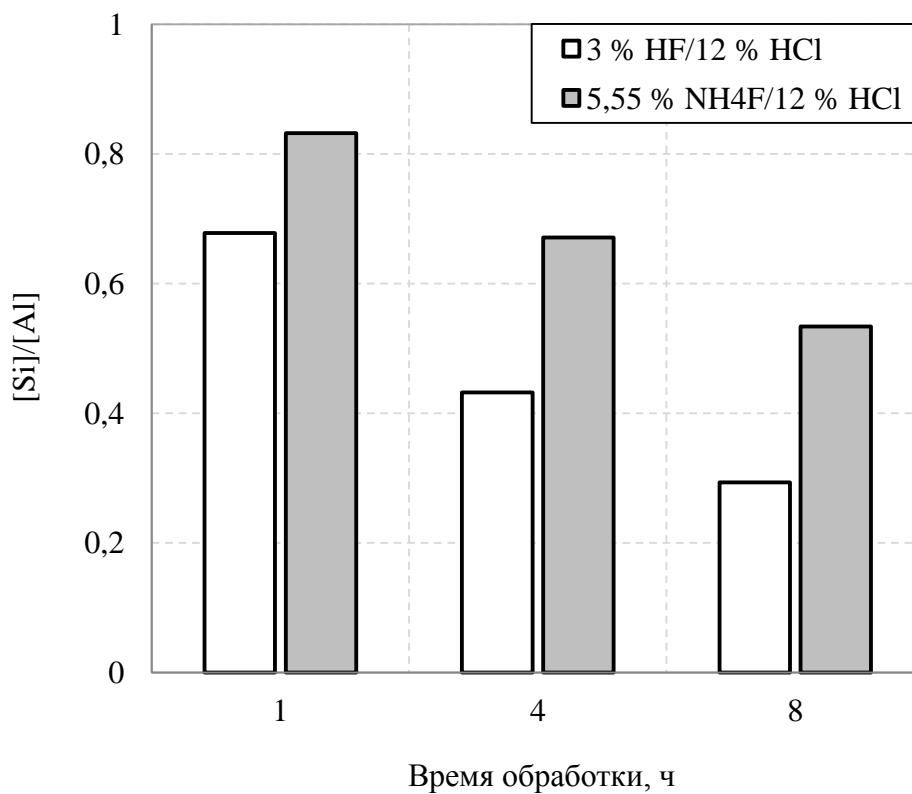


Рисунок 3.12 – Зависимость отношения [Si]/[Al] в растворе после реакции от времени обработки для кислотных составов HF/HCl и NH₄F/HCl при 80 °C

содержащего реагента, концентрация HCl, продолжительность и температура обработки) в кислотных составах на основе HF после обработки содержание кремния существенно меньше, чем в системах, содержащих NH₄F. При этом содержание алюминия в растворах обоих типов примерно одинаковое, что приводит к значительно меньшим значениям рассчитанных отношений [Si]/[Al] в кислотных составах HF/HCl. Данные обстоятельства указывают на более высокие осадкоудерживающие свойства композиций на основе NH₄F.

Как известно, соляная кислота в составе грязевой кислоты выполняет несколько важных функций при взаимодействии с алюмосиликатами, одной из которых является поддержание низкого уровня pH среды для предотвращения осаждения продуктов реакций. Вследствие этого далее была проведена серия экспериментов по определению влияния содержания HCl в диапазоне концентраций 0-12 % мас. на процесс растворения терригенной породы. Полученные результаты на примере составов, содержащих 3 % мас. HF и 5,55 % мас. NH₄F, представлены на рисунках 3.13-3.15.

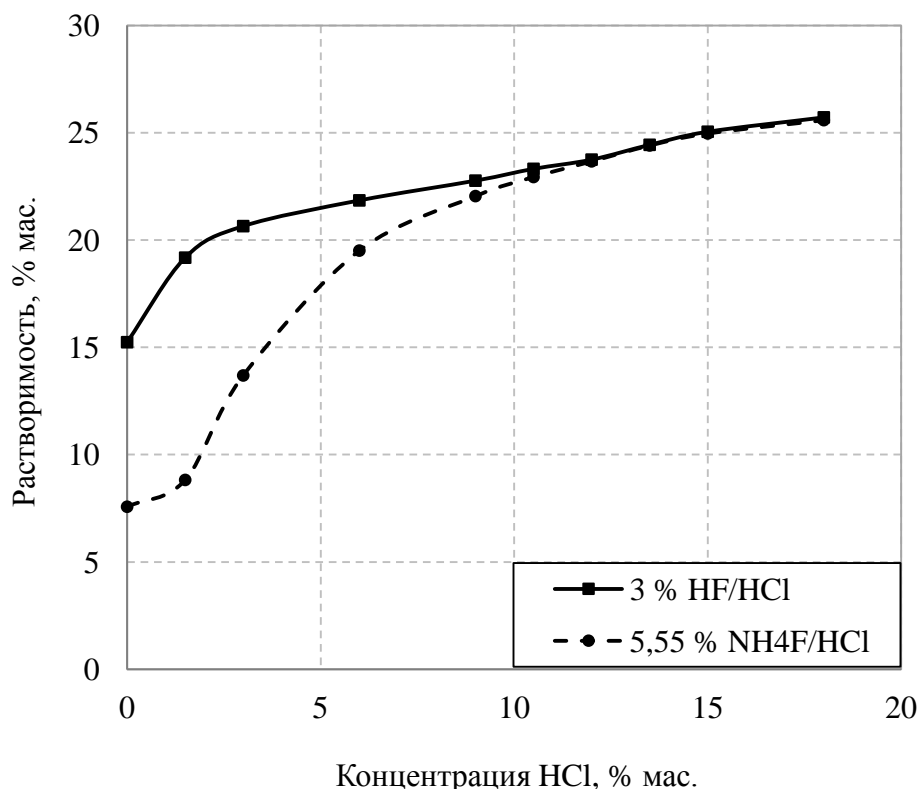


Рисунок 3.13 – Зависимость растворимости ядерного материала от концентрации HCl при 80 °C (продолжительность обработки – 4 ч)

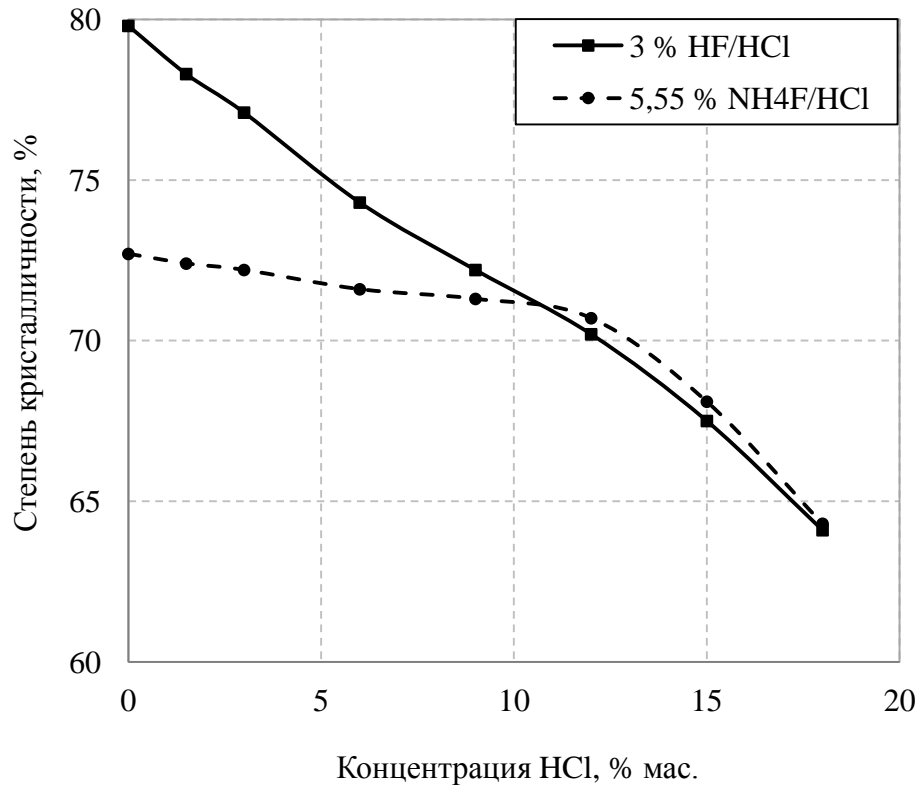


Рисунок 3.14 – Зависимость степени кристалличности kernового материала от концентрации HCl при 80 °C (продолжительность обработки – 4 ч)

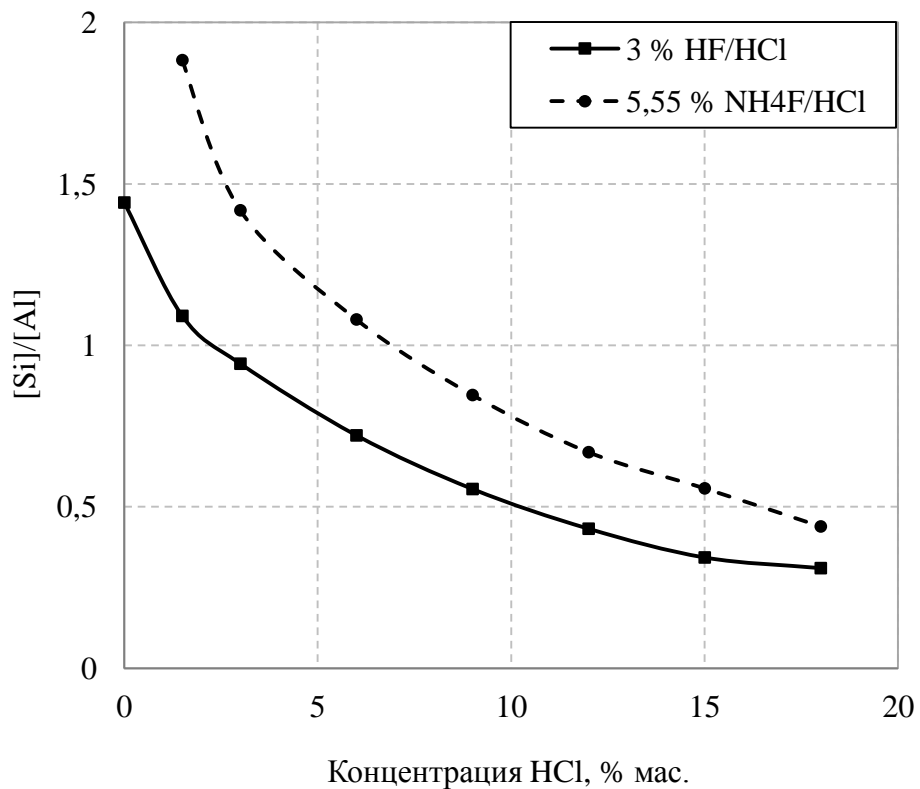


Рисунок 3.15 – Зависимость отношения [Si]/[Al] в растворе после реакции от концентрации HCl при 80 °C (продолжительность обработки – 4 ч)

Увеличение концентрации HCl для обоих типов составов приводит к повышению растворимости и снижению степени кристалличности кернового материала, указывая на активирующую роль соляной кислоты в процессе растворения терригенной породы. Однако ход кривых для растворов HF и NH₄F значительно различается в области концентраций HCl 0-6 % мас., что в данном случае может быть вызвано снижением кислотности систем на основе NH₄F за счет расхода соляной кислоты на реакцию с фторидом аммония. При дальнейшем повышении содержания HCl (6-10 % мас.) зависимости сначала сближаются, а затем становятся практически идентичными (10-18 % мас.).

Рассчитанные значения отношений [Si]/[Al] также уменьшаются при увеличении содержания HCl в кислотном составе. При этом в составах, содержащих фторид аммония, данный показатель значительно выше, что, по всей видимости, обусловлено менее интенсивным протеканием процесса осаждения продуктов реакции в системах NH₄F/HCl.

Обращает на себя внимание отсутствие алюминия в кислотном составе 5,55 % мас. NH₄F (без HCl) после реакции по данным рентгенофлуоресцентного анализа, что, вероятно, вызвано осаждением соединений алюминия на породе в условиях недостаточной кислотности среды.

Согласно полученным закономерностям, выбор оптимальной концентрации соляной кислоты ограничен не только нижним, но и верхним пределом. Нижняя граница диапазона концентраций предотвращает осаждение ряда продуктов взаимодействия кислотных составов с минералами коллектора, поддерживая достаточный уровень кислотности среды. В то же время наличие верхнего предела содержания HCl обусловлено активизацией растворяющей способности грязекислотных составов при высоких концентрациях соляной кислоты, что, в свою очередь, способствует интенсификации разложения алюмосиликатов и осаждения образовавшихся соединений.

3.3 Изучение осадкообразования при взаимодействии кислотных составов с породой терригенного коллектора

На данном этапе работы было изучено влияние температуры, времени обработки, концентрации и вида фторсодержащего реагента на способность кислотных составов образовывать осадки после реакции с породой терригенного коллектора. Исследование осаждения продуктов реакций из растворов кислот было проведено по двум направлениям:

1) изучение образования осадков, полученных после растворения породы терригенного пласта при повышенной температуре;

2) изучение осадкообразования при повышении pH растворов кислотных составов путем их нейтрализации после обработки керна.

Несмотря на то, что данные подходы не моделируют в достаточной степени промысловых условий проведения кислотных обработок, они могут быть рассмотрены в качестве способов определения потенциальных осадкообразующих свойств кислотных составов.

Осадки, полученные в опытах при температуре 80 °С, были оценены количественно после охлаждения растворов кислотных составов до 25 °С.

Данная серия экспериментов представляется необходимой вследствие протекания осадкообразования на стадии освоения после кислотного воздействия на породу и загрязнения коллектора, при этом осаждение продуктов реакций обусловлено снижением температуры кислотного состава по мере его фильтрации из пласта к стволу скважины.

Полученные зависимости массовой доли осадка от времени обработки приведены на рисунке 3.16.

Как видно из представленных данных, массовая доля осадка возрастает при увеличении времени выдержки кислотных составов с породой терригенного коллектора. Наряду с этим было выявлено, что во всех анализируемых кислотных составах, содержащих фторид аммония, осаждается меньше продуктов реакций, чем в растворах плавиковой кислоты.

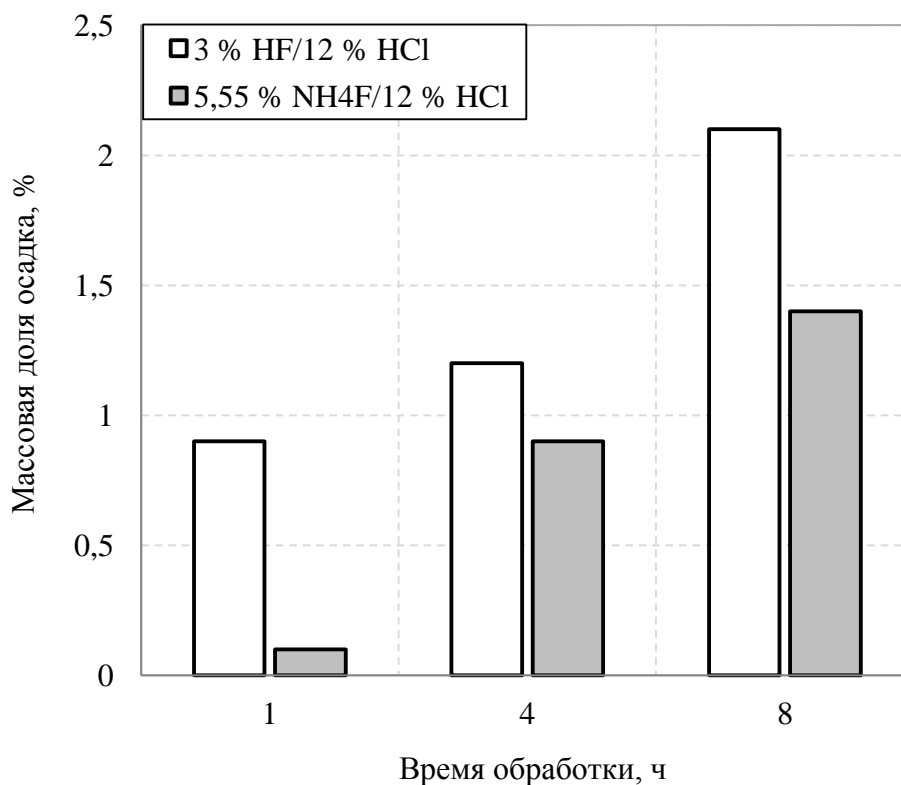


Рисунок 3.16 – Зависимость массовой доли осадка, полученного при растворении породы коллектора при 80 °С, от времени обработки

Таким образом, экспериментальные данные свидетельствуют о бóльших осадкоудерживающих свойствах кислотных составов на основе NH_4F по сравнению с растворами, содержащими HF . По всей видимости, наблюдаемые закономерности обусловлены солевым эффектом, заключающимся в увеличении растворимости малорастворимых соединений при повышении ионной силы раствора [122, 123], возрастание которой происходит при замене слабого электролита HF на ее аммонийную соль.

Осадки, полученные при растворении породы при 80 °С, были исследованы с помощью рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии НПВО.

На рисунке 3.17 представлены примеры дифрактограмм осадков, полученных из кислотных составов HF/HCl и $\text{NH}_4\text{F}/\text{HCl}$ после растворения ядерного материала.

Результаты рентгенофазового анализа свидетельствуют о том, что основными кристаллическими фазами осадков, образующихся из составов

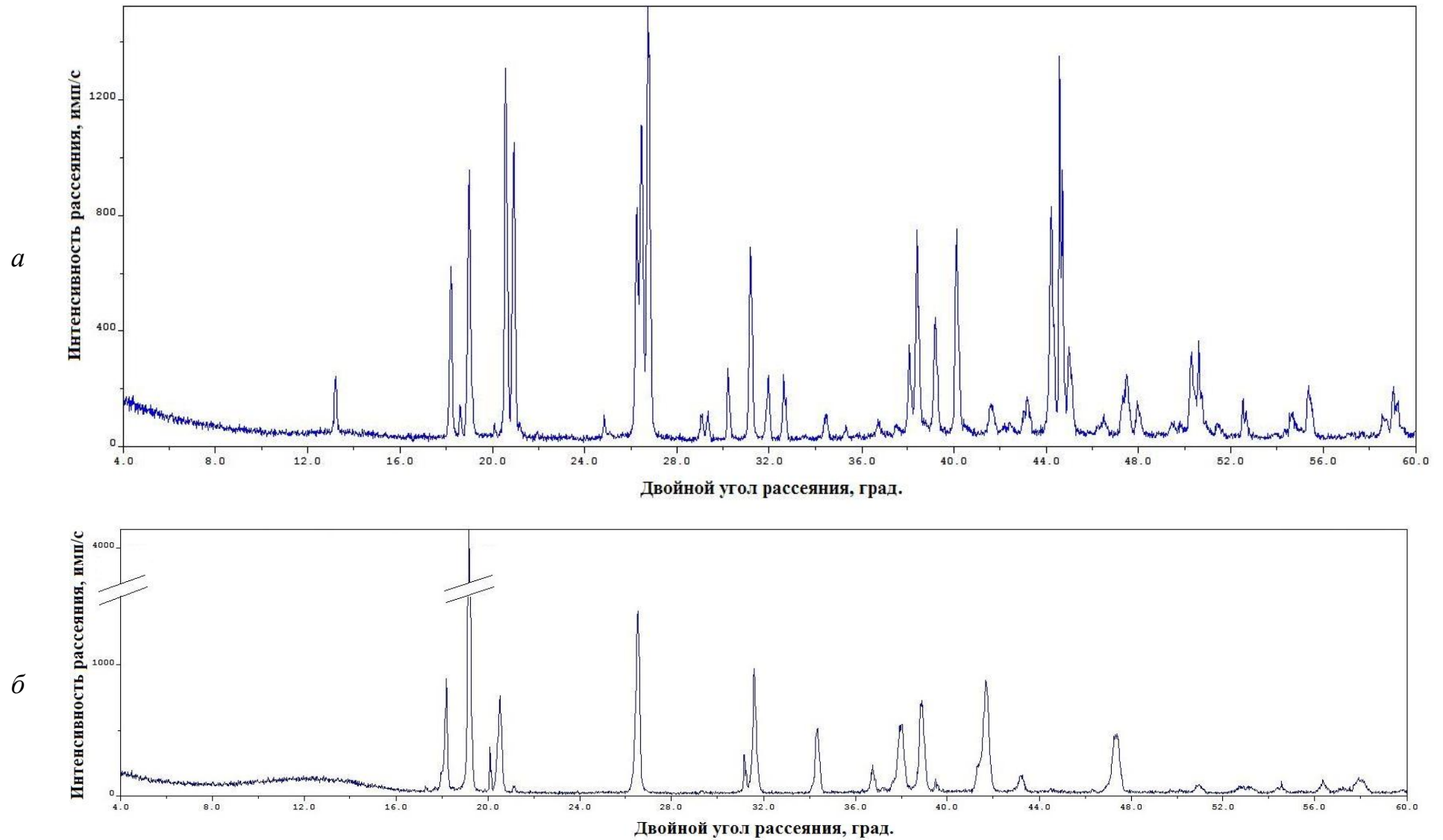


Рисунок 3.17 – Дифрактограммы осадков, полученных из кислотных составов HF/HCl (*a*) и NH₄F/HCl (*б*) после обработки терригенной породы при 80 °С (продолжительность – 4 ч)

HF/HCl, являются гексафторсиликаты, гексафторалюминаты калия и натрия.

