

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ТЮМЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



АНТОНОВ СЕРГЕЙ МИХАЙЛОВИЧ

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВЯЗКИХ РАСТВОРОВ HCl С КАРБОНАТНОЙ
ПОРОДОЙ И ИХ ФИЛЬТРАЦИЯ
В МОДЕЛИ ПЛАСТА**

02.00.04 – физическая химия

диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор
Андреев Олег Валерьевич

Екатеринбург – 2017

Оглавление

ПРИНЯТЫЕ СОКРАЩЕНИЯ В РАБОТЕ	5
ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ РАСТВОРА HCl И ВЯЗКИХ РАСТВОРОВ HCl С КАРБОНАТНОЙ ПОРОДОЙ. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	12
1.1. Минералы карбонатных пород-коллекторов месторождений углеводородов	12
1.2. Взаимодействие раствора HCl с минералами карбонатных пластов	13
<i>1.2.1. Кинетические уравнения процесса взаимодействия раствора HCl с карбонатными минералами.....</i>	<i>15</i>
<i>1.2.2. Энергия активации реакций взаимодействия HCl с минералами CaCO₃ и CaMg(CO₃)₂.....</i>	<i>19</i>
1.3. Кислотная обработка карбонатных пластов: цели и успешность	20
1.4. Фильтрация кислот в карбонатных породах, формирование червоточин	21
1.5. Неньютоновские жидкости	23
<i>1.5.1. Движение неньютоновских жидкостей в поровом пространстве карбонатных пород.....</i>	<i>25</i>
1.6. Вязкие растворы HCl	27
<i>1.6.1. Применение растворов HCl с добавлением полимеров при обработке карбонатных пластов.....</i>	<i>27</i>
<i>1.6.2. Механизм образования вязких растворов при добавлении полимеров в растворы HCl и их взаимодействие с карбонатами</i>	<i>28</i>
<i>1.6.3. Применение растворов HCl с добавлением вязкоупругих ПАВ при обработке карбонатных пластов.....</i>	<i>32</i>
<i>1.6.4. Механизм образования вязких растворов при добавлении вязкоупругих ПАВ в растворы HCl и их взаимодействие с карбонатами</i>	<i>34</i>
1.7. Межфазное натяжение на границе нефть-кислотный раствор.....	39
1.8. Выводы по литературному обзору	40
ГЛАВА 2. ЛАБОРАТОРНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, МЕТОДЫ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ	42
2.1. Определение реологических показателей растворов HCl с повышенной вязкостью.....	42
2.2. Межфазная тензиометрия растворов HCl с различной вязкостью на границе с нефтью	43
2.3. Растворение доломита и кальцита в растворах соляной кислоты (C_{HCl} = 12 мас. %) с различной вязкостью	45
2.4. Определение фаз породы карбонатного пласта	46
2.5. Анализ зеренного состава образцов горной породы	48
2.6. Определение размеров мицелл АПАВ в водном растворе HCl.....	50
2.7. Подготовка образцов керна карбонатного пласта к фильтрации растворов кислот.....	51
<i>2.7.1. Отбор образцов керна карбонатного пласта и экстрагирование нефти из образцов</i>	<i>51</i>
<i>2.7.2. Определение пористости и проницаемости образцов керна карбонатного пласта</i>	<i>52</i>