Анализ дифрактограмм осадков, полученных из растворов $\text{NH}_4\text{F}/\text{HCl}$, выполнен в условиях большей неопределенности, что вызвано присутствием в базе дифракционных стандартов PDF-2 отдельных разрозненных сведений о фазах $(\text{NH}_4)_x(\text{Na,K})_{2-x}[\text{SiF}_6]$ при $x=1-2$ и $(\text{NH}_4)_y(\text{Na,K})_{3-y}[\text{AlF}_6]$ при $y=1-3$. Вероятно, данные осадки состоят из гексафторсиликатов и гексафторалюминатов калия, натрия и аммония.

ИК-спектры НПВО осадков, полученных из кислотных составов после реакции с породой при $80\text{ }^\circ\text{C}$, приведены на рисунке 3.18.

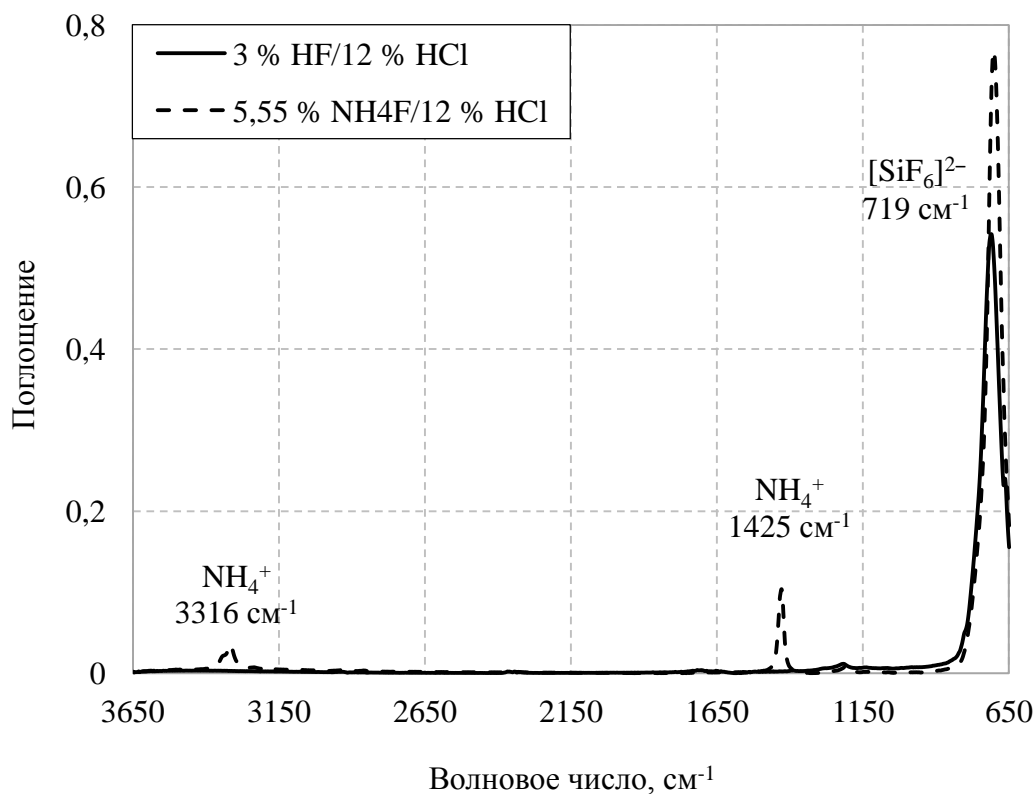


Рисунок 3.18 – ИК-спектры НПВО осадков, полученных из кислотных составов после растворения породы при $80\text{ }^\circ\text{C}$ (продолжительность – 4 ч)

Наблюдаемые характеристические максимумы на ИК-спектрах НПВО осадков были соотнесены с гексафторсиликат-анионом и катионом аммония (последний отмечается в случае кислотных составов $\text{NH}_4\text{F}/\text{HCl}$) [124, 125], что подтверждает данные рентгенофазового анализа о присутствии указанных структур в составе осадков.

Далее был изучен процесс осадкообразования при повышении pH растворов кислот после обработок. Снижение кислотности осуществляли путем добавления раствора щелочи к прореагировавшим кислотным составам.

Массовые доли полученных осадков при изменении концентрации реагентов, продолжительности обработки и pH нейтрализации на примере кислотных составов $\text{NH}_4\text{F}/\text{HCl}$ представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Массовые доли осадков, полученных при повышении концентрации реагентов, продолжительности воздействия и pH кислотных составов $\text{NH}_4\text{F}/\text{HCl}$ (температура обработки – 80 °С)

№ п/п	Содержание реагента, % мас.		Время обработки, ч	Массовая доля осадка, % мас., полученного путем нейтрализации кислотных составов				
	NH_4F	HCl		pH = 3	pH = 4	pH = 5	pH = 6	pH = 7
1	1,85	8,0	1,0	2,7	5,4	8,3	13,9	18,7
2	3,70	10,0	1,0	7,1	11,9	15,5	22,7	27,6
3	5,55	12,0	1,0	12,2	19,6	25,4	31,9	36,2
4	1,85	8,0	4,0	4,5	8,2	11,4	16,7	21,8
5	3,70	10,0	4,0	10,4	15,8	19,7	27,2	31,3
6	5,55	12,0	4,0	16,2	23,5	29,2	36,1	39,9
7	1,85	8,0	8,0	6,9	11,8	14,1	18,4	23,2
8	3,70	10,0	8,0	14,1	19,9	23,3	27,5	32,6
9	5,55	12,0	8,0	20,7	27,6	33,1	39,3	42,8

Было обнаружено, что интенсивность осадкообразования в значительной степени зависит от концентрации фторсодержащего реагента и pH нейтрализованных кислотных составов. Наряду с этим время обработки породы влияет на данный процесс в несколько меньшей степени, что обусловлено низкими скоростями реакций алюмосиликатов с фторсодержащими кислотными составами. В случае системы HF/HCl были получены аналогичные результаты и закономерности, что и для кислотного состава $\text{NH}_4\text{F}/\text{HCl}$.

Примеры дифрактограмм исследованных осадков в зависимости от pH нейтрализации растворов представлены на рисунке 3.19.

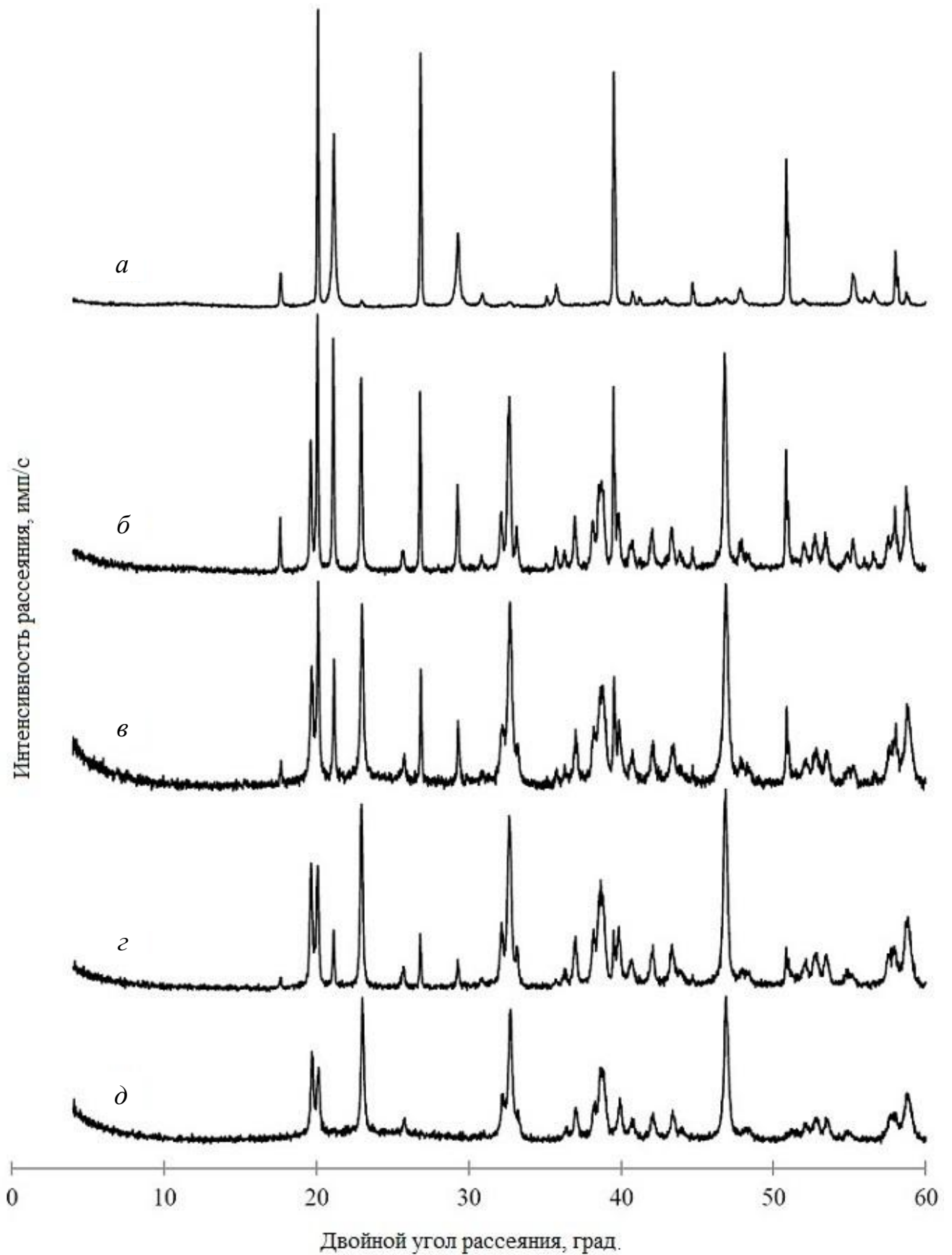


Рисунок 3.19 – Дифрактограммы осадков, полученных при нейтрализации составов $\text{NH}_4\text{F}/\text{HCl}$ до значений pH, равных 3 (*a*), 4 (*б*), 5 (*в*), 6 (*г*) и 7 (*д*) (температура обработки – 80 °С, продолжительность – 4 ч)

В структуре осадка методом рентгенофазового анализа идентифицированы малладрит (гексафторсиликат натрия) $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ и криолит (гексафторалюминат натрия) $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$.

Для оценки количественного содержания указанных соединений были рассчитаны отношения интенсивностей некоторых рефлексов фаз гексафторалюмината и гексафторсиликата натрия. В случае $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ был выбран рефлекс при двойном угле рассеяния 2θ , равном $22,9^\circ$, а для $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ – рефлекс при $2\theta = 26,8^\circ$. Данные рефлексы характеризуются высокой интенсивностью и не перекрываются с рефлексами другой фазы. Расчет указанного отношения (рисунок 3.20) свидетельствует о значительном снижении содержания $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ и одновременном увеличении концентрации $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ в структуре осадка.

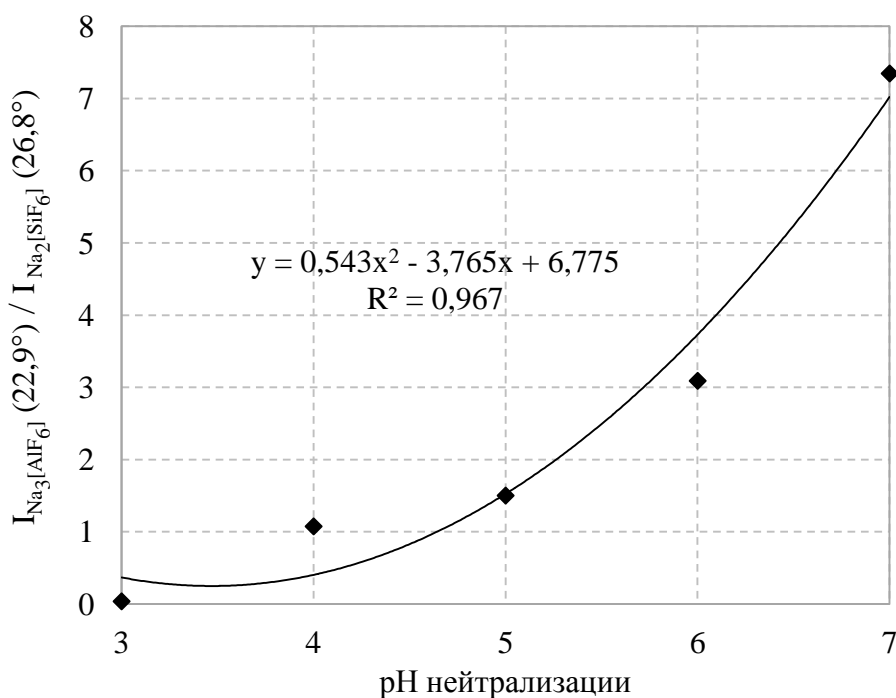
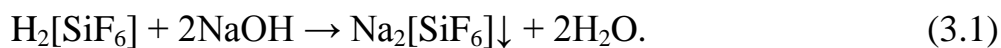


Рисунок 3.20 – Зависимость отношения интенсивностей рефлекса при $2\theta = 22,9^\circ$ для гексафторалюмината натрия и рефлекса при $2\theta = 26,8^\circ$ для гексафторсиликата натрия от pH нейтрализации кислотного состава 5,55 % NH_4F /12 % HCl

Присутствие кристаллической фазы $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ обусловлено осаждением гексафторсиликат-анионов (3.1), образовавшихся при растворении алюмосиликатов, под воздействием гидроксида натрия [126]:



Последующее уменьшение содержания гексафторсиликата натрия в структуре осадка по мере повышения pH раствора объясняется его гидролитической неустойчивостью (3.2) [127]:



По данным рентгенофазового анализа при pH = 7 фаза $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ в составе осадка полностью исчезает.

Согласно полученным результатам, при повышении pH кислотных составов происходит существенное снижение степени кристалличности осадка (рисунок 3.21), что, возможно, обусловлено интенсивным осаждением аморфной фазы гидратированных форм кремнезема, образующихся при разложении $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$.

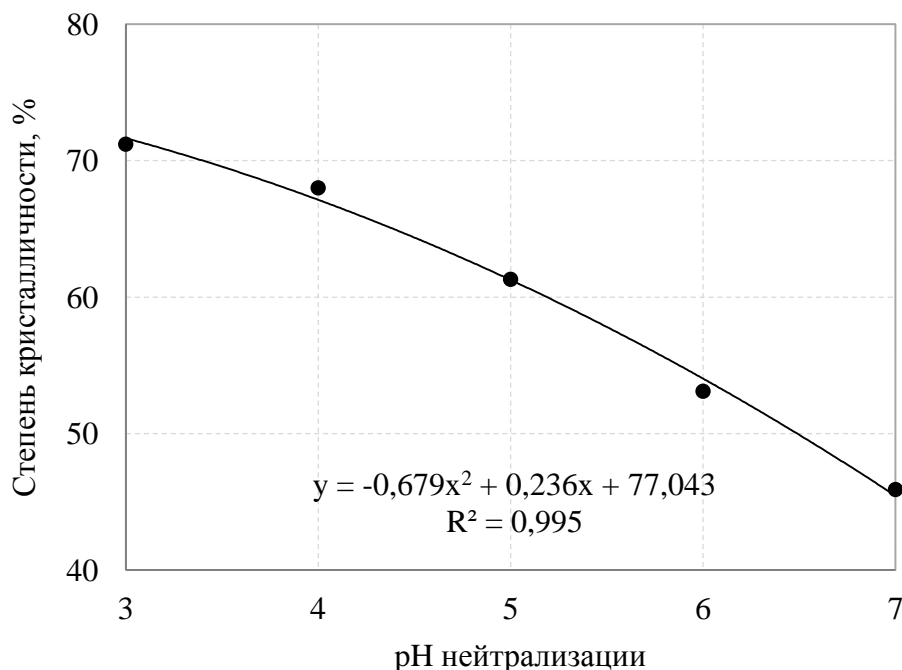


Рисунок 3.21 – Зависимость степени кристалличности осадка от pH нейтрализации кислотного состава 5,55 % NH_4F /12 % HCl

Для подтверждения результатов рентгенофазового анализа и идентификации соединений аморфной фазы образцы осадков были изучены

с помощью ИК-спектроскопии НПВО. Характеристические максимумы на ИК-спектрах осадков были соотнесены с присутствием связей Si-O и Si-F (рисунок 3.22) [124, 125, 128].

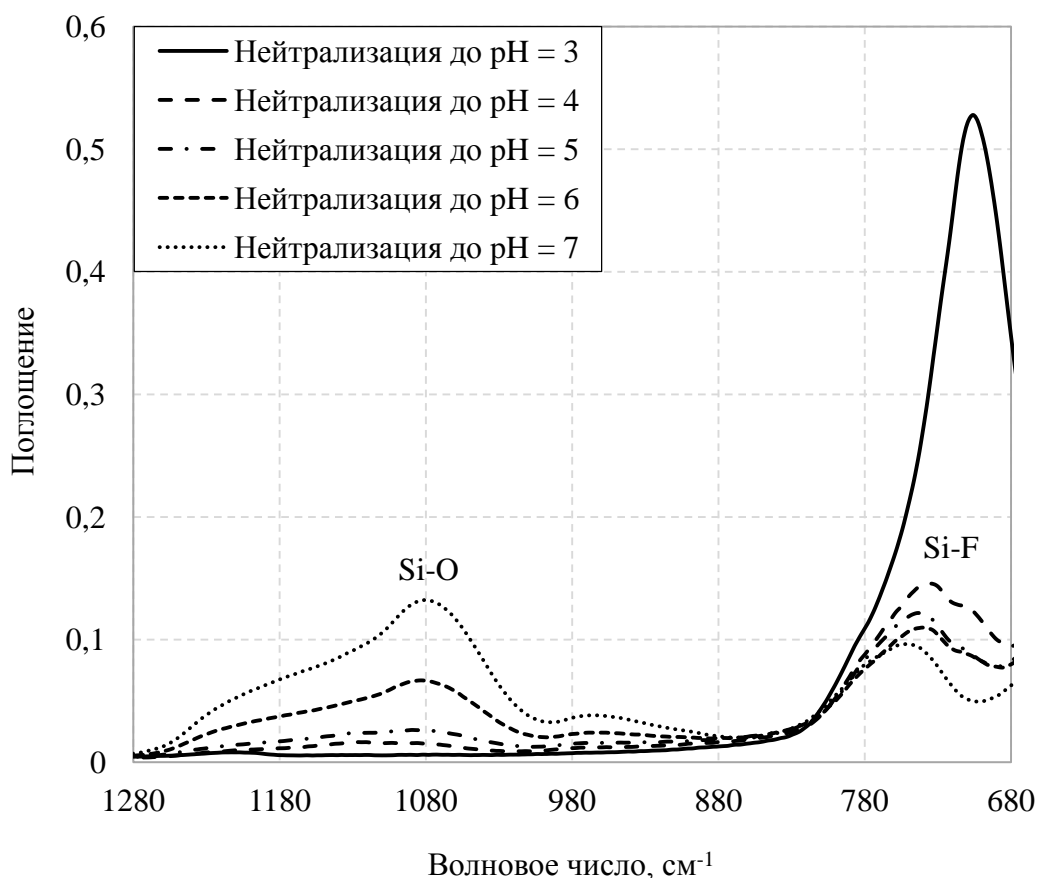


Рисунок 3.22 – ИК-спектры НПВО осадков, полученных при различных значениях pH нейтрализации кислотного состава 5,55 % NH_4F /12 % HCl

Расчет отношений интенсивностей поглощения связей Si-O и Si-F при повышении степени нейтрализации кислотных составов свидетельствует об увеличении содержания гидратированных форм кремнезема и одновременном снижении количества гексафторсиликата натрия (рисунок 3.23), подтверждая протекание разложения $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ с образованием $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

В то же время результаты ИК-спектроскопии НПВО указывают на присутствие анионов $[\text{SiF}_6]^{2-}$ в структуре всех исследованных осадков. Отсутствие $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ при pH=7 по данным рентгенофазового анализа может быть объяснено образованием гидратированных форм кремнезема на поверхности кристаллов гексафторсиликата натрия в ходе реакции гидролиза [129], что приводит к

«рентгеноаморфности» фазы $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ и затрудняет ее идентификацию с помощью рентгеновской дифракции.