2.7.3. Создание и измерение коэффициента водоудерживающей способности образцов керна	54
2.8. Фильтрация растворов соляной кислоты с различной вязкостью через модели карбонатного пласта и определение его проницаемости по нефти	55
2.9. Определение формы каналов фильтрации образованных кислотными растворами в модели карбонатного пласта	59
2.10. Термогравиметрический и дифференциально-термический анализ карбонатных минералов	60
2.11. Выводы по второй главе	62
ГЛАВА 3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЯЗКИХ РАСТВОРОВ HCl И ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С КАРБОНАТНЫМИ МИНЕРАЛАМИ	63
3.1. Реология вязких растворов HCl	63
3.1.1. Определение динамической вязкости кислотных растворов	65
3.1.2. Определение показателя неньютоновского поведения жидкости n	68
3.1.3. Влияние высокой минерализации пластовой воды на структурно-механические свойства вязких растворов HCl (12 мас. %)	71
3.1.4. Устойчивость вязких растворов HCl во времени	72
3.2. Межфазное натяжение на границе нефть-кислотный раствор	73
3.3. Взаимодействие вязких растворов HCl с карбонатными минералами	75
3.3.1. Взаимодействие кислотных растворов с горной породой в дистиллированной воде	76
3.3.2. Фазовый и химический состав карбонатных минералов	80
3.3.3. Влияние высокой минерализации растворов кислот на их реакционную способность с карбонатными минералами	83
3.3.4. Подбор уравнения для описания реакций взаимодействия кислотных растворов с карбонатными минералами	86
3.3.5. Определение кинетических характеристик реакций кальцита $CaCO_3$ и доломита $Ca_{1,16}Mg_{0,84}(CO_3)_2$ с минерализованными растворами HCl различной вязкости	90
3.4. Макро- микроструктура поверхности карбонатных минералов после взаимодействия с растворами кислот	100
3.5. Изменение реологических характеристик вязких растворов HCl при реакции с карбонатными минералами	103
3.6. Выводы по третьей главе	105
ГЛАВА 4. ФИЛЬТРАЦИЯ СТАНДАРТНЫХ И ВЯЗКИХ РАСТВОРОВ HCl ЧЕРЕЗ МОДЕЛЬ КАРБОНАТНОГО ПЛАСТА	107
4.1. Гидродинамика фильтрации растворов HCl различной вязкости через модель карбонатного пласта	107
4.2. Особенности геометрии каналов фильтрации, образованных кислотными растворами в моделях карбонатного пласта	118
4.3. Расчет числа Дамкелера для каналов фильтрации, образованных кислотными растворами в моделях карбонатного пласта	120
4.4. Влияние скорости подачи и скорости сдвига кислотных растворов на геометрию каналов фильтрации	122

4.5. Физико-химические основы процесса кислотной обработки низкотемпературного карбонатного пласта вязкими растворами HCl.....	130
4.6. Выводы по четвертой главе	133
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	134
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	136

ПРИНЯТЫЕ СОКРАЩЕНИЯ В РАБОТЕ

SGA – surfactant gelled acid

VDA – viscoelastic diverting acid

VES SDA – viscoelastic surfactant self-diverting acid

ГОСТ – межгосударственный стандарт

ДТА – дифференциально-термический анализ

КО – кислотная обработка

МВИ – методика выполнений измерений

НПО – научно-производственное объединение

ОАО – открытое акционерное общество

ОПР – обработка призабойной зоны

ОСТ – отраслевой стандарт

ПАА – полиакриламид

АПАВ – амфолитное поверхностно-активное вещество

КПАВ – катионное поверхностно-активное вещество

ПЗП – призабойная зона пласта

ПЗС – призабойная зона скважины

РФА – рентгенофазовый анализ

РЭМ – растровый электронный микроскоп

СКО – солянокислотная обработка

ТГА – термогравиметрический анализ

ЭГАХ – хлорид эруцилгидрокситриметиламмония

ЭДТА – этилендиаминтетрауксусная кислота

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и степень разработанности темы. В настоящее время происходит формирование новых центров нефтегазодобывающей промышленности в Восточной Сибири и на Дальнем Востоке с целью организации коммерчески эффективных поставок углеводородов в страны Азиатско-Тихоокеанского региона [1]. Карбонатные месторождения Восточной Сибири отличаются сложным гидрогеологическим строением – трещинно-каверно-поровый коллектор, пониженные термобарические параметры, повышенные концентрации солей в пластовой воде [2,3].

Одним из основных методов интенсификации притоков углеводородных флюидов из карбонатных коллекторов является обработка призабойной зоны пласта растворами HCl различной концентрации [4]. Несмотря на значительное количество лабораторных исследований и геолого-технических мероприятий, проведенных с использованием растворов соляной кислоты и ее составов, успешность воздействия не превышает 50 % [5]. Высокая степень нейтрализации карбонатными минералами растворов HCl в непосредственной близости от ПЗП приводит к образованию массивных каверн. Сосредоточение потоков закачиваемой кислоты и ее составов по ранее дренируемым, промытым пропласткам приводит к потерям рабочего раствора [6].

Снизить интенсивность кислотно-карбонатного взаимодействия и утечки кислоты в высокопроницаемые трещины позволяет увеличение вязкости HCl синтетическими полимерами и биополимерами, растворами ПАВ и нефтяными эмульсиями. Увеличение вязкости раствора также приводит к перераспределению потоков нагнетаемого кислотного раствора, что способствует более полному охвату неоднородных пластов воздействием [6-13]. Малоизученны кинетические процессы растворения карбонатных минералов доломита $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ и кальцита CaCO_3 в кислотных растворах высокой вязкости, не определены коэффициенты массопередачи K_M , энергии активации реакции E_a кислотно-карбонатного взаимодействия при низких температурах и высокой минерализации раствора. Не установлены параметры создания червоточин при фильтрации вязких растворов

HCl в низкотемпературном карбонатном коллекторе с высокой минерализацией пластовой воды.