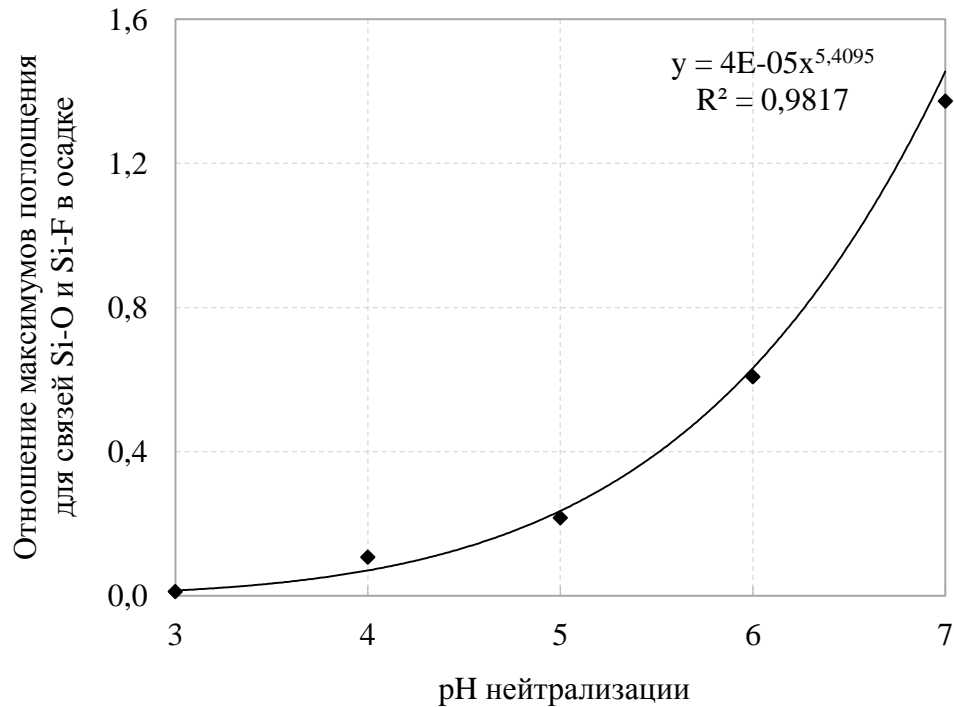


Рисунок 3.23 – Зависимость отношения максимумов поглощения для связей Si-O и Si-F на ИК-спектре НПВО осадков от pH нейтрализации кислотного состава 5,55 % NH_4F /12 % HCl

В случае системы HF/HCl были получены аналогичные результаты и закономерности, что и для кислотного состава $\text{NH}_4\text{F}/\text{HCl}$.

Таким образом, повышение концентрации фторсодержащего реагента значительно увеличивает количественные показатели процесса растворения терригенной породы, что, в свою очередь, интенсифицирует процессы осадкообразования. Было обнаружено, что в кислотных составах, содержащих минимальные концентрации HF и NH_4F , не наблюдалось выпадение осадков после реакции с кернавым материалом при повышенных температурах. Также данные системы характеризовались наименьшими осадкообразующими свойствами при нейтрализации растворов кислот, прореагировавших с породой. Следовательно, высокие концентрации фторсодержащего реагента недопустимо использовать в условиях терригенного коллектора. Применение HF или ее солей может быть рекомендовано при их минимальном содержании.

На основании вышеизложенного дальнейшие эксперименты, за исключением специально оговоренных случаев, были проведены с использованием кислотных составов с минимально исследованными концентрациями реагентов 1 % HF/8 % HCl и 1,85 % NH₄F/8 % HCl.

3.4 Исследование kernового материала методами растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа

С целью визуализации процессов растворения образцы породы терригенного коллектора до и после кислотной обработки были исследованы с помощью растровой электронной микроскопии. Полученные микрофотографии представлены на рисунке 3.24.

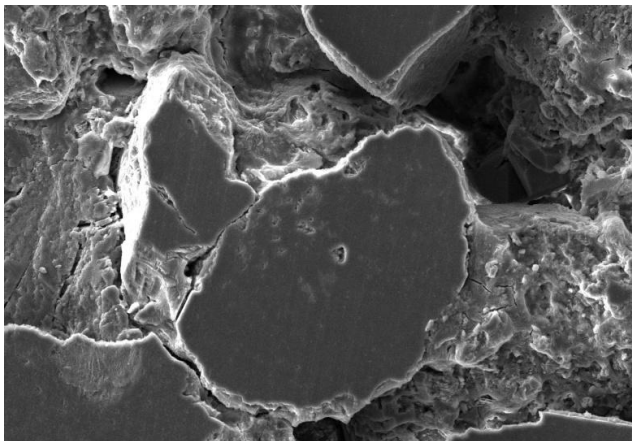
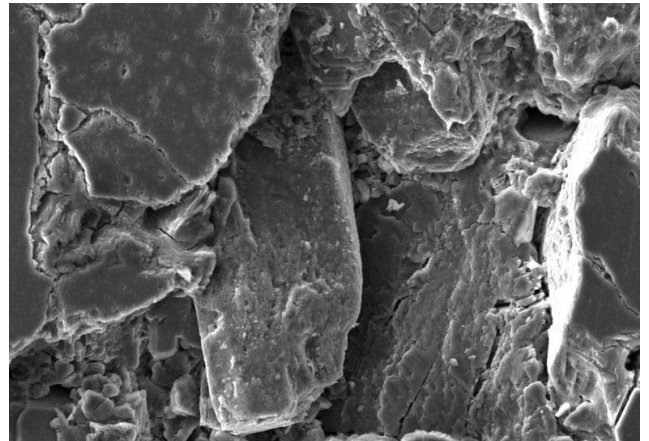
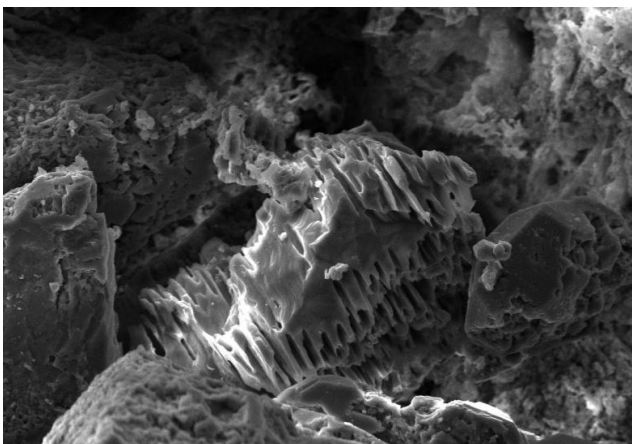
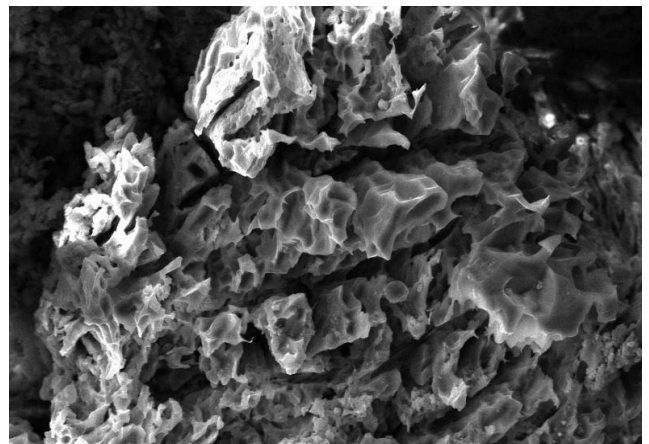
*a**б**в**г*

Рисунок 3.24 – Микрофотографии исходного образца керна (*a*, *б*) и образца породы после кислотной обработки (*в*, *г*). Кратность увеличения $\times 300$

После кислотного воздействия наблюдается растворение цементирующего вещества породы и значительное изменение формы и текстуры поверхности зерен породообразующих минералов.

Образцы породы терригенного коллектора также были изучены с помощью рентгеноспектрального микроанализа. Положения некоторых исследованных участков породы после кислотной обработки и соответствующие им энергодисперсионные рентгеновские спектры приведены на рисунке 3.25.

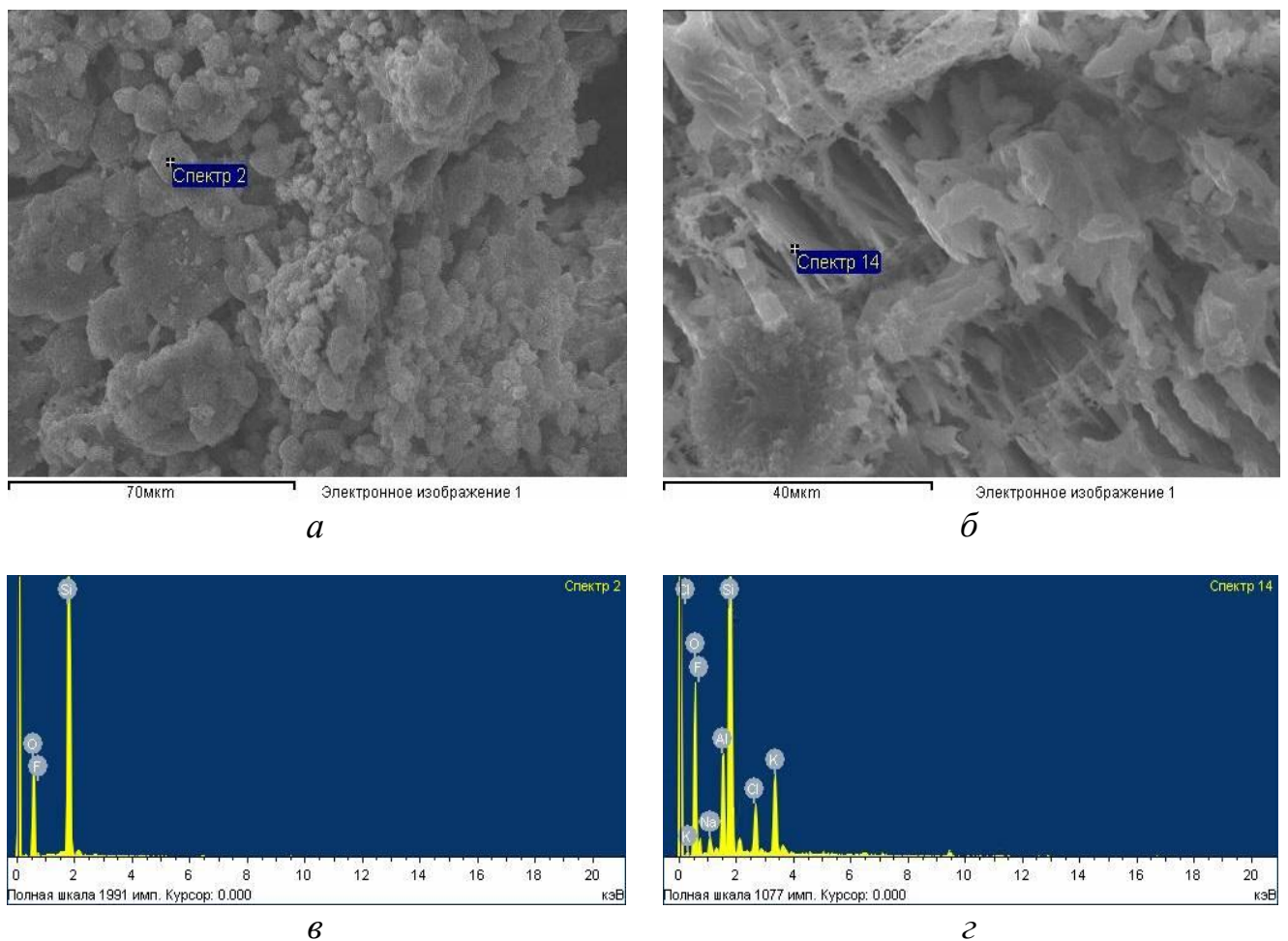


Рисунок 3.25 – Положения некоторых исследованных участков породы после обработки (*а, б*) и соответствующие им энергодисперсионные рентгеновские спектры (*в, г*)

На отдельных участках агрегатов породы после обработки было обнаружено присутствие фтора в концентрациях от 5 до 10 % мас., что свидетельствует о химической модификации поверхности кернового материала и, возможно, об осаждении фторсодержащих продуктов реакций.

3.5 Оценка термической стабильности кислотных составов, содержащих ПАВ, и изучение закономерностей изменения их межфазного натяжения на границе с углеводородной фазой

Для соответствия технологическим требованиям, предъявляемым к кислотным составам, в рецептурах кислотных композиций необходимо использование реагентов различного функционального назначения. Важным классом химических соединений для кислотных составов являются ПАВ, одним из основных свойств которых является способность снижать межфазное натяжение на границе раздела фаз кислота – углеводород.

Низкое межфазное натяжение позволяет интенсифицирующему составу глубоко проникать в поры низкопроницаемого продуктивного пласта за счет уменьшения капиллярных сил и способствует более легкому удалению продуктов реакции при вызове притока жидкости после кислотного воздействия, что значительно повышает эффективность обработки.

Помимо этого, ПАВ обеспечивают удаление асфальтено-смолистых веществ нефти с поверхности породы коллектора, существенно облегчая доступ кислотного состава к минералам пласта.

Согласно обзору научно-технической литературы, приведенному в главе 1, а также научно-исследовательским работам, ранее выполненным на кафедре технологии химических веществ для нефтяной и газовой промышленности РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина [130-133], в качестве базового ПАВ была выбрана алкилбензолсульфо кислота (АБСК). Данный продукт выпускается ООО «КИНЕФ» по техническим требованиям ТУ 2481-026-05766480-2006. Массовая доля основного вещества АБСК составляет не менее 96 % (марка А), средняя молекулярная масса находится в пределах 318-326 кг/кмоль.

При введении АБСК в количестве 0,001-0,5 % мас. (в расчете на активную основу) в кислотные составы HF/HCl и NH₄F/HCl были получены опалесцирующие и мутные растворы, в которых при хранении образовывалась

вторая фаза. Внешний вид растворов на примере кислотного состава HF/HCl приведен на рисунке 3.26.

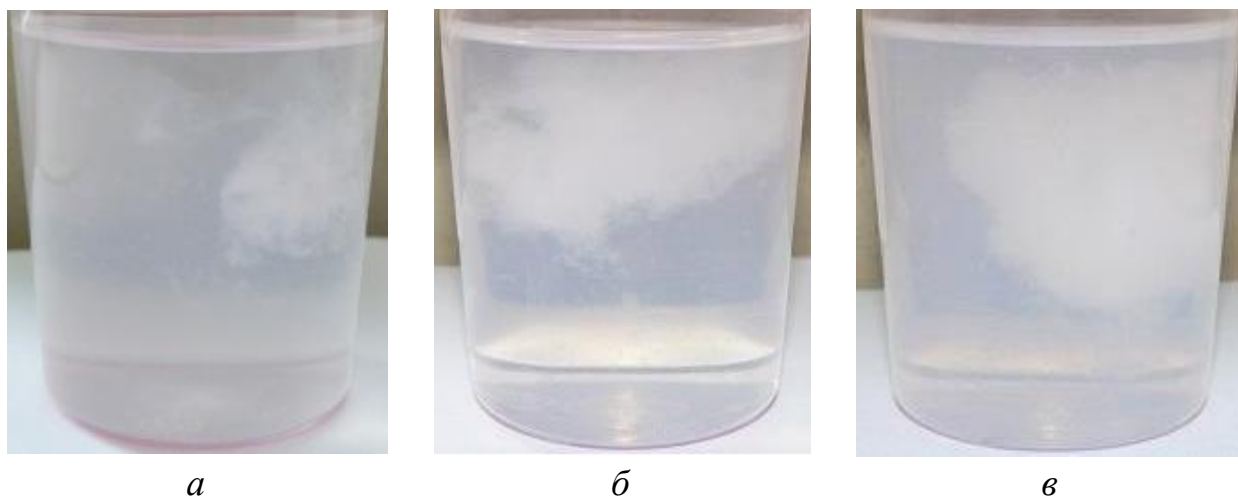


Рисунок 3.26 – Внешний вид кислотных составов 1 % HF/8 % HCl, содержащих АБСК в количестве 0,05 (а), 0,1 (б), 0,5 (в) % мас., после хранения в течение 12 часов

По всей вероятности, данное обстоятельство обусловлено затрудненной диссоциацией молекул АБСК и недостаточной растворимостью молекулярных форм ПАВ в кислых средах [134].

При нагревании исследуемых кислотных составов растворимость АБСК повышалась, при этом анализируемые растворы становились прозрачными.

Измерение межфазного натяжения кислотных составов, содержащих 0,001-0,1 % мас. АБСК, на границе с углеводородной фазой (таблица 3.4) показало, что АБСК эффективно снижает данный показатель. При отсутствии АБСК для растворов кислот показатель составил 24,9 мН/м. Добавка 0,001 % мас. АБСК приводит к резкому снижению межфазного натяжения до 1,1-1,2 мН/м, последующее повышение концентрации АБСК до 0,05 % мас. уменьшает межфазное натяжение до значений менее 0,1 мН/м.

По характерному излому зависимости межфазного натяжения кислотных составов на границе с углеводородной фазой от десятичного логарифма концентрации АБСК (рисунки 3.27 и 3.28) были определены значения критической концентрации мицеллообразования (ККМ), приблизительно равные

$5,0 \cdot 10^{-3}$ % мас. (0,161 ммоль/л) для обоих типов рассматриваемых композиций HF/HCl и NH₄F/HCl.

Таблица 3.4 – Межфазное натяжение кислотных составов HF/HCl и NH₄F/HCl, содержащих АБСК, на границе с углеводородной фазой

№ п/п	Концентрация АБСК		Межфазное натяжение на границе с углеводородной фазой, мН/м		
	% мас.	ммоль/л		1 % HF/ 8 % HCl	1,85 % NH ₄ F/ 8 % HCl
		1 % HF/ 8 % HCl	1,85 % NH ₄ F/ 8 % HCl		
1	0	0	0	24,85	24,90
2	0,001	0,032	0,032	1,09	1,15
3	0,002	0,065	0,065	0,65	0,69
4	0,0035	0,114	0,113	0,39	0,42
5	0,005	0,162	0,161	0,20	0,22
6	0,0075	0,243	0,242	0,17	0,19
7	0,010	0,324	0,323	0,15	0,16
8	0,025	0,811	0,806	0,12	0,12
9	0,050	1,622	1,613	0,09	0,09
10	0,100	3,244	3,226	0,06	0,06

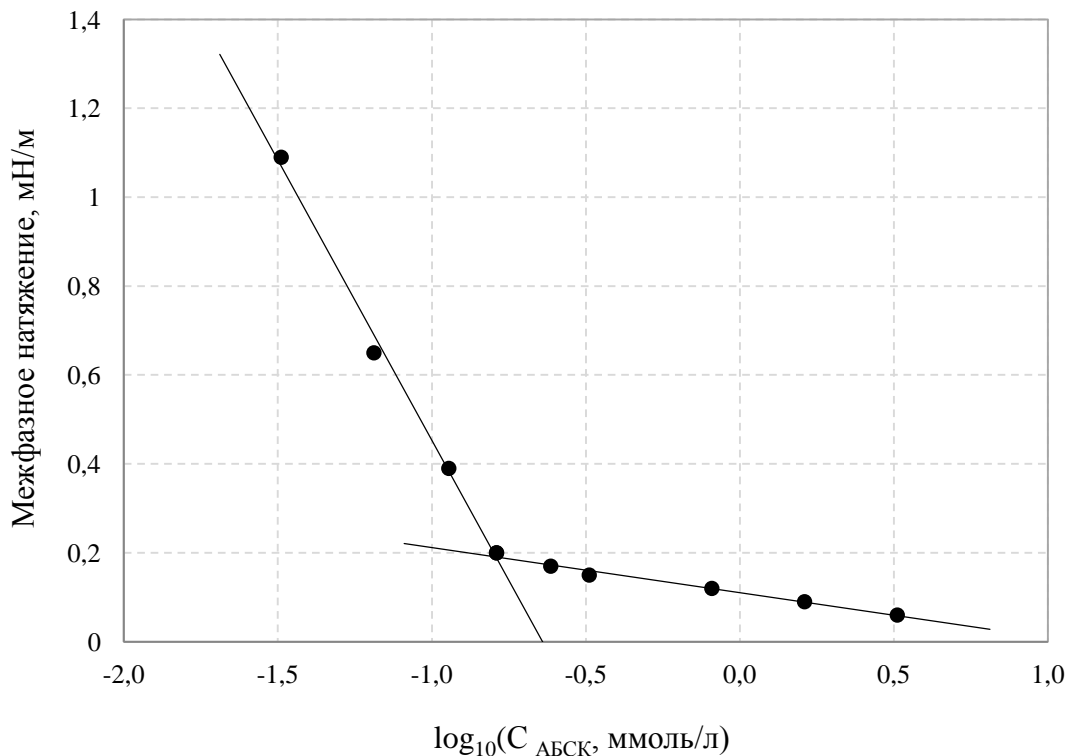


Рисунок 3.27 – Зависимость межфазного натяжения кислотного состава 1 % HF/8 % HCl на границе с углеводородной фазой от концентрации АБСК

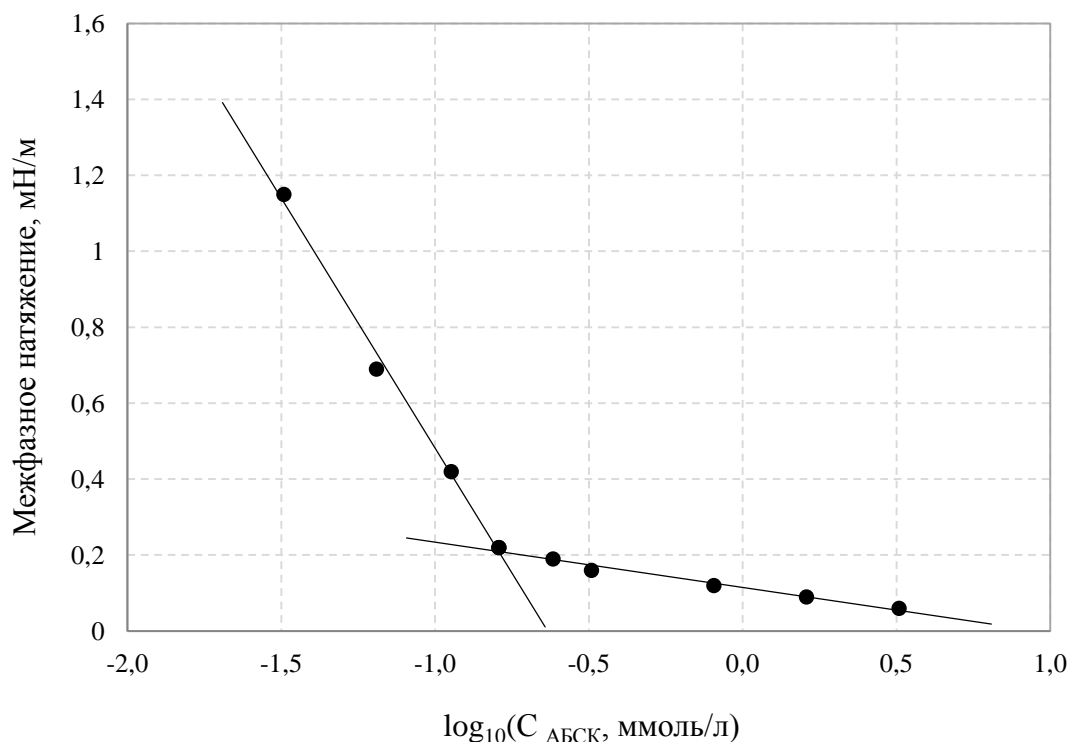


Рисунок 3.28 – Зависимость межфазного натяжения кислотного состава 1,85 % NH_4F /8 % HCl на границе с углеводородной фазой от концентрации АБСК

Для определения влияния кислотности среды и присутствия электролитов на мицеллообразование были исследованы водные растворы АБСК. Результаты измерения межфазного натяжения на границе раздела фаз водный раствор ПАВ – углеводород представлены в таблице 3.5 и на рисунке 3.29.

Таблица 3.5 – Межфазное натяжение водных растворов АБСК на границе с углеводородной фазой

№ п/п	Концентрация АБСК		Межфазное натяжение на границе с углеводородной фазой, мН/м
	% мас.	ммоль/л	
1	0	0	26,55
2	0,0025	0,077	10,31
3	0,0035	0,108	7,13
4	0,005	0,154	4,72
5	0,0075	0,232	2,28
6	0,010	0,309	1,26
7	0,012	0,371	0,90
8	0,025	0,772	0,82
9	0,050	1,545	0,69
10	0,100	3,090	0,62

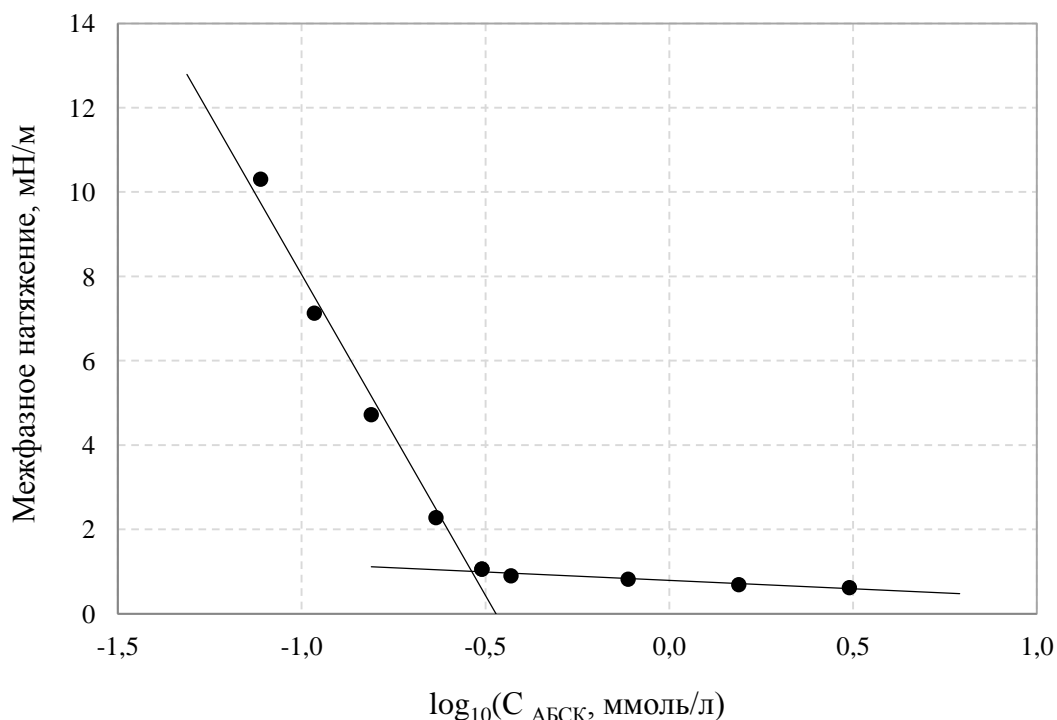


Рисунок 3.29 – Зависимость межфазного натяжения водных растворов АБСК на границе с углеводородной фазой от концентрации ПАВ

По излому на изотерме межфазного натяжения (рисунок 3.29) было рассчитано значение ККМ для водных растворов АБСК. Полученная величина составила около $9,4 \cdot 10^{-3} \% \text{ мас.}$ ($0,289 \text{ ммоль/л}$), что примерно в 1,8 раз больше, чем в растворах кислот. Вероятно, увеличение ККМ обусловлено повышением диссоциации молекул АБСК в водных растворах, что обеспечивает рост гидрофильности ПАВ (снижение гидрофобности). Наблюдаемое повышение гидрофильных свойств молекул АБСК способствует их агрегации при более высоких концентрациях [135, 136].

Для обеспечения стабильности растворов АБСК в кислых средах был проведен подбор второго вспомогательного ПАВ, способного повысить растворимость АБСК. С этой целью определяли стабильность кислотных составов при добавлении промышленно выпускаемых ПАВ различных типов как индивидуально в количестве $0,5 \% \text{ мас.}$, так и в смеси с АБСК в количестве $0,1 \% \text{ мас.}$ ПАВ дозировали с учетом содержания активного вещества, температура термостатирования составляла 20 и $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Полученные результаты представлены в таблицах 3.6 и 3.7.

Таблица 3.6 – Стабильность кислотных составов HF/HCl и NH₄F/HCl, содержащих 0,5 % мас. различных ПАВ

№ п/п	Наименование ПАВ	Стабильность растворов	
		при 20 °С	при 80 °С
1	Алкилдиметилбензиламмоний хлорид	Нет	Да
2	Диметилбензилкокааминхлорид	Да	Да
3	Карбоксиметилированный оксиэтилированный алкилфенол, Na-форма	Да	Да
4	Смесь этоксифосфорных и этоксиполифосфорных кислот	Да	Да
5	Смесь алкилбетаинов и алкенилбетаинов	Да	Да
6	Алкилдиметиламинооксид	Да	Да
7	Кокамидопропилдиметиламинооксид	Да	Да
8	Миристилдиметиламинооксид	Нет	Нет
9	Оксиэтилированный нонилфенол	Да	Да
10	Оксиэтилированный этилендиамин	Да	Да
11	Смесь оксиэтилированных высших спиртов	Да	Да

Таблица 3.7 – Стабильность кислотных составов HF/HCl и NH₄F/HCl, содержащих 0,1 % мас. АБСК, в присутствии 0,5 % мас. различных ПАВ

№ п/п	Наименование ПАВ	Стабильность растворов	
		при 20 °С	при 80 °С
1	Алкилдиметилбензиламмоний хлорид	Нет	Нет
2	Диметилбензилкокааминхлорид	Нет	Нет
3	Карбоксиметилированный оксиэтилированный алкилфенол, Na-форма	Нет	Нет
4	Смесь этоксифосфорных и этоксиполифосфорных кислот	Да	Нет
5	Смесь алкилбетаинов и алкенилбетаинов	Нет	Нет
6	Алкилдиметиламинооксид	Нет	Нет
7	Кокамидопропилдиметиламинооксид	Нет	Нет
8	Миристилдиметиламинооксид	Нет	Нет
9	Оксиэтилированный нонилфенол	Да	Нет
10	Оксиэтилированный этилендиамин	Нет	Нет
11	Смесь оксиэтилированных высших спиртов	Да	Да

Было обнаружено, что кислотные составы, содержащие АБСК, стабильны при 20 и 80 °С только в присутствии неионогенного ПАВ, представляющего

собой смесь оксиэтилированных высших спиртов (ОВС) с числом атомов углерода в алкильной цепи 16-18 и степенью оксиэтилирования 20.

При добавлении неионогенного ПАВ к кислотным составам, содержащим АБСК, по всей видимости, наблюдается образование смешанных мицелл. При этом длинные оксиэтильные цепи неионогенного ПАВ, находящиеся во внешней оболочке смешанной мицеллы, способны встраивать в свои беспорядочно закрученные структуры полярные функциональные группы АБСК, снижая силы электростатического отталкивания между ними и повышая растворимость анионного ПАВ [135, 137].

Далее было измерено межфазное натяжение кислотных составов, содержащих ОВС, а также водных растворов неионогенного ПАВ (таблицы 3.8 и 3.9). По изотермам межфазного натяжения растворов ОВС на границе с углеводородной фазой были рассчитаны соответствующие значения ККМ (рисунки 3.30-3.32).

Таблица 3.8 – Межфазное натяжение кислотных составов HF/HCl и NH₄F/HCl, содержащих ОВС, на границе с углеводородной фазой

№ п/п	Концентрация ОВС		Межфазное натяжение на границе с углеводородной фазой, мН/м		
	% мас.	ммоль/л			
		1 % HF/ 8 % HCl	1,85 % NH ₄ F/ 8 % HCl	1 % HF/ 8 % HCl	1,85 % NH ₄ F/ 8 % HCl
1	0	0	0	24,85	24,90
2	0,001	0,009	0,009	18,27	18,33
3	0,0015	0,014	0,014	13,76	13,81
4	0,002	0,019	0,018	7,66	7,71
5	0,0025	0,023	0,023	7,13	7,17
6	0,005	0,046	0,046	6,65	6,69
7	0,0075	0,070	0,069	6,16	6,21
8	0,01	0,093	0,092	6,10	6,15
9	0,05	0,465	0,462	5,70	5,76
10	0,1	0,930	0,925	5,45	5,50
11	0,25	2,325	2,311	5,37	5,42
12	0,5	4,649	4,623	5,26	5,33
13	1	9,298	9,245	4,98	5,05
14	2	18,597	18,490	4,59	4,67
15	4	37,194	36,980	4,34	4,43

Таблица 3.9 – Межфазное натяжение водных растворов ОВС на границе с углеводородной фазой

№ п/п	Концентрация ОВС		Межфазное натяжение на границе с углеводородной фазой, мН/м
	% мас.	ммоль/л	
1	0	0	26,55
2	0,001	0,009	18,85
3	0,0015	0,013	15,12
4	0,002	0,018	8,75
5	0,0025	0,022	7,82
6	0,005	0,044	6,70
7	0,0075	0,066	6,06
8	0,01	0,089	5,92
9	0,05	0,443	5,65
10	0,1	0,885	5,31
11	0,25	2,214	5,10
12	0,5	4,427	4,89
13	1,0	8,854	4,71
14	2,0	17,709	4,56
15	4,0	35,417	4,38

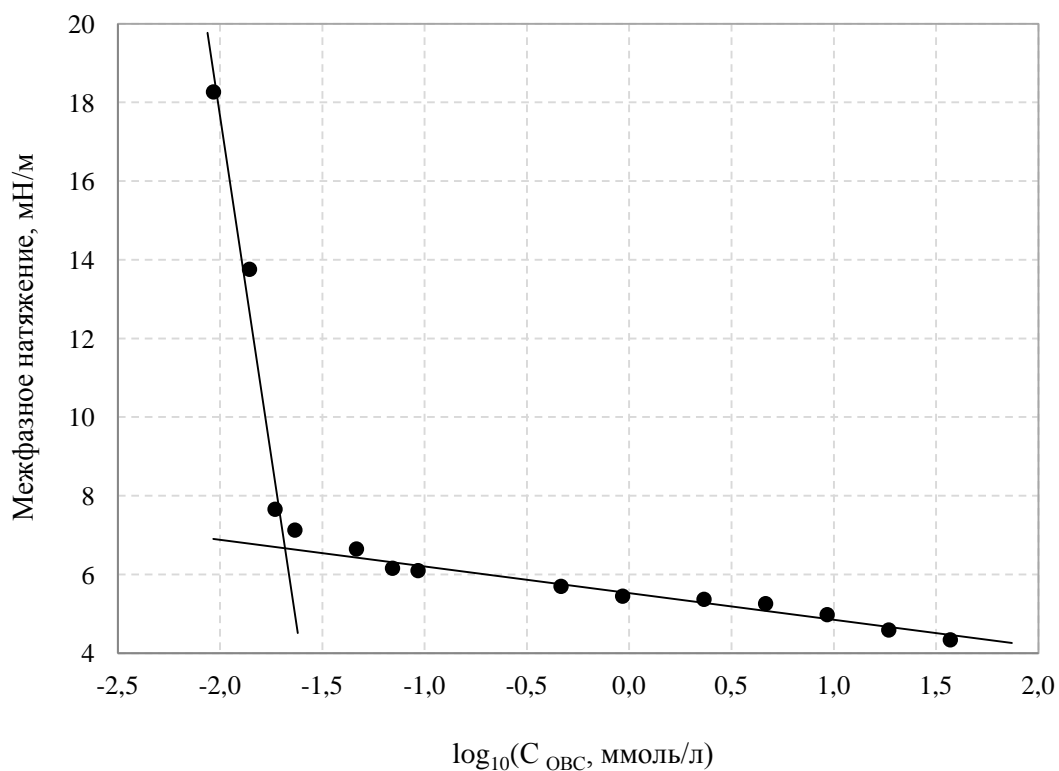


Рисунок 3.30 – Зависимость межфазного натяжения кислотного состава 1 % HF/8 % HCl на границе с углеводородной фазой от концентрации ОВС

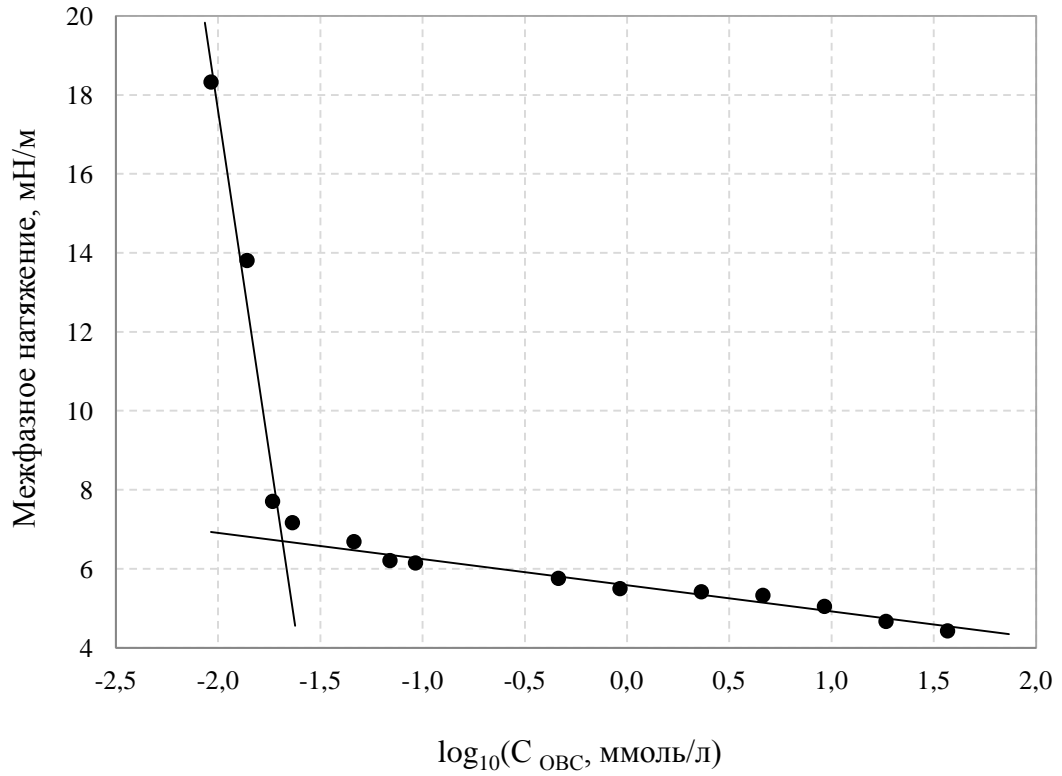


Рисунок 3.31 – Зависимость межфазного натяжения кислотного состава 1,85 % NH_4F /8 % HCl на границе с углеводородной фазой от концентрации ОВС

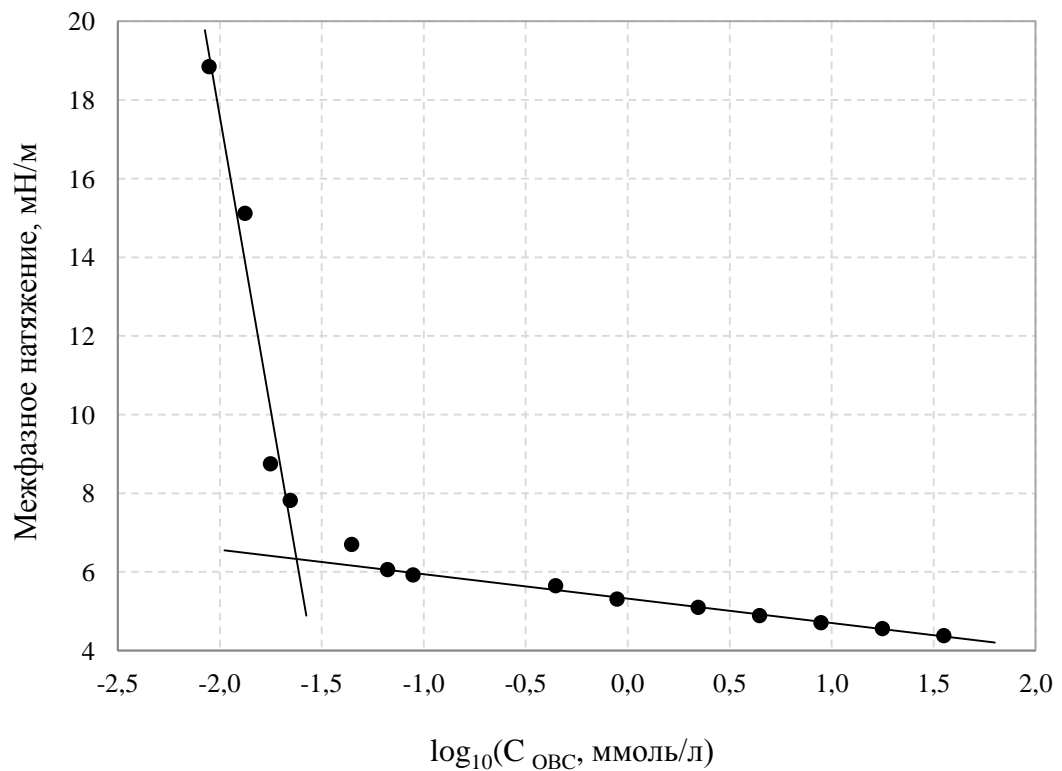


Рисунок 3.32 – Зависимость межфазного натяжения водных растворов ОВС на границе с углеводородной фазой от концентрации ПАВ

В случае кислотных составов HF/HCl и NH₄F/HCl рассчитанное значение ККМ составило $2,2 \cdot 10^{-3}$ % мас. (0,0207 ммоль/л), в случае водных растворов ОВС – $2,4 \cdot 10^{-3}$ % мас. (0,0269 ммоль/л).

Незначительное снижение ККМ в кислотных составах, содержащих ОВС, по сравнению с водными растворами, вероятно, обусловлено присутствием сильных электролитов, которые вызывают дегидратацию молекул неионогенного ПАВ, что, в свою очередь, уменьшает растворимость и облегчает мицеллообразование [137].

Не менее важной функцией ПАВ является способность препятствовать агрегации и последующему осаждению асфальтенов нефти при контакте с кислотным составом. Согласно литературным данным [113-115], АБСК эффективно стабилизирует асфальтены, при этом ее концентрации значительно превышают величину ККМ. В связи с этим в дальнейшем были исследованы кислотные составы с концентрацией АБСК 0,1-0,5 % мас.

На следующем этапе исследования были установлены минимальные концентрации ОВС, обеспечивающие стабильность кислотных составов, содержащих АБСК. Полученные результаты приведены в таблице 3.10.

Таблица 3.10 – Минимальные концентрации неионогенного ПАВ, обеспечивающие стабильность кислотных составов, содержащих АБСК

№ п/п	Концентрация АБСК, % мас.	Минимальная концентрация ОВС, % мас., обеспечивающая стабильность кислотного состава		Минимальное отношение количеств ПАВ ОВС и АБСК, обеспечивающее стабильность кислотного состава, % мас./% мас.	
		HF/HCl	NH ₄ F/HCl	HF/HCl	NH ₄ F/HCl
1	0,1	0,16	0,16	1,60	1,60
2	0,2	0,32	0,32	1,60	1,60
3	0,3	0,48	0,48	1,60	1,60
4	0,4	0,63	0,64	1,58	1,60
5	0,5	0,79	0,80	1,58	1,60

Было определено, что составы HF/HCl и NH₄F/HCl, содержащие бинарную смесь анионного и неионогенного ПАВ при отношении массовых частей АБСК и

ОВС выше 1:1,6, представляют собой однородные прозрачные растворы и термостабильны в широком диапазоне концентраций ПАВ.

Зависимости межфазного натяжения растворов кислот, содержащих бинарную смесь ПАВ, на границе с углеводородной фазой от концентраций АБСК и ОВС представлены на рисунке 3.33 (на примере кислотного состава 1,85 % NH_4F /8 % HCl). Штриховая линия на рисунке соответствует нестабильным (непрозрачным) растворам.

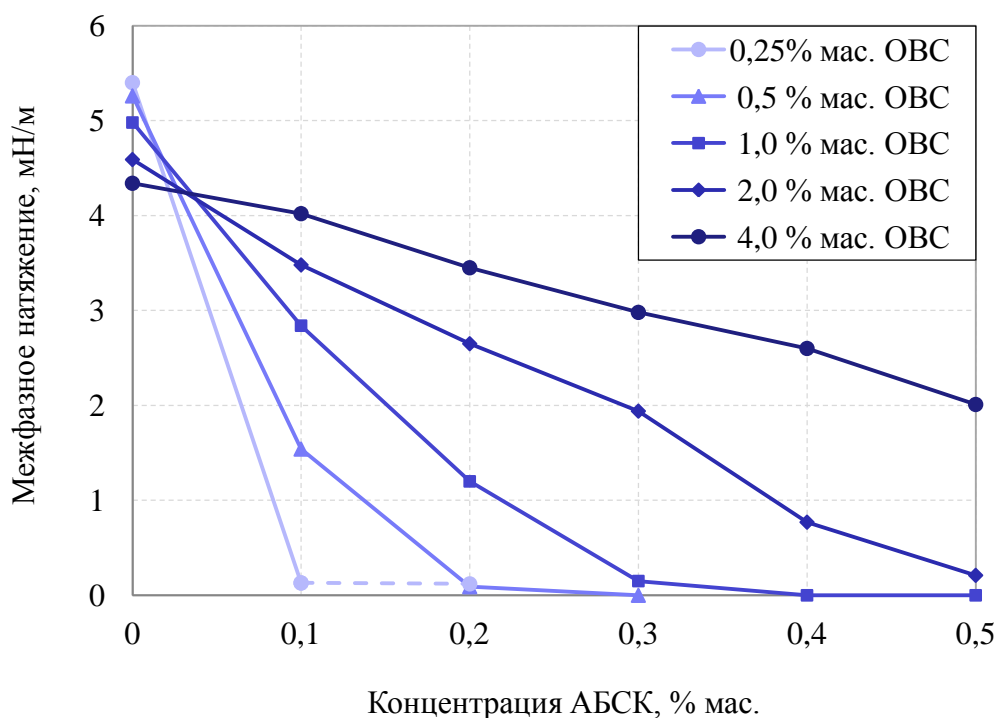


Рисунок 3.33 – Зависимость межфазного натяжения кислотного состава 1,85 % NH_4F /8 % HCl , содержащего бинарную смесь ПАВ, на границе с углеводородной фазой от концентраций АБСК и ОВС

Было установлено, что повышение содержания неионогенного ПАВ существенно увеличивает межфазное натяжение кислотных составов на границе с углеводородной фазой, в то же время рост концентрации АБСК способствует снижению данного показателя.

В связи с тем, что бинарная смесь ПАВ должна обеспечивать не только стабильность рабочих растворов, но и минимальное межфазное натяжение на границе фаз кислота – углеводород, для проведения дальнейших исследований было выбрано отношение массовых частей АБСК и ОВС, равное 1:2.

3.6 Влияние химических реагентов различного функционального назначения на процесс растворения породы терригенного коллектора

На следующем этапе экспериментальной работы было исследовано влияние химических реагентов различного функционального назначения на процесс растворения породы терригенного коллектора. В качестве вспомогательных веществ были изучены широко применяемые компоненты кислотных составов: органические кислоты (уксусная, лимонная и щавелевая кислоты), ПАВ (исследованная бинарная смесь АБСК и ОВС), кислородсодержащие органические растворители (метиловый спирт и бутилцеллозольв). Для большей наглядности протекающих процессов использованы кислотные составы с высокими концентрациями реагентов 3 % HF/12 % HCl и 5,55 % NH₄F/12 % HCl. Полученные результаты приведены в таблицах 3.11 и 3.12.

Таблица 3.11 – Влияние химических реагентов различного функционального назначения на процесс растворения породы терригенного коллектора (кислотный состав – 3 % HF/12 % HCl, температура – 80 °С, время обработки – 4 ч)

Наименование показателя	Наименование вспомогательного химического реагента						
	Без добавок	Уксусная кислота	Лимонная кислота	Щавелевая кислота	АБСК/ОВС	Метанол	Бутилцеллозольв
Количество реагента, моль/моль F	–	0,2	0,2	0,2	0,004/ 0,002	0,5	0,5
Концентрация вспомогательного реагента, % мас.	–	1,8	5,8	2,7	0,2/ 0,4	2,4	8,9
Растворимость, % мас.	23,75	23,89	23,94	24,07	21,31	24,59	23,92
Степень кристалличности, %	70,2	67,8	67,2	68,4	80,4	67,3	67,1
Отношение [Si]/[Al] в растворе после обработки	0,432	0,447	0,471	0,435	1,187	0,423	0,445

Таблица 3.12 – Влияние химических реагентов различного функционального назначения на процесс растворения породы терригенного коллектора (кислотный состав – 5,55 % NH_4F /12 % HCl , температура – 80 °С, время обработки – 4 ч)

Наименование показателя	Наименование вспомогательного химического реагента						
	Без добавок	Уксусная кислота	Лимонная кислота	Щавелевая кислота	АБСК/ОВС	Метанол	Бутил-целло-зольв
Количество реагента, моль/моль F	–	0,2	0,2	0,2	0,004/ 0,002	0,5	0,5
Концентрация вспомогательного реагента, % мас.	–	1,8	5,8	2,7	0,2/ 0,4	2,4	8,9
Растворимость, % мас.	23,67	23,80	23,75	23,91	21,14	24,37	24,01
Степень кристалличности, %	70,7	67,3	67,9	68,2	79,8	67,1	68,0
Отношение [Si]/[Al] в растворе после обработки	0,672	0,694	0,668	0,689	1,674	0,691	0,683

Было установлено, что только добавление бинарной смеси ПАВ в кислотный состав эффективно воздействует на рассматриваемые процессы. В частности, введение ПАВ приводит к снижению растворимости kernового материала, что обусловлено адсорбцией ПАВ, экранирующих поверхность породы от воздействия кислот. Помимо этого, ПАВ способствуют сохранению высокой степени кристалличности kernового материала и поддержанию высокого значения отношения $[\text{Si}]/[\text{Al}]$ в растворах кислот после обработки, что, вероятно, вызвано способностью мицелл солюбилизировать зарождающиеся частицы осадка, обеспечивая их удержание в объеме отработанных кислотных составов и тем самым предотвращая осаждение в поровом пространстве коллектора.

3.7 Исследование процессов образования эмульсий и осадков при контакте фторсодержащих кислотных составов с нефтью

На следующем этапе работы было исследовано влияние фторсодержащих кислотных составов на образование эмульсий и осадков при контакте с различными образцами нефтей в присутствии катионов трехвалентного железа, бинарной смеси ПАВ и реагентов-железостабилизаторов. Физико-химические свойства исследованных образцов нефтей представлены в таблице 3.13.

Таблица 3.13 – Физико-химические свойства исследованных нефтей

№ п/п	Наименование показателя	№ образца нефти				
		1	2	3	4	5
1	Наименование месторождения	Красно-ленинское	Уньвинское	Приразломное	Урьевское	Возейское
2	Плотность при 20 °С, кг/м ³	860	835	907	847	839
3	Кинематическая вязкость при 20 °С, мм ² /с	28,68	5,85	29,59	6,34	7,98
4	Температура застывания, °С	16	минус 45	минус 47	минус 24	минус 6
5	Массовая доля воды, % мас.	8,6	следы	следы	0,1	8,8
6	Содержание углеводородов, % мас.:					
	парафино-нафтены	73,4	63,0	45,6	47,2	71,3
	арены моноциклические	12,2	11,2	11,7	20,4	7,5
	арены бициклические	4,1	9,6	11,4	12,5	4,1
	арены полициклические	6,5	9,3	23,5	14,0	4,6
	смолы	2,6	4,9	5,6	3,3	8,0
	асфальтены	1,2	2,0	2,2	2,6	4,5
7	Отношение содержаний смол и асфальтенов	2,2	2,5	2,5	1,3	1,8

Первоначально определяли способность систем кислотный состав – нефть образовывать эмульсии и осадки. Результаты тестирования кислотонефтяных смесей представлены на рисунках 3.34 и 3.35.



Эмульсия

aОтсутствие эмульсии
и осадка*б*Отсутствие эмульсии
и осадка*в*

Осадок

г

Эмульсия

д

Эмульсия

e

Эмульсия и осадок

ж

Эмульсия и осадок

з

Осадок

и

Эмульсия и осадок

к

Рисунок 3.34 – Результаты взаимодействия кислотного состава 1 % HF/8 % HCl без добавления Fe^{3+} (*a – д*) и при введении 0,5 % Fe^{3+} (*e – к*) с образцами нефтей № 1 – 5 соответственно

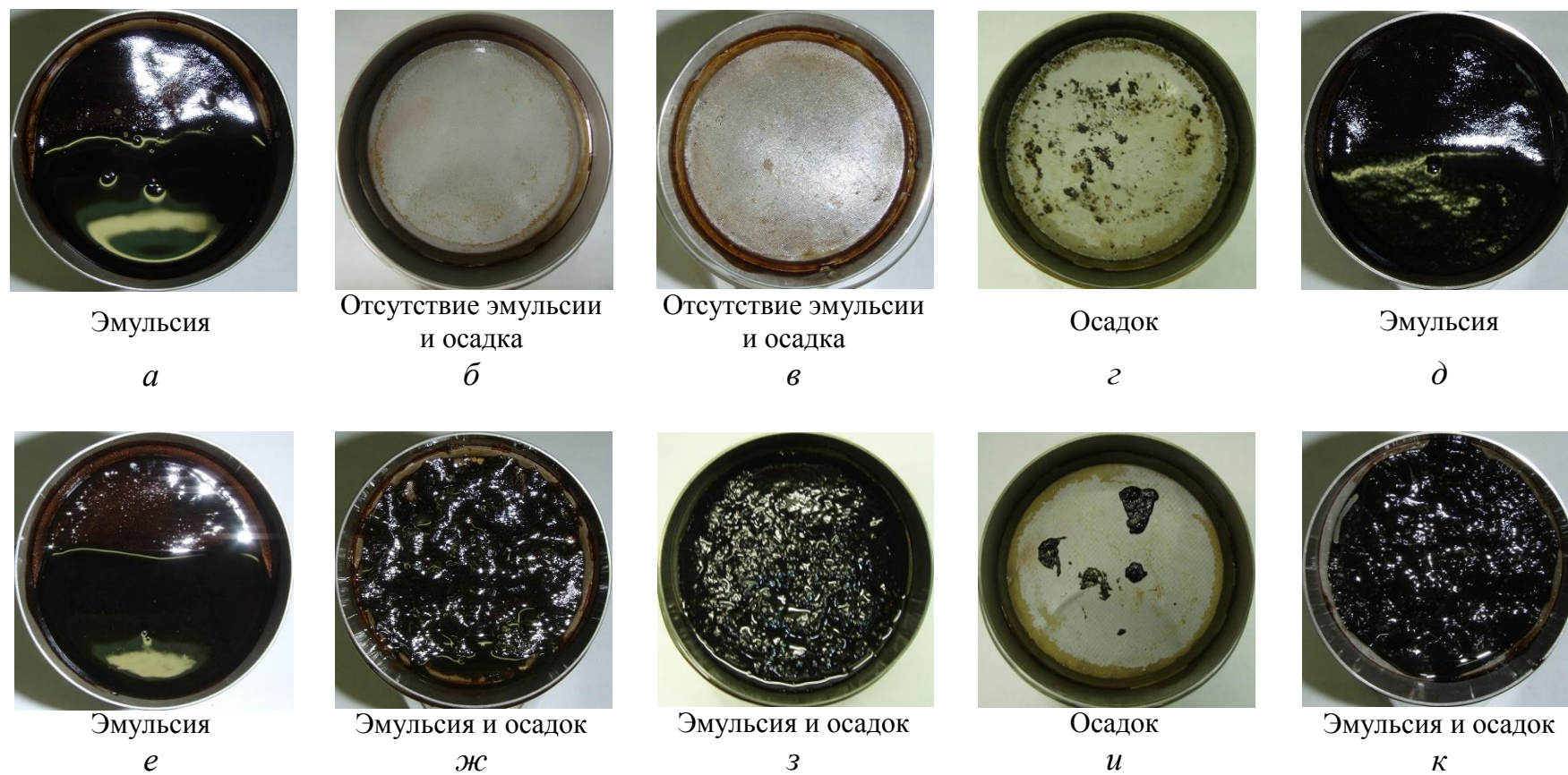


Рисунок 3.35 – Результаты взаимодействия кислотного состава 1,85 % NH_4F /8 % HCl без добавления Fe^{3+} (*a – д*) и при введении 0,5 % Fe^{3+} (*e – к*) с образцами нефтей № 1 – 5 соответственно

Было обнаружено, что при отсутствии катионов Fe^{3+} в случае нефтей с высоким содержанием парафино-нафтеновых углеводородов (образцы № 1 и 5) происходит образование эмульсий, нефти с низким отношением содержаний смол и асфальтенов (образец № 4) образуют осадки, в то же время нефти с более высоким аналогичным отношением (образцы № 2 и 3) стабильны при контакте с кислотными составами.

Необходимо отметить, что представленные на рисунках 3.34 и 3.35 результаты не соответствуют зависимостям образования эмульсий и осадков от плотности нефти и содержания асфальтенов, описанных в работе [79], что, по-видимому, вызвано необходимостью дополнительного анализа отношения содержаний смол и асфальтенов в составе нефти.

Согласно полученным результатам, введение ионов трехвалентного железа в кислотный состав вызывает интенсивное образование эмульсий и осадков при контакте со всеми проанализированными образцами нефтей.

На следующем этапе работы было изучено влияние исследованной бинарной смеси ПАВ на протекание рассматриваемых процессов. Полученные результаты представлены на рисунках 3.36 и 3.37.

Введение исследованной смеси ПАВ при отсутствии катионов Fe^{3+} препятствует образованию осадков и нефилтруемых эмульсий. При добавлении ионов Fe^{3+} в кислотные составы, содержащие ПАВ, наблюдали предотвращение осадкообразования только в случае образца нефти № 1 с наименьшим содержанием асфальтенов. Для остальных образцов нефтей фиксировали образование осадков, причем их массовая доля увеличивалась пропорционально повышению содержания асфальтенов (рисунки 3.38 и 3.39), нефилтруемые эмульсии при этом отсутствовали.

Полученные осадки были изучены методом жидкостной хроматографии. Результаты исследования на примере образца нефти № 4 и кислотного состава 1 % HF/8 % HCl, содержащего 0,2 % мас. АБСК и 0,4 % мас. ОВС, приведены в таблице 3.14.



Отсутствие эмульсии
и осадка

a



Отсутствие эмульсии
и осадка

б



Отсутствие эмульсии
и осадка

в



Отсутствие эмульсии
и осадка

г



Отсутствие эмульсии
и осадка

д



Отсутствие эмульсии
и осадка

e



Осадок

ж



Осадок

з



Осадок

и



Осадок

к

Рисунок 3.36 – Результаты взаимодействия кислотного состава 1 % HF/8 % HCl, содержащего 0,1 % АБСК и 0,2 % ОВС, без добавления Fe^{3+} (*a – д*) и кислотного состава 1 % HF/8 % HCl, содержащего 0,2 % АБСК и 0,4 % ОВС, при введении 0,5 % Fe^{3+} (*e – к*) с образцами нефтей № 1 – 5 соответственно



Отсутствие эмульсии
и осадка

a



Отсутствие эмульсии
и осадка

б



Отсутствие эмульсии
и осадка

в



Отсутствие эмульсии
и осадка

г



Отсутствие эмульсии
и осадка

д



Отсутствие эмульсии
и осадка

e



Осадок

ж



Осадок

з



Осадок

и



Осадок

к

Рисунок 3.37 – Результаты взаимодействия кислотного состава 1,85 % NH_4F /8 % HCl , содержащего 0,1 % АБСК и 0,2 % ОВС, без добавления Fe^{3+} (*a – д*) и кислотного состава 1,85 % NH_4F /8 % HCl , содержащего 0,2 % АБСК и 0,4 % ОВС, при введении 0,5 % Fe^{3+} (*e – к*) с образцами нефтей № 1 – 5 соответственно

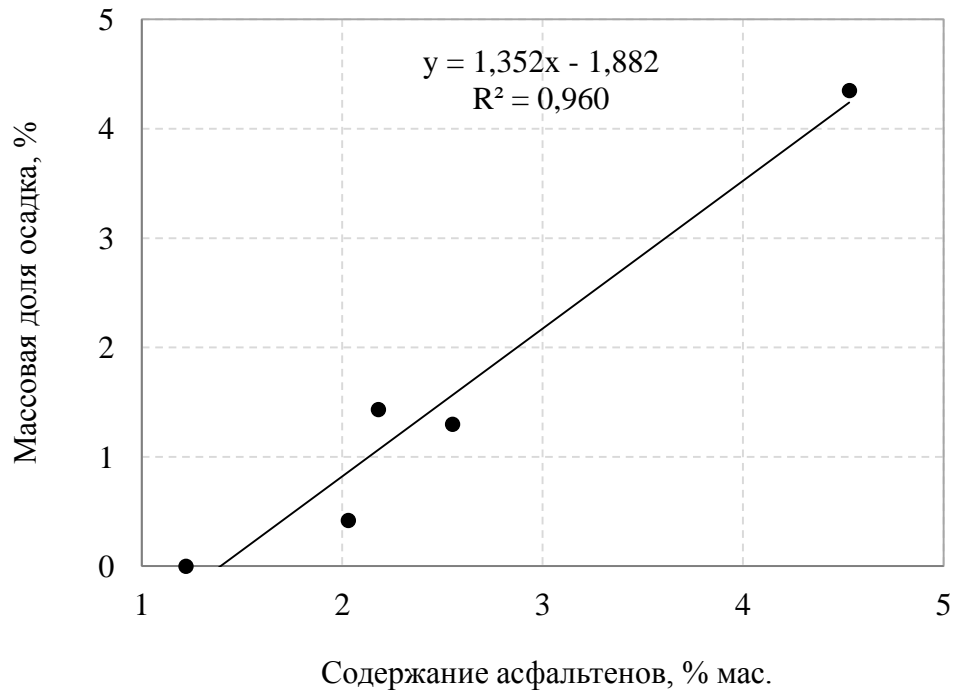


Рисунок 3.38 – Зависимость массовой доли осадка, полученного при использовании кислотного состава 1 % HF/8 % HCl/0,2 % АБСК/0,4 % ОВС, от содержания асфальтенов в нефти

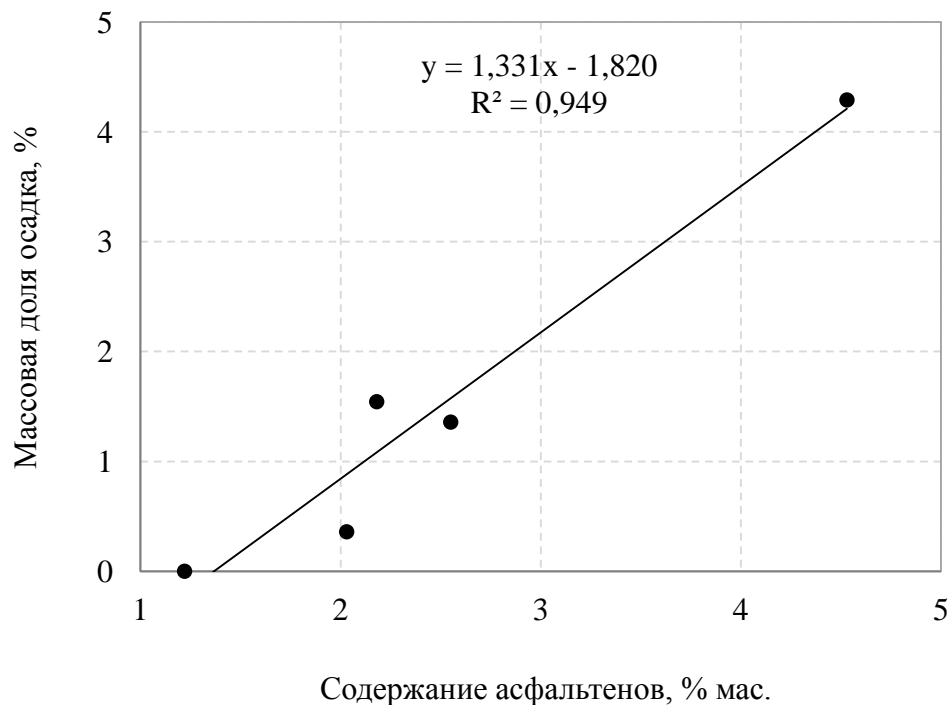


Рисунок 3.39 – Зависимость массовой доли осадка, полученного при использовании кислотного состава 1,85 % NH₄F/8 % HCl/0,2 % АБСК/0,4 % ОВС, от содержания асфальтенов в нефти

Таблица 3.14 – Структурно-групповые составы осадков, полученных при использовании образца нефти № 4 и кислотного состава 1 % HF/8 % HCl

№ п/п	Содержание углеводородов, % мас.	Осадок, полученный при контакте нефти с кислотным составом 1 % HF/8 % HCl		
		без добавления катионов Fe ³⁺	в присутствии 0,5 % мас. катионов Fe ³⁺	
			без ПАВ	при введении 0,2 % АБСК/ 0,4 % ОВС
1	Парафино-нафтены	24,9	12,5	6,1
2	Арены моноциклические	11,0	7,5	3,9
3	Арены бициклические	5,2	5,3	4,6
4	Арены полициклические	22,3	11,2	8,9
5	Смолы	6,4	5,8	5,2
6	Асфальтены	30,2	57,7	71,3

Как видно из результатов хроматографического анализа, основным компонентом осадков являются асфальтены, причем добавление катионов трехвалентного железа приводит к повышению их массовой доли, что, по всей видимости, вызвано интенсивным агрегированием асфальтеновых молекул и последующим формированием более плотной, компактной структуры осадков. Больше увеличение содержания асфальтенов в осадке (до 71,4 % мас.) наблюдали при введении ПАВ в кислотный состав.

В ходе дальнейших экспериментов было показано влияние концентрации ПАВ на осадкообразующие свойства кислотных композиций. Содержания компонентов бинарной смеси ПАВ увеличивали пропорционально, сохраняя отношение массовых частей АБСК и ОВС, равное 1:2. Результаты экспериментов на примере образца нефти № 5 с наибольшим содержанием асфальтенов представлены на рисунке 3.40.

Установлено, что даже при высоком суммарном содержании ПАВ (до 6 % мас.) в присутствии катионов Fe³⁺ при контакте кислотных составов с нефтями происходит образование мелких частиц осадка.

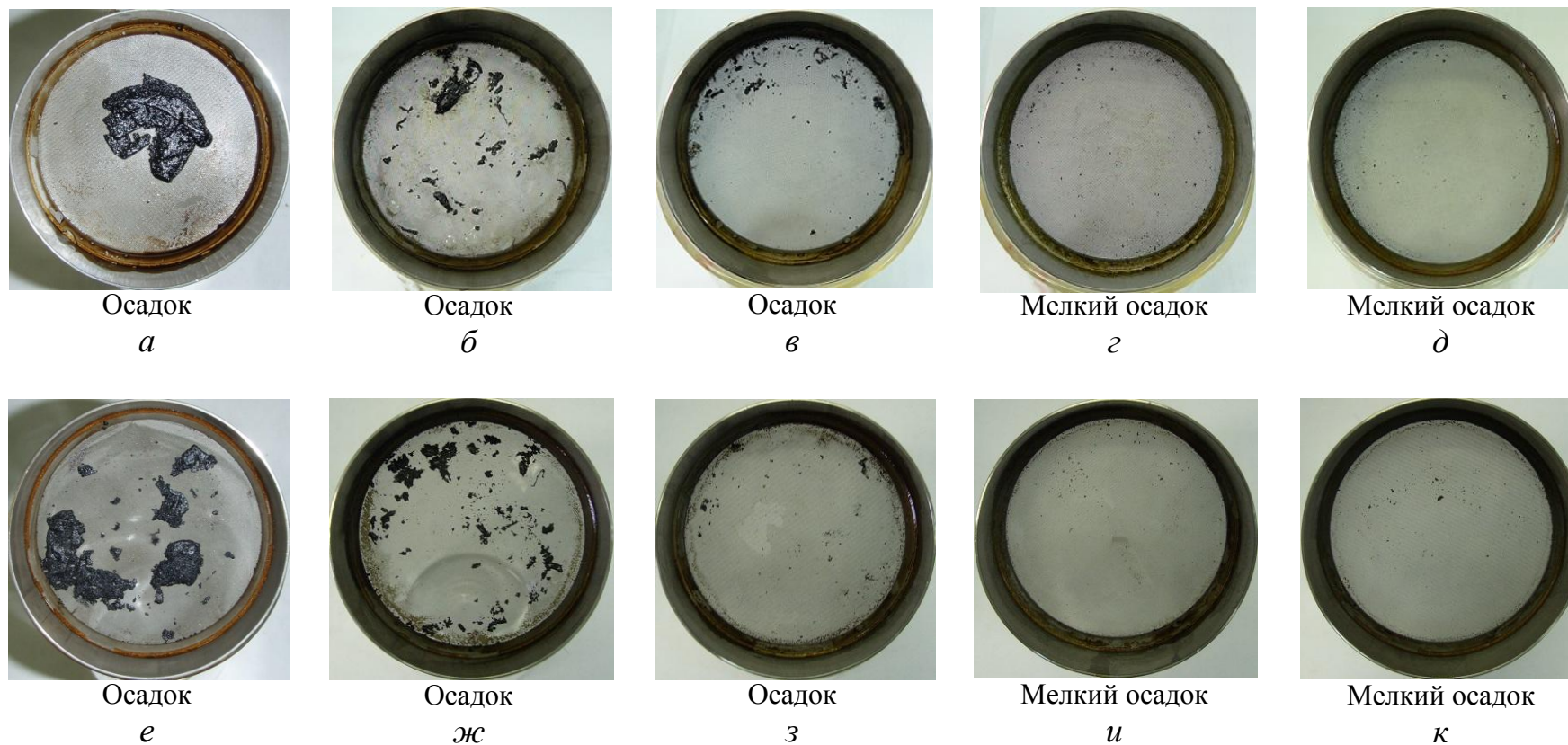


Рисунок 3.40 – Результаты взаимодействия образца нефти № 5 с кислотными составами 1 % HF/8 % HCl (*а – д*) и 1,85 % NH₄F/8 % HCl (*е – к*), содержащими бинарную смесь ПАВ с концентрацией АБСК 0,2 (*а, е*), 0,5 (*б, ж*), 1,0 (*в, з*), 1,5 (*г, и*), 2,0 (*д, к*) % мас.

Для решения данной проблемы было изучено применение различных стабилизаторов катионов трехвалентного железа. Результаты исследования железостабилизирующих реагентов комплексообразующего и восстанавливающего действия на примере образца нефти № 5 приведены в таблице 3.15.

Таблица 3.15 – Влияние реагентов-железостабилизаторов на образование осадков при взаимодействии образца нефти № 5 с кислотными составами 1 % HF/8 % HCl и 1,85 % NH₄F/8 % HCl, содержащими 0,5 % АБСК и 1,0 % ОВС, при введении 0,5 % мас. катионов Fe³⁺

№ п/п	Наименование реагента	C, моль/моль ¹⁾	Э ²⁾	C _{min} , моль/моль ³⁾
1	Уксусная кислота	1,0-3,0	Нет	–
2	Лимонная кислота (моногидрат)	1,0-3,0	Нет	–
3	Щавелевая кислота (дигидрат)	1,0-3,0	Нет	–
4	Динатриевая соль этилендиамин-тетрауксусной кислоты (дигидрат)	0,1-1,0 ⁴⁾	Нет	–
5	Оксиэтилидендифосфоновая кислота	1,0-3,0	Да	2,0
6	Тринатриевая соль нитрилотриуксусной кислоты	1,0-2,0 ⁴⁾	Нет	–
7	Изоаскорбат натрия	0,1-1,0	Да	0,5
8	Иодид калия	0,1-1,0 ⁵⁾	Нет	–
9	Хлорид меди (I)	1,0-3,0	Нет	–

Примечания

1) C – количество реагента, приходящееся на 1 моль Fe³⁺, моль/моль; 2) Э – эффективность – способность предотвращать осадкообразование; 3) C_{min} – минимальное количество реагента, необходимое для стабилизации 1 моль Fe³⁺, моль/моль; 4) реагент не растворяется в кислотном составе; 5) реагент образует нестабильные растворы.

Согласно полученным данным, в присутствии ионов Fe³⁺ совместное использование бинарной смеси ПАВ и оксиэтилидендифосфоновой кислоты или натриевой соли изоаскорбиновой кислоты при взаимодействии растворов кислот с анализируемыми нефтями предотвращает образование осадков.

Выводы по главе 3

В ходе проведения экспериментальной работы установлено, что увеличение растворимости терригенной породы при повышении температуры, продолжительности обработки, концентрации HCl приводит к снижению степени кристалличности ядерного материала и отношения $[Si]/[Al]$ в отработанных растворах кислот, что указывает на протекание осаждения продуктов реакций.

На основании исследования изменений отношения $[Si]/[Al]$ в прореагировавших растворах кислот и количества осадка, образовавшегося после растворения зерна при повышенных температурах, показано, что кислотные композиции, содержащие NH_4F , обладают более высокими осадкоудерживающими свойствами по сравнению с растворами HF. В структурах полученных осадков идентифицированы гексафторсиликаты и гексафторалюминаты калия, натрия и аммония.

Обнаружено, что интенсивность осадкообразования в значительной степени зависит от концентрации фторсодержащего реагента и pH нейтрализованных растворов кислот. Наряду с этим время обработки породы влияет на данный процесс в несколько меньшей степени, что обусловлено низкими скоростями реакций алюмосиликатов с фторсодержащими кислотными составами.

Выявлено, что при повышении pH кислотных составов происходит существенное снижение степени кристалличности осадка. Методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии НПВО показано протекание интенсивного осаждения аморфной фазы гидратированных форм кремнезема, образующихся при разложении гексафторсиликатов.

Обнаружено, что использование неионогенного ПАВ (ОВС) обеспечивает стабильность кислотных составов, содержащих АБСК, при 20 и 80 °С. На основании результатов исследования термостабильности рабочих растворов и межфазного натяжения на границе фаз кислота – углеводород обоснован состав бинарной смеси ПАВ.

При изучении влияния различных вспомогательных реагентов на параметры растворения породы терригенного коллектора установлено, что только добавление исследованной смеси ПАВ в кислотный состав эффективно воздействует на рассматриваемые процессы, а именно приводит к снижению растворимости породы, сохранению высокой степени кристалличности и поддержанию высокого значения отношения $[Si]/[Al]$ в растворах кислот после обработки кернового материала.

Показано, что структурно-групповой состав нефтей в значительной степени определяет характер взаимодействий в системе кислота – нефть. Введение бинарной смеси анионного и неионогенного ПАВ препятствует образованию нефилтрируемых эмульсий и осадков.

Добавление ионов Fe^{3+} значительно интенсифицирует протекание нежелательных процессов при взаимодействии растворов кислот с образцами нефтей. Использование ПАВ приводит к уменьшению осадкообразования в присутствии катионов Fe^{3+} , причем массовая доля осадка линейно зависит от содержания асфальтенов в нефти. Однако даже высокие концентрации ПАВ не способны предотвратить образование мелких частиц осадка.

Выявлено, что совместное использование бинарной смеси ПАВ и железостабилизирующих реагентов (оксиэтилидендифосфоновая кислота или натриевая соль изоаскорбиновой кислоты) полностью подавляет осадкообразование в случае введения в кислотные составы катионов Fe^{3+} .

Глава 4 Исследование эффективности разработанных фторсодержащих кислотных составов

4.1 Результаты определения физико-химических свойств разработанных кислотных составов

На основании проведенных исследований были предложены два образца кислотных составов, содержащих 1,85 % NH_4F /8 % HCl (образец № 1) и 1 % HF /8 % HCl (образец № 2). Данные кислотные композиции содержат исследованную бинарную смесь ПАВ при концентрации АБСК 0,1-2,0 % мас. и ОВС 0,2-4,0 % мас., а также ингибитор коррозии ИКУ-118 в количестве 0,5-5,0 % мас. В зависимости от минералогического состава породы коллектора и свойств пластовых флюидов рассматриваемые кислотные составы могут дополнительно включать органические кислоты, кислородсодержащие органические растворители и стабилизаторы катионов трехвалентного железа.

Основные физико-химические свойства разработанных кислотных составов приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Физико-химические свойства разработанных кислотных составов

№ п/п	Наименование показателя	Образец кислотного состава	
		№ 1	№ 2
1	Скорость растворения стали Ст3 при 20 °С, г/(м ² ·ч)	0,11	0,08
	при 80 °С, г/(м ² ·ч)	6,02	5,44
2	Межфазное натяжение на границе с углеводородной фазой, мН/м	0,13	0,14
3	Стабильность в присутствии 0,5 % мас. Fe^{3+} при 20 и 80 °С	Стабилен	Стабилен
4	Температура застывания, °С	ниже минус 50	ниже минус 50

Согласно представленным данным, образцы кислотных составов характеризуются высокой технологичностью, отвечая предъявляемым

требованиям, в частности, обладают низкой скоростью коррозии, низким межфазным натяжением на границе с углеводородной фазой, стабильностью в присутствии катионов трехвалентного железа, низкой температурой застывания.

Сравнение влияния предложенных кислотных композиций и базовых кислотных составов на параметры растворения породы терригенного коллектора представлено в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Влияние различных кислотных составов на процесс растворения породы терригенного коллектора (температура – 80 °С, время обработки – 4 ч)

№ п/п	Наименование показателя	Кислотный состав			
		1,85 % NH ₄ F/ 8 % HCl	Образец № 1	1 % HF/ 8 % HCl	Образец № 2
1	Растворимость, % мас.	13,17	10,28	13,35	10,09
2	Степень кристаллическости, %	74,7	81,2	75,1	81,6
3	Отношение [Si]/[Al] в растворе после обработки	0,215	0,667	0,153	0,839

Было установлено, что разработанные фторсодержащие кислотные составы положительно влияют на изменение параметров растворения породы пласта, препятствуя образованию осадков.

Помимо этого, было изучено взаимодействие кислотных композиций с образцами нефтей, физико-химические свойства которых представлены в таблице 3.13. Было показано, что кислотонефтяные смеси полностью расслаивались на водную и углеводородную фазы в течение заданного времени термостатирования и не образовывали осадков и эмульсий при фильтрации через мелкоячеистое сито в присутствии катионов Fe³⁺. Эксперименты проводили при объемных отношениях кислотного состава и нефти, равных 1:3, 1:1 и 3:1. Полученные результаты указывают на способность разработанных композиций эффективно предупреждать агрегирование асфальтенов.

4.2 Результаты фильтрационных экспериментов при термобарических условиях залегания терригенного пласта

На заключительном этапе экспериментальной работы было проведено физическое моделирование процесса кислотной обработки при термобарических условиях пласта с применением образца кислотного состава № 1.

В качестве моделей фильтрации использовали стандартные цилиндрические образцы, выпиленные из полноразмерного керна Восточно-Перевального месторождения. Параметры исследованных образцов приведены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Параметры исследованных образцов керна

№ п/п	Диаметр, см	Длина, см	Поперечное сечение, см ²	Геометрический объем образца, см ³	Масса сухого образца, г	Масса насыщенного образца, г	Поровый объем, см ³	Пористость, %
1	3,002	3,635	7,074	25,715	55,99	60,45	5,241	20,38
2	3,003	3,648	7,079	25,824	55,43	60,18	4,689	18,15

Для проведения экспериментов использовали водонасыщенную модель фильтрации (образец керна № 1), а также модель фильтрации с остаточной нефтенасыщенностью (образец керна № 2). Температура экспериментов составляла 92,2 °С, противодействие – 3,0 МПа, давление обжима – 4,0 МПа.

Целью эксперимента на водонасыщенной модели фильтрации являлось определение влияния кислотного состава на изменение коэффициента фазовой проницаемости образца керна до кислотной обработки к стабильному значению коэффициента фазовой проницаемости после кислотного воздействия.

Первоначально определяли значение коэффициента фазовой проницаемости керна по 3 %-ному водному раствору хлорида аммония, которое составило $0,796 \cdot 10^{-3}$ мкм². Далее проводили фильтрацию образца кислотного состава № 1 до достижения стабильного перепада давления. После закачки кислотного состава

определяли величину конечного коэффициента фазовой проницаемости по 3 %-ному водному раствору хлорида аммония, которое равнялось $1,276 \cdot 10^{-3}$ мкм². Остаточный фактор сопротивления составил 0,62, коэффициент восстановления проницаемости – 1,60. Изменение фактора сопротивления при фильтрации флюидов представлено на рисунке 4.1.

В результате первого этапа фильтрационных исследований установлено, что образец кислотного состава № 1 практически не загрязняет пористое пространство коллектора продуктами реакций, а в результате последующей фильтрации раствора хлористого аммония наблюдается улучшение фильтрационно-емкостных свойств модели.

Второй этап экспериментальной работы был посвящен изучению поведения исследуемого состава в пористой среде, содержащей остаточную дегазированную нефть Восточно-Перевального месторождения, и способности данной кислотной композиции к ее доотмыву.

Алгоритм фильтрации флюидов через керн с остаточной нефтенасыщенностью был аналогичен опыту с водонасыщенным образцом. Начальный коэффициент фазовой проницаемости по раствору хлорида аммония составил $0,430 \cdot 10^{-3}$ мкм², конечный коэффициент фазовой проницаемости – $0,890 \cdot 10^{-3}$ мкм², при этом полученное значение остаточного фактора сопротивления равнялось 0,48, коэффициент восстановления проницаемости составил 2,07. Изменение фактора сопротивления при проведении фильтрационного эксперимента представлено на рисунке 4.2.

Результаты эксперимента на модели фильтрации с остаточной нефтенасыщенностью указывают на достаточно высокую нефтеотмывающую способность исследованного кислотного состава и отсутствие образования осадков и нефилтруемых эмульсий при контакте кислотной композиции с нефтью при термобарических пластовых условиях.

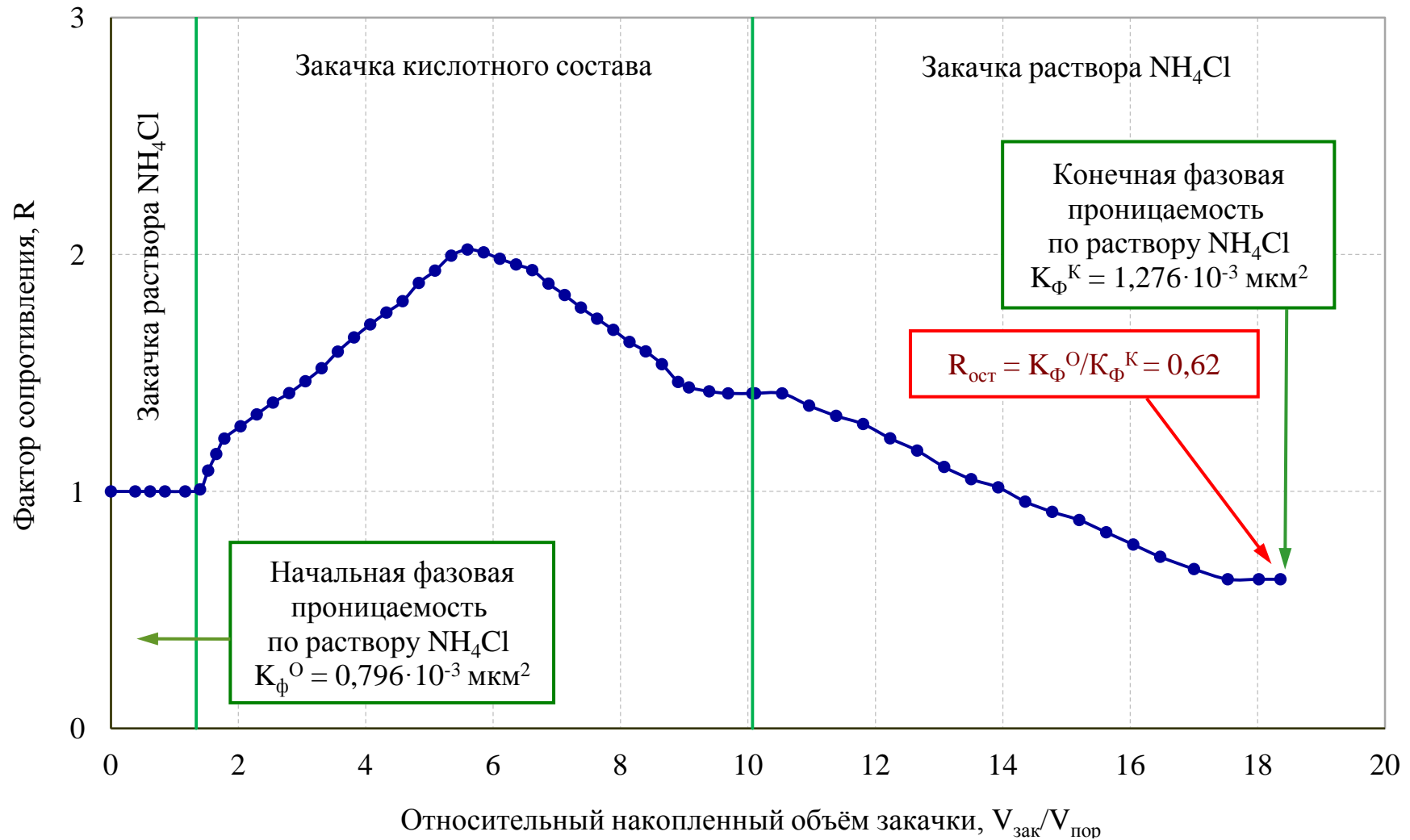


Рисунок 4.1 – Изменение фактора сопротивления водонасыщенного ядра после последовательной закачки кислотного состава (образец № 1) и 3 %-ного раствора NH_4Cl



Рисунок 4.2 – Изменение фактора сопротивления ядра с остаточной нефтенасыщенностью после последовательной закачки кислотного состава (образец № 1) и 3 %-ного раствора NH_4Cl

4.3 Результаты кислотных обработок призабойной зоны добывающих скважин

Разработанный фторсодержащий кислотный состав (образец № 1) при содействии ЗАО «Химеко-Сервис» был успешно испытан при проведении обработок призабойной зоны ряда добывающих скважин месторождения Кумколь (Республика Казахстан). Результаты интенсифицирующих работ представлены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Результаты обработок с применением разработанного кислотного состава (образец № 1)

№ п/п	№ скважины	Режим работы до обработки			Режим работы после обработки		
		Дебит нефти, т/сут	Дебит жидкости, м ³ /сут	Обводненность, %	Дебит нефти, т/сут	Дебит жидкости, м ³ /сут	Обводненность, %
1	2292	2	16	83	7	25	67
2	2337	3	30	89	6	60	88
3	2338	2	54	94,5	5	70	91,5
4	3068	2	6	60	5	20	69
5	23ВК	5	15	60	21	57	55
6	2532	1	2	15	10	14	13,5
7	2335	1	12	91,5	4	24	82

По результатам проведенных кислотных обработок получено увеличение дебита нефти в 2-10 раз. Акт о внедрении разработанного кислотного состава приведен в Приложении А.

Выводы по главе 4

На основании проведенных исследований предложены два образца фторсодержащих кислотных составов, предупреждающие образование вторичных осадков и характеризующиеся высокой технологичностью.

Показано, что разработанный кислотный состав (образец № 1) при термобарических условиях залегания пласта не кольматирует пористую среду при взаимодействии с породой и нефтью коллектора, обладает достаточно высокими нефтеотмывающими свойствами.

Предложенный кислотный состав (образец № 1) успешно испытан при обработках призабойной зоны пласта в условиях ряда добывающих скважин месторождения Кумколь, при этом получено увеличение дебита нефти в 2-10 раз.

Заключение

По результатам проведенной работы сделаны следующие выводы.

1. Установлено, что увеличение растворимости терригенной породы при повышении температуры, продолжительности обработки, концентрации HCl приводит к снижению степени кристалличности kernового материала и отношения $[Si]/[Al]$ в отработанных растворах кислот, что указывает на протекание осаждения продуктов реакций.
2. На основании исследования изменений отношения $[Si]/[Al]$ в прореагировавших растворах кислот и количества осадка, образовавшегося после растворения керна при повышенных температурах, показано, что кислотные композиции, содержащие NH_4F , обладают более высокими осадкоудерживающими свойствами по сравнению с растворами HF.
3. Обнаружено, что интенсивность осадкообразования в значительной степени зависит от концентрации фторсодержащего реагента и pH нейтрализованных растворов кислот. Наряду с этим время обработки породы влияет на данный процесс в несколько меньшей степени, что обусловлено низкими скоростями реакций алюмосиликатов с фторсодержащими кислотными составами.
4. Выявлено, что при повышении pH кислотных составов после обработки породы происходит существенное снижение степени кристалличности осадка. Методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии НПВО показано протекание интенсивного осаждения аморфной фазы гидратированных форм кремнезема, образующихся при разложении гексафторсиликатов.
5. Обнаружено, что использование неионогенного ПАВ (ОВС) обеспечивает стабильность кислотных составов, содержащих АБСК. На основании результатов исследования термостабильности рабочих растворов и межфазного натяжения в системе кислота – углеводород обоснован состав бинарной смеси ПАВ.
6. При изучении влияния различных вспомогательных реагентов на параметры растворения породы терригенного коллектора установлено, что только добавление в кислотный состав смеси ПАВ эффективно воздействует на процесс

растворения породы терригенного коллектора, а именно приводит к снижению растворимости породы, сохранению высокой степени кристалличности и поддержанию высокого значения отношения $[Si]/[Al]$ в растворах кислот после обработки кернового материала.

7. Показано, что структурно-групповой состав нефтей в значительной степени определяет характер взаимодействий в системе кислота – нефть. Введение бинарной смеси анионного и неионогенного ПАВ препятствует образованию нефилтрируемых эмульсий и осадков.

8. Добавление ионов Fe^{3+} значительно интенсифицирует протекание нежелательных процессов при взаимодействии растворов кислот с образцами нефтей. Использование ПАВ приводит к уменьшению осадкообразования в присутствии катионов Fe^{3+} , причем массовая доля осадка линейно зависит от содержания асфальтенов в нефти. Однако даже высокие концентрации ПАВ не способны предотвратить образование осадка.

9. Выявлено, что совместное использование смеси анионного и неионогенного ПАВ и реагента-железостабилизатора комплексообразующего или восстанавливающего типа препятствует образованию эмульсий и осадков в системе кислота – нефть в присутствии катионов Fe^{3+} .

10. Разработаны фторсодержащие кислотные составы, не вызывающие образования осадков при взаимодействии с породой и пластовыми флюидами терригенных коллекторов.

11. Эффективность разработанных кислотных составов доказана при проведении экспериментов на пористой модели фильтрации при термобарических условиях залегания пласта и при проведении промышленных испытаний в условиях месторождения Кумколь.

Список литературы

1. Economides, M. J. Reservoir Stimulation / M. J. Economides, K. G. Nolte. – 3th Edition. – John Wiley & Sons, Ltd., 2000.
2. Pat. 1990969 US. Well Treatment / J. R. Wilson – Application 16.03.1933; patented 12.02.1935.
3. Williams, B. B. Acidizing Fundamentals / B. B. Williams, J. L. Gidley, R. S. Schechter. – Henry L. Doherty Memorial Fund of AIME, Society of Petroleum Engineers of AIME, 1979. – 124 p.
4. Сидоровский, В. А. Вскрытие пластов и повышение продуктивности скважин / В. А. Сидоровский. – М.: Недра, 1978. – 256 с.
5. Силин, М. А. Кислотные обработки пластов и методики испытания кислотных составов: Учеб. пособие для студентов вузов / М. А. Силин, Л. А. Магадова, В. А. Цыганков, М. М. Мухин, Л. Ф. Давлетшина. – М.: РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 2011. – 120 с.
6. Гейхман, М. Г. Кислотная обработка терригенных и карбонатных коллекторов: Обз. инф. Сер.: Разработка и эксплуатация газовых и газоконденсатных месторождений / М. Г. Гейхман, Г. П. Исаев, Н. Е. Середа, С. В. Малышев, В. И. Нифантов, К. И. Джафаров. – М.: ООО «ИРЦ Газпром», 2007. – 104 с.
7. Глущенко, В. Н. Нефтепромысловая химия: Изд. в 5-ти томах. – Т.4. Кислотная обработка скважин / В. Н. Глущенко, М. А. Силин. Под ред. И. Т. Мищенко. – М.: Интерконтакт Наука, 2010. – 703 с.
8. Иванов, С. И. Интенсификация притока нефти и газа к скважинам: Учеб. пособие / С. И. Иванов. – М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2006. – 565 с.
9. Harrison, N. W. Diverting Agents – History and Application / N. W. Harrison // Journal of Petroleum Technology. – May 1972. – P. 593-598.
10. Crowe, C. W. Development of Oil Soluble Resin Mixture for Control of Fluid Loss in Water Base Workover and Completion Fluids / C. W. Crowe, H. B. Cryar Jr. // SPE Conference Paper 5662-MS. – 1975.

11. King, G. E. Evaluation of Diverting Agent Effectiveness and Cleanup Characteristics Using a Dynamic Laboratory Model – High Permeability Case / G. E. King, F. H. Hollingsworth // SPE Conference Paper 8400-MS. – 1979.
12. Черепанова, Н. А. Первый опыт применения отклоняющих кислотных составов в терригенных коллекторах Западной Сибири / Н. А. Черепанова, Л. В. Попова, Н. А. Веремко, Е. В. Сокрюкин // Нефтепромысловое дело. – 2014. – № 9. – С. 31-34.
13. Gomaа, A. M. An Effective Acid Placement Technique to Stimulate High-Temperature Sandstone and Carbonate Formations / A. M. Gomaа, J. Cutler, Qi Qu, J. Boles, H. Sun // International Petroleum Technology Conference Paper IPTC-16689-Abstract. – 2013.
14. Burman, J. W. Foam as a Diverting Technique for Matrix Sandstone Stimulation / J. W. Burman, B. E. Hall // SPE Conference Paper 15575-MS. – 1986.
15. Zerhboub, M. Matrix Acidizing: A Novel Approach to Foam Diversion / M. Zerhboub, K. Ben-Naceur, E. Touboul, R. Thomas // SPE Production & Facilities. – May 1994. – P. 121-126.
16. Токунов, В. И. Технологические жидкости и составы для повышения продуктивности нефтяных и газовых скважин / В. И. Токунов, А. З. Саушин. – М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2004. – 711 с.
17. Басарыгин, Ю. М. Заканчивание скважин: Учеб. пособие для вузов / Ю. М. Басарыгин, А. И. Булатов, Ю. М. Проселков. – М.: Недра, 2000. – 670 с.
18. Ибрагимов, Г. З. Химические реагенты для добычи нефти: Справочник рабочего / Г. З. Ибрагимов, В. А. Сорокин, Н. И. Хисамутдинов. – М.: Недра, 1986. – 240 с.
19. Лыков, О. П. Химические реагенты нефтегазовой отрасли. Свойства. Применение. Экология. Учеб. пособие / О. П. Лыков, С. А. Низова, Л. И. Толстых – М.: ФГУП изд-во «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2007. – 208 с.

20. Басарыгин, Ю. М. Технологические основы освоения и глушения нефтяных и газовых скважин: Учеб. для вузов / Ю. М. Басарыгин, В. Ф. Будников, А. И. Булатов, Ю. М. Проселков. – М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2001. – 543 с.
21. Овчинников, В. П. Заканчивание скважин: Учеб. пособие для вузов / В. П. Овчинников, Н. А. Аксенова, Ф. А. Агзамов, О. В. Нагарев. – Тюмень: ИПЦ «Экспресс», 2011. – 452 с.
22. Городнов, В. Д. Исследование глин и новые рецептуры глинистых растворов / В. Д. Городнов, В. Н. Тесленко, И. М. Тимохин, П. И. Колесников, Б. К. Челомбиев. – М.: Недра, 1975. – 272 с.
23. Городнов, В. Д. Физико-химические методы предупреждения осложнений в бурении / В. Д. Городнов. – 2-е изд. перераб. и доп. – М.: Недра, 1984. – 229 с.
24. Keelan, D. K. The Role of Cores and Core Analysis in Evaluation of Formation Damage / D. K. Keelan, E. H. Koepf // Journal of Petroleum Technology. – May 1977. – P. 482-490.
25. Ибрагимов, Л. Х. Интенсификация добычи нефти / Л. Х. Ибрагимов, И. Т. Мищенко, Д. К. Челоянц. – М.: Наука, 2000. – 414 с.
26. Broaddus, G. Well- and Formation-Damage Removal with Nonacid Fluids / G. Broaddus // Journal of Petroleum Technology. – June 1988. – P. 685-687.
27. Глущенко, В. Н. Нефтепромысловая химия: Изд. в 5-ти томах. – Т.3. Призабойная зона пласта и техногенные факторы ее состояния / В. Н. Глущенко, М. А. Силин. – М.: Интерконтакт Наука, 2010. – 650 с.
28. Булатов, А. И. Буровые промывочные и тампонажные растворы: Учеб. пособие для вузов / А. И. Булатов, П. П. Макаренко, Ю. М. Проселков. – М.: ОАО «Издательство «Недра», 1999. – 424 с.
29. Рязанов, Я. А. Энциклопедия по буровым растворам / Я. А. Рязанов – Оренбург: Издательство «Летопись», 2005. – 664 с.
30. Ибрагимов, Н. Г. Осложнения в нефтедобыче / Н. Г. Ибрагимов, А. Р. Хафизов, В. В. Шайдаков, Ф. Р. Хайдаров, А. В. Емельянов, М. В. Голубев,

Л. Е. Каштанова, К. В. Чернова, Д. Е. Бугай, А. Б. Лаптев. – Уфа: ООО «Издательство научно-технической литературы «Монография», 2003. – 302 с.

31. Персиянцев, М. Н. Добыча нефти в осложненных условиях / М. Н. Персиянцев. – М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2000. – 653 с.

32. Глущенко, В. Н. Нефтепромысловая химия: Изд. в 5-ти томах. – Т.5. Предупреждение и устранение асфальтеносмолопарафиновых отложений / В. Н. Глущенко, М. А. Силин, Ю. Г. Герин. – М.: Интерконтакт Наука, 2009. – 475 с.

33. Тронов, В. П. Механизм образования смоло-парафиновых отложений и борьба с ними / В. П. Тронов. – М.: Недра. – 1969. – 192 с.

34. Рогачев, М. К. Борьба с осложнениями при добыче нефти / М. К. Рогачев, К. В. Стрижнев. – М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2006. – 295 с.

35. Кащавцев, В. Е. Солеобразование при добыче нефти / В. Е. Кащавцев, И. Т. Мищенко. – М.: Орбита-М, 2004. – 432 с.

36. Люшин, С. Ф. Отложения неорганических солей в скважинах, призабойной зоне пласта и методы их предотвращения: Обзорная информация. Серия «Нефтепромысловое дело» / С. Ф. Люшин, А. А. Глазков, Г. В. Галеева, Ю. В. Антипин, А. Ш. Сыртланов. – М.: ВНИИОЭНГ, 1983. – Выпуск 11 (29). – 100 с.

37. Krueger, R. F. An Overview of Formation Damage and Well Productivity in Oilfield Operations / R. F. Krueger // Journal of Petroleum Technology. – February 1986. – P. 131-152.

38. Тронов, В. П. Фильтрационные процессы и разработка нефтяных месторождений / В. П. Тронов. – Казань: Изд-во «Фэн» Академии наук РТ, 2004. – 584 с.

39. Башкатов, А. Д. Прогрессивные технологии сооружения скважин / А. Д. Башкатов. – М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2003. – 554 с.

40. Ханин, А. А. Породы-коллекторы нефти и газа нефтегазоносных провинций СССР / А. А. Ханин. – М.: Недра, 1973. – 304 с.

41. Гайворонский, И. Н. Коллекторы нефти и газа Западной Сибири. Их вскрытие и опробование / И. Н. Гайворонский, Г. Н. Леоненко, В. С. Замахаев. – М.: ЗАО «Геоинформмарк», 2000. – 364 с.
42. Смирнова, Н. В. Свойства коллекторов песчаного типа на больших глубинах: Петрографические и экспериментальные исследования / Н. В. Смирнова, В. П. Якушев. – М.: Наука, 1969. – 86 с.
43. Егоров-Тисменко, Ю. К. Кристаллография и кристаллохимия: учебник / Ю. К. Егоров-Тисменко; под ред. академика В. С. Урусова. – М.: КДУ, 2005. – 592 с.
44. Соколова, Т. А. Глинистые минералы в почвах: Учебное пособие / Т. А. Соколова, Т. Я. Дронова, И. И. Толпешта. – Тула: Гриф и К, 2005. – 336 с.
45. Ананьев, В. П. Основы геологии, минералогии и петрографии: Учеб. для вузов / В. П. Ананьев, А. Д. Потапов. – М.: Высш. шк., 1999. – 303 с.
46. Либау, Ф. Структурная химия силикатов / Ф. Либау. Пер. с англ. – М.: Мир, 1988. – 412 с.
47. Липчинский, К. Н. Физико-химические основы создания модифицированных кислотных растворов и их фильтрация в терригенных породах (пласт ЮС₂): автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / К. Н. Липчинский. – Тюмень, 2010. – 22 с.
48. Кристиан, М. Увеличение продуктивности и приемистости скважин / М. Кристиан, С. Сокол, А. Константинеску. Пер. с румынск. – М.: Недра, 1985. – 184 с.
49. Магадова, Л. А. Осадкообразование при взаимодействии кислотных составов с минералами терригенного коллектора / Л. А. Магадова, Л. Ф. Давлетшина, М. Д. Пахомов, З. Р. Давлетов // Нефтепромысловое дело. – 2015. – № 9. – С. 31-36.
50. Shuchart, C. E. Determination of the Chemistry of HF Acidizing with the Use of ¹⁹F NMR Spectroscopy / C. E. Shuchart, D. C. Buster // SPE Conference Paper 28975-MS. – 1995.

51. Gdanski, R. D. Kinetics of the Tertiary Reactions of Hydrofluoric Acid on Aluminosilicates / R. D. Gdanski // SPE Production & Facilities. – May 1998. – P. 75-80.
52. Gdanski, R. D. Kinetics of the Secondary Reaction of HF on Alumino-Silicates / R. D. Gdanski // SPE Production & Facilities. – November 1999. – P. 260-268.
53. Gdanski, R. D. Kinetics of the Primary Reaction of HF on Alumino-Silicates / R. D. Gdanski // SPE Production & Facilities. – November 2000. – P. 279-287.
54. Bertaux, J. Treatment-Fluid Selection for Sandstone Acidizing: Permeability Impairment in Potassic Mineral Sandstones // SPE Production Engineering. – February 1989. – P. 41-48.
55. Labrid, J. C. Thermodynamic and Kinetic Aspects of Argillaceous Sandstone Acidizing / J. C. Labrid // SPE Journal. – April 1975. – P. 117-128.
56. Walsh, M. P. A Description of Chemical Precipitation Mechanisms and Their Role in Formation Damage During Stimulation by Hydrofluoric Acid / M. P. Walsh, L. W. Lake, R. S. Schechter // Journal of Petroleum Technology. – September 1982. – P. 2097-2112.
57. Crowe, C. W. Precipitation of Hydrated Silica From Spent Hydrofluoric Acid: How Much of a Problem Is It? / C. W. Crowe // Journal of Petroleum Technology. – November 1986. – P. 1234-1240.
58. Kalfayan, L. J. Discussion of Precipitation of Hydrated Silica From Spent Hydrofluoric Acid: How Much of a Problem Is It? / L. J. Kalfayan, D. R. Watkins // Journal of Petroleum Technology. – February 1987. – P. 233-234.
59. Gorrepati, E. A. Silica Precipitation in Acidic Solutions: Mechanism, pH Effect, and Salt Effect / E. A. Gorrepati, P. Wongthahan, S. Raha, H. S. Fogler // Langmuir. – 2010. – 26 (13). – P. 10467-10474.
60. Shuchart, C. E. Identification of Aluminum Scale With the Aid of Synthetically Produced Basic Aluminum Fluoride Complexes / C. E. Shuchart, S. A. Ali // SPE Production & Facilities. – November 1993. – P. 291-296.

61. Fogler, H. S. Predicting the Flow and Reaction of HCl/HF Acid Mixtures in Porous Sandstone Cores / H. S. Fogler, K. Lund, C. C. McCune // SPE Journal. – October 1976. – P. 248-260.
62. Thomas, R. L. Precipitation During the Acidizing of a HT/HP Illitic Sandstone Reservoir in Eastern Saudi Arabia: A Laboratory Study / R. L. Thomas, H. A. Nasr-El-Din, J. D. Lynn, S. Mehta, S. R. Zaidi // SPE Conference Paper 71690-MS. – 2001.
63. Simon, D. E. Stability of Clay Minerals in Acid / D. E. Simon, M. S. Anderson // SPE Conference Paper 19422-MS. – 1990.
64. Hartman, R. L. Acid-Sensitive Aluminosilicates: Dissolution Kinetics and Fluid Selection for Matrix-Stimulation Treatments / R. L. Hartman, B. Lecert, W. W. Frenier, M. E. Ziauddin, H. S. Fogler // SPE Production & Operations. – May 2006. – P. 194-204.
65. Crowe, C. W. Evaluation of Agents for Preventing Precipitation of Ferric Hydroxide from Spent Treating Acid / C. W. Crowe // Journal of Petroleum Technology. – April 1985. – P. 691-695.
66. Gougler, P. D. Field Investigation Identifies Source and Magnitude of Iron Problems / P. D. Gougler, J. E. Hendrick, A. W. Coulter // SPE Conference Paper 13812-MS. – 1985.
67. Crowe, C. W. Prevention of Undesirable Precipitates from Acid Treating Fluids / C. W. Crowe // SPE Conference Paper 14090-MS. – 1986.
68. Давлетшина, Л. Ф. О необходимости изучения особенностей поведения углеводородов для повышения эффективности кислотных обработок скважин / Л. Ф. Давлетшина, Л. И. Толстых, П. С. Михайлова // Территория «НЕФТЕГАЗ». – 2016. – № 16. – С. 90-96.
69. Рябов, В. Д. Химия нефти и газа: учебное пособие / В. Д. Рябов. – М.: ИД «ФОРУМ», 2012. – 336 с.
70. Мановян, А. К. Технология первичной переработки нефти и природного газа: Учебное пособие для вузов / А. К. Мановян. – 2-е изд. – М.: Химия, 2001. – 568 с.

71. Химия нефти / Ю. В. Поконова, А. А. Гайле, В. Г. Спиркин, Я. Б. Чертков, Р. З. Фахрутдинов, Р. З. Сафиева, В. В. Тахистов, И. Ю. Батуева. Под ред. З. И. Сюняева. – Л.: Химия, 1984. – 360 с.
72. Сафиева, Р. З. Физикохимия нефти. Физико-химические основы технологии переработки нефти / Р. З. Сафиева. – М.: Химия, 1998. – 448 с.
73. Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics / O. C. Mullins, E. Y. Sheu, A. Hammami, A. G. Marshall. – New York: Springer, 2007.
74. Mullins, O. C. The Modified Yen Model / O. C. Mullins // Energy Fuels. – 2010. – № 24 (4). – P. 2179-2207.
75. Magual, A. Acoustic and Electroacoustic Spectroscopy of Water-in-Diluted-Bitumen Emulsions / A. Magual, G. Horváth-Szabó, J. H. Masliyah // Langmuir. – 2005. – 21 (19). – P. 8649-8657.
76. Goual, L. Adsorption of Bituminous Components at Oil/Water Interfaces Investigated by Quartz Crystal Microbalance: Implications to the Stability of Water-in-Oil Emulsions / L. Goual, G. Horváth-Szabó, J. H. Masliyah, Z. Xu // Langmuir. – 2005. – 21 (18). – P. 8278-8289.
77. Moore, E. W. Formation, Effect and Precipitation of Asphaltene Sludges During Stimulation Treatments / E. W. Moore, C. W. Crowe, A. R. Hendrickson // Journal of Petroleum Technology. – September 1965. – P. 1023-1028.
78. Jacobs, I. C. Asphaltene Precipitation During Acid Stimulation Treatments / I. C. Jacobs, M. A. Thorne. – SPE Conference Paper 14823-MS. – 1986.
79. Houchin, L. R. The Occurrence and Control of Acid-Induced Asphaltene Sludge / L. R. Houchin, D. D. Dunlap, B. D. Arnold, K. M. Domke. – SPE Conference Paper 19410-MS. – 1990.
80. Vinson, E. F. A Novel Reducing Agent for Combatting Iron-Induced Crude Oil Sludging Development and Case Histories / E. F. Vinson. – SPE Conference Paper 31127-MS. – 1996.
81. Решетников, С. М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов / С. М. Решетников. – Л.: Химия, 1986. – 144 с.

82. Иванов, Е. С. Ингибиторы коррозии металлов в кислых средах / Е. С. Иванов. – М.: Metallurgy, 1986. – 175 с.

83. Улиг, Г. Г. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику / Г. Г. Улиг, Р. У. Рев. Пер. с англ. / Под ред. А. М. Сухотина. – Л.: Химия, 1989. – 456 с.

84. Gdanski, R. D. Fluosilicate Solubilities Affect HF Acid Compositions / R. D. Gdanski // SPE Production & Facilities. – November 1994. – P. 225-229.

85. Хисметов, Т. В. Подбор кислотных композиций для обработок призабойной зоны по данным ядерно-физических методов / Т. В. Хисметов, А. М. Бернштейн, Л. А. Магадова, З. Р. Давлетов, А. Н. Никитин // Нефтяное хозяйство. – 2012. – № 5. – С. 78-81.

86. Киселев, К. В. Физические и химические процессы взаимодействия кислотных растворов с горной породой низкопродуктивных залежей нефти: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / К. В. Киселев. – Тюмень, 2004. – 27 с.

87. Пат. 2242604 РФ, МПК Е 21 В 43/27. Кислотный состав для обработки низкопроницаемых терригенных коллекторов и способ кислотной обработки призабойной зоны пласта с его применением / Р. С. Магадов, Л. А. Магадова, В. Н. Мариненко, М. А. Силин, Е. Г. Гаевой, М. Д. Пахомов, Н. М. Николаева, В. Б. Губанов, В. Р. Магадов, Г. Чекалина, М. И. Рудь, К. И. Зайцев. – № 2003125214/03; заявл. 15.08.2003; опубл. 20.12.2004. Бюл. № 35.

88. Пат. 2243369 РФ, МПК Е 21 В 43/27. Кислотный состав для обработки низкопроницаемых терригенных коллекторов и способ кислотной обработки призабойной зоны пласта с его применением / Р. С. Магадов, Л. А. Магадова, В. Н. Мариненко, М. А. Силин, Е. Г. Гаевой, М. Д. Пахомов, Н. М. Николаева, В. Б. Губанов, В. Р. Магадов, Г. Чекалина, М. И. Рудь, К. И. Зайцев. – № 2003125213/03; заявл. 15.08.2003; опубл. 27.12.2004. Бюл. № 36.

89. А. с. 1071000 СССР, МПК Е 21 В 43/27. Способ кислотной обработки скважины / В. П. Шалинов, В. С. Уголев, Г. А. Чазов, В. Н. Каменев, П. М. Южанинов, С. В. Якимов, В. А. Опалев. – № 3362747/03; заявл. 05.12.1981; опубл. 10.04.2000. Бюл. № 10.

90. Пат. 2096604 РФ, МПК Е 21 В 43/27. Способ обработки призабойной зоны пласта / А. В. Овсюков, С. А. Блинов, В. А. Левкин, С. С. Бадретдинов, Т. Н. Максимова, В. А. Илюков, М. М. Камалов, Ю. П. Филиппов. – № 94008415/03; заявл. 10.03.1994; опубл. 20.11.1997.

91. Пат. 2242605 РФ, МПК Е 21 В 43/27. Кислотный состав для обработки терригенных коллекторов и способ кислотной обработки призабойной зоны пласта / Р. С. Магадов, Л. А. Магадова, Н. М. Николаева, М. Д. Пахомов, В. Б. Губанов, В. Р. Магадова, Г. Чекалина, М. А. Силин, Е. Г. Гаевой, М. И. Рудь, К. И. Зайцев. – № 2003125215/03; заявл. 15.08.2003; опубл. 20.12.2004. Бюл. № 35.

92. Пат. 2244816 РФ, МПК Е 21 В 43/27. Кислотный состав для обработки терригенных коллекторов и способ кислотной обработки призабойной зоны пласта / Р. С. Магадов, Л. А. Магадова, Н. М. Николаева, М. Д. Пахомов, В. Б. Губанов, В. Р. Магадова, Г. Чекалина, М. А. Силин, Е. Г. Гаевой, М. И. Рудь, К. И. Зайцев. – № 2003125216/03; заявл. 15.08.2003; опубл. 20.01.2005. Бюл. № 2.

93. da Motta, E. P. New Fluosilicic Acid System Removes Deep Clay Damage / E. P. da Motta, J. A. C. M. dos Santos // SPE Drilling & Completion. – September 2001. – P. 159-163.

94. Ziauddin, M. The Use of a Virtual Chemistry Laboratory for the Design of Matrix Stimulation Treatments in the Heidrun Field / M. Ziauddin, H. K. Kotlar, O. Vikane, W. Frenier, H. Poitrenaud // SPE Conference Paper 78314-MS. – 2002.

95. Kunze, K. R. Acidizing Sandstone Formations With Fluoboric Acid / K. R. Kunze, C. M. Shaughnessy // SPE Journal. – February 1983. – P. 65-72.

96. Shuchart, C. E. Improved Success in Acid Stimulations with a New Organic-HF System / C. E. Shuchart, R. D. Gdanski // SPE Conference Paper 36907-MS. – 1996.

97. Shuchart, C. E. Chemical Study of Organic-HF Blends Leads to Improved Fluids / C. E. Shuchart // SPE Conference Paper 37281-MS. – 1997.

98. Al-Harbi, B. G. Interactions of Organic-HF Systems with Aluminosilicates: Lab Testing and Field Recommendations / B. G. Al-Harbi, M. H. Al-Khaldi, K. A. Al-Dossary // SPE Conference Paper 144100-MS. – 2011.

99. Yang, F. Acidizing Sandstone Reservoirs Using HF and Formic Acids / F. Yang, H. A. Nasr-El-Din, B. Al-Harbi // SPE Conference Paper 150899-MS. – 2012.

100. Пат. 2101482 РФ, МПК Е 21 В 43/27. Кислотный состав для обработки терригенных коллекторов / Р. С. Магадов, М. А. Силин, Е. Г. Гаевой, М. И. Рудь, Л. А. Магадова, Г. Чекалина, С. В. Максимова, Ю. А. Поддубный, Ф. Х. Галеев, А. Г. Дябин, В. А. Кан, А. Я. Соркин. – № 96103096/03; заявл. 16.02.1996; опубл. 10.01.1998.

101. Пат. 2182963 РФ, МПК Е 21 В 43/27. Кислотный состав для обработки терригенных коллекторов / И. Д. Ахметшин, И. С. Кольчугин, В.М. Лимановский, М. В. Литвинов, О. Г. Лышко, Н. Л. Осенов, Е. В. Осипов, Н. Е. Самородская, В. Т. Филипов. – № 2001100138/03; заявл. 03.01.2001; опубл. 27.05.2002. Бюл. № 15.

102. Пат. 2272904 РФ, МПК Е 21 В 43/27. Сухокислотный состав для обработки терригенных коллекторов и разглинизации призабойной зоны скважин / Е. А. Румянцева, К. В. Стрижнев, М. В. Лапшина. – № 2004129513/03; заявл. 07.10.2004; опубл. 27.03.2006. Бюл. № 9.

103. Пат. 2337126 РФ, МПК С 09 К 8/74, С 09 К 8/52. Кислотный состав для обработки терригенных коллекторов и удаления солейотложений / В. А. Волков, В. Г. Беликова, А. Н. Турапин, Е. С. Калинин, Л. Н. Баландин, И. В. Царьков, Н. М. Данилова, С. М. Соломонов. – № 2006135924/03; заявл. 10.10.2006; опубл. 27.10.2008. Бюл. № 30.

104. Smith, M. J. Acidization of Dirty Sandstones With Buffered HF Acid Systems / M. J. Smith, G. J. Clark, A. R. Hendrickson, E. O. Egbogah // SPE Conference Paper 14826-MS. – 1986.

105. Пат. 2165014 РФ, МПК Е 21 В 43/27. Способ обработки глиносодержащих коллекторов нефтяного пласта / Н. Р. Старкова, Ф. А. Шарифуллин, Л. С. Бриллиант, А. О. Гордеев, В. И. Куракин. – № 99119194/03; заявл. 01.09.1999; опубл. 10.04.2001. Бюл. № 10.

106. Templeton, C. C. Self-Generating Mud Acid / C. C. Templeton, E. A. Richardson, G. T. Karnes, J. H. Lybarger // Journal of Petroleum Technology. – October 1975. – P. 1199-1203.

107. Abrams, A. Higher-pH Acid Stimulation Systems / A. Abrams, R. F. Scheuerman, C. C. Templeton, E. A. Richardson // Journal of Petroleum Technology. – December 1983. – P. 2175-2184.

108. Сумм, Б. Д. Основы коллоидной химии: учеб. пособие для студ. вузов / Б. Д. Сумм. – 2-е изд., стер. – М.: Издательский центр «Академия», 2007. – 240 с.

109. Щукин, Е. Д. Коллоидная химия: Учеб. для университетов и химико-технолог. вузов / Е. Д. Щукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина. – 5-е изд., испр. – М.: Высш. шк., 2007. – 444 с.

110. Schramm, L. L. Surfactants: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry / L. L. Schramm. – Cambridge: Cambridge University Press, 2000.

111. Маркин, А. Н. Нефтепромысловая химия: практическое руководство / А. Н. Маркин, Р. Э. Низамов, С. В. Суховерхов. – Владивосток: Дальнаука, 2011. – 288 с.

112. Келланд, М. А. Промысловая химия в нефтегазовой отрасли / М. А. Келланд. Пер. с англ. яз. 2-го изд.; под ред. Л. А. Магадовой. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2015. – 608 с.

113. Chang, C. L. Stabilization of Asphaltenes in Aliphatic Solvents Using Aklylbenzene-Derived Amphiphiles. 1. Effect of the Chemical Structure of Amphiphiles on Asphaltene Stabilization / C. L. Chang, H. S. Fogler // Langmuir. – 1994. – 10 (6). – P. 1749-1757.

114. Chang, C. L. Stabilization of Asphaltenes in Aliphatic Solvents Using Aklylbenzene-Derived Amphiphiles. 2. Study of the Asphaltene-Amphiphile Interactions and Structures Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Small-Angle X-ray Scattering Techniques / C. L. Chang, H. S. Fogler // Langmuir. – 1994. – 10 (6). – P. 1758-1766.

115. León, O. Study of the Adsorption of Alkyl Benzene-Derived Amphiphiles on Asphaltene Particles / O. León, E. Rogel, A. Urbina, A. Andújar, A. Lucas // *Langmuir*. – 1999. – 15 (22). – P. 7653-7657.

116. O'Neil, B. Prevention of Acid-Induced Asphaltene Precipitation: A Comparison of Anionic Vs. Cationic Surfactants / B. O'Neil, D. Maley, C. Lalchan // *Journal of Canadian Petroleum Technology*. – January 2015. – P. 49-62.

117. Алцыбеева, А. И. Ингибиторы коррозии металлов (справочник) / А. И. Алцыбеева, С. З. Левин, под ред. проф. Л. И. Антропова. – Л.: Химия, 1968. – 264 с.

118. Розенфельд, И. Л. Ингибиторы коррозии / И. Л. Розенфельд. – М.: Химия, 1977. – 352 с.

119. King, G. E. Adsorption and Chlorination of Mutual Solvents Used in Acidizing / G. E. King, R. M. Lee // *SPE Production Engineering*. – May 1988. – P. 205-209.

120. Мазаев, В. В. Адаптация кислотных составов для обработки призабойной зоны пласта скважин месторождений Западной Сибири / В. В. Мазаев, Н. Н. Томчук, Н. А. Лавренова // Пути реализации нефтегазового потенциала ХМАО-Югры. Ханты-Мансийск: ИздатНаукаСервис, 2006. Т.1. С. 401-411. (Цит. по Глущенко, В. Н. Нефтепромысловая химия: Изд. в 5-ти томах. – Т.4. Кислотная обработка скважин / В. Н. Глущенко, М. А. Силин. Под ред. И. Т. Мищенко. – М.: Интерконтакт Наука, 2010. – 703 с.)

121. Макиенко, В. В. Разработка методики по оценке вторичного осадкообразования при кислотных обработках терригенных коллекторов / В. В. Макиенко, Н. А. Веремко, Л. Е. Давыдкина, Н. А. Черепанова, М. М. Шаймарданов, Л. А. Магадова, З. Р. Давлетов // Материалы I Международной (IX Всероссийской) научно-практической конференции «Нефтепромысловая химия». – М.: Издательский центр РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 2014. – С. 31-33.

122. Алексеев, В. Н. Количественный анализ / В. Н. Алексеев; под ред. П. К. Агасяна. – Изд. 4-е, перераб. – М.: Химия, 1972. – 504 с.

123. Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн.1. Общие вопросы. Методы разделения: Учебник для вузов / Ю. А. Золотов, Е. Н. Дорохова, В. И. Фадеева и др. Под ред. Ю. А. Золотова. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 2004. – 361 с.

124. Miller, F. A. Infrared Spectra and Characteristic Frequencies of Inorganic Ions / F. A. Miller, C. H. Wilkins // *Analytical Chemistry*. – 1952. – V. 24. – № 8. – P. 1253-1294.

125. Nakamoto, K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry / K. Nakamoto. – 6th Edition. – John Wiley & Sons, Inc., 2009. – 432 p.

126. Лидин, Р. А. Химические свойства неорганических веществ: Учеб. пособие для вузов / Р. А. Лидин, В. А. Молочко, Л. Л. Андреева. Под ред. Р. А. Лидина. – 3-е изд., испр. – М.: Химия, 2000. – 480 с.

127. Мышляева, Л. В. Аналитическая химия кремния / Л. В. Мышляева, В. В. Краснощеков. – М.: Наука, 1972. – 212 с.

128. Плюснина, И. И. Физико-химические методы изучения вещества осадочных пород / И. И. Плюснина. – М.: Изд-во МГУ, 1997. – 160 с.

129. Ахметов, Т. Г. Химическая технология неорганических веществ: в 2 кн. Кн. 2. Учеб. пособие / Т. Г. Ахметов, Р. Т. Порфирьева, Л. Г. Гайсин, Л. Т. Ахметова, А. И. Хацринов; под. ред. Т. Г. Ахметова. – М.: Высш. шк., 2002. – 533 с.

130. Магадова, Л. А. Интенсифицирующий кислотный состав для обработки низкопроницаемых карбонатных коллекторов и терригенных коллекторов с высокой карбонатностью / Л. А. Магадова, Е. Г. Гаевой, М. Д. Пахомов, В. Б. Губанов, М. М. Мухин, М. В. Трофимова, Н. С. Маркова // *Нефтяное хозяйство*. – 2010. – № 6. – С. 80-82.

131. Пат. 2407769 РФ, МПК С 09 К 8/74, Е 21 В 43/27. Кислотный состав для обработки низкопроницаемых терригенных коллекторов с высокой карбонатностью и способ кислотной обработки призабойной зоны пласта с его применением / Л. А. Магадова, М. А. Силин, Е. Г. Гаевой, М. И. Рудь,

М. Д. Пахомов, М. М. Мухин, В. В. Пономарева. – № 2009133055/03; заявл. 03.09.2009; опубл. 27.12.2010. Бюл. № 36.

132. Мухин, М. М. Эфиры уксусной кислоты в качестве основы интенсифицирующих составов для обработки низкопроницаемых карбонатных коллекторов с высокими пластовыми температурами / М. М. Мухин, Л. А. Магадова, М. Д. Пахомов, В. А. Цыганков // Территория «НЕФТЕГАЗ». – 2012. – № 12. – С. 64-69.

133. Мухин, М. М. Синергетический эффект в кислотогенерирующих составах на основе растворов эфиров уксусной кислоты, содержащих смесь ПАВ // М. М. Мухин, Л. А. Магадова, М. Д. Пахомов // Территория «НЕФТЕГАЗ». – 2013. – № 5. – С. 76-79.

134. Фролов, Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы: учебник для вузов / Ю. Г. Фролов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1988. – 464 с.

135. Ланге, К. Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение / К. Р. Ланге; под науч. ред. Л. П. Зайченко. – СПб.: Профессия, 2007. – 240 с.

136. Шинода, К. Коллоидные поверхностно-активные вещества. Физико-химические свойства / К. Шинода, Т. Накагава, Б. Тамамуси, Т. Исемура. Пер. с англ. / Под ред. А. Б. Таубмана, З. Н. Маркиной. – М.: Мир, 1966. – 319 с.

137. Шенфельд, Н. Поверхностно-активные вещества на основе оксида этилена / Н. Шенфельд. Пер. с нем. / Под ред. Н. Н. Лебедева. – Изд. 2-е. – М.: Химия, 1982. – 752 с.

Приложение А

Акт о внедрении результатов диссертационной работы



АКТ

о внедрении результатов диссертационной работы
 Давлетова Заура Растямовича «Разработка и исследование фторсодержащих кислотных составов, не вызывающих образования осадков в терригенном пласте», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук


Нами, заместителем генерального директора ЗАО МИПГУ «Химеко-Сервис» Елисеевым Д.Ю., главным инженером ЗАО МИПГУ «Химеко-Сервис» Теймуровым В.Н. и ведущим инженером НОЦ «Промысловая химия» РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина Давлетовым З.Р., составлен настоящий акт о том, что в ЗАО МИПГУ «Химеко-Сервис» внедрены основные положения диссертационной работы Давлетова З.Р. «Разработка и исследование фторсодержащих кислотных составов, не вызывающих образования осадков в терригенном пласте», в частности рецептура и технология использования фторсодержащего кислотного состава. Данный реагент испытан при проведении кислотных обработок призабойной зоны пласта в условиях ряда добывающих скважин месторождения Кумколь (Республика Казахстан).

По результатам проведенных интенсифицирующих работ получено увеличение дебита нефти в 2-10 раз. При этом отмечено, что разработанный кислотный состав характеризуется высокой технологичностью и может быть рекомендован к дальнейшему применению.

Заместитель генерального директора
 ЗАО МИПГУ «Химеко-Сервис», к.т.н.


 Д.Ю. Елисеев

Главный инженер
 ЗАО МИПГУ «Химеко-Сервис»


 В.Н. Теймуров

Ведущий инженер
 НОЦ «Промысловая химия»
 РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина


 З.Р. Давлетов