Таким образом, несомненный интерес, как с научной, так и с прикладной точек зрения представляет собой изучение кинетики растворения карбонатной породы в растворах HCl высокой вязкости, а также установление оптимальных условий закачки растворов в карбонатные пласты насыщенные углеводородами для создания в них червоточин.

Представленная работа является обобщением результатов исследований, выполненных автором на кафедре неорганической и физической химии Института химии ТюмГУ по разработке и исследованию физико-химических свойств растворов соляной кислоты ($C_{\text{HCl}} = 12$ мас. %) с добавлением полимеров и растворов ПАВ.

Цель работы состоит в определении физико-химических параметров вязких высокоминерализованных ($C_{\text{NaCl}} = 150$ г/л) растворов HCl в термобарических (пластовых) и нормальных условиях, в установлении характеристик их взаимодействия с карбонатными минералами и фильтрации в моделях карбонатного пласта.

Задачи исследования:

1. Определить вязкостные характеристики растворов HCl с добавлением загустителей в термобарических условиях низкотемпературного карбонатного пласта ($P = 10$ МПа, $t = 12$ °С) с высокой концентрацией хлорида натрия ($C_{\text{NaCl}} = 150$ г/л) в растворе. Установить оптимальные концентрации загустителей для создания эффективных кислотных растворов. Исследовать влияние загустителей соляной кислоты на межфазное натяжение на границе раздела нефть-кислота в растворах дистиллированной и минерализованной вод при $P = 10$ МПа, $t = 12$ °С.

2. Провести растворение карбонатных минералов в вязких растворах HCl в квазистатических условиях ($P = 0,101$ МПа, $t = 10, 17, 25$ °С), при высокой минерализации раствора ($C_{\text{NaCl}} = 150$ г/л). Подобрать кинетическое уравнение, описывающее химические реакции взаимодействия кальцита CaCO_3 и доломита $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ с растворами HCl различной вязкости. Определить кинетические

характеристики реакции взаимодействия растворов кислот с карбонатными минералами (коэффициент массопередачи K_M , энергия активация реакции E_a)

3. Определить фильтрационные характеристики растворов соляной кислоты HCl с различной вязкостью на моделях карбонатного пласта в термобарических условиях ($P = 10$ МПа, $t = 12$ °С).

4. Исследовать влияние скорости закачки вязких растворов HCl на структуру образующихся флюидопроводящих каналов. Вычислить число Дамкелера N_{Da} для каждого канала фильтрации, образованного вязкими растворами HCl в карбонатной породе и определить скорость закачки растворов для получения приемлемых каналов растворения – червоточин.

Научная новизна работы:

1. Установлено, что растворы соляной кислоты HCl ($C_{HCl} = 12$ мас. %) с добавлением ксантана, склероглюкана и карбоксибетаина устойчивы при минерализации воды $C_{NaCl} = 150$ г/л, раствор HCl с добавкой полиакриламида подвержен деструкции. Добавление карбоксибетаина, ксантана, склероглюкана в раствор HCl снижает его межфазное натяжение на границе с нефтью до $\sigma = 0,21$ мН/м, $\sigma = 8,01$ мН/м и $\sigma = 8,56$ мН/м соответственно, при $P = 10$ МПа, $t = 12$ °С, $C_{NaCl} = 150$ г/л. Добавление 0,5 мас. % биополимеров ксантана и склероглюкана; 6,5 мас. % раствора ПАВ карбоксибетаина; 0,8 мас. % синтетического полимера полиакриламида (ПАА) повышает значения вязкости до $\eta = 131,51-62,52$ мПа·с, $\eta = 107,51-48,60$ мПа·с, $\eta = 99,05-46,37$ мПа·с, $\eta = 112,89-58,53$ мПа·с, при скоростях сдвига $\dot{\gamma} = 25-100$ с⁻¹, $P = 10$ МПа, $t = 12$ °С.

2. Определены коэффициенты массопередачи K_M , энергии активации реакций E_a минерализованных растворов ($C_{NaCl} = 150$ г/л) HCl (12 мас. %) различной вязкости с доломитом $Ca_{1,16}Mg_{0,84}(CO_3)_2$ и кальцитом $CaCO_3$ при давлении $P = 0,101$ МПа, температурах $t = 10, 17, 25$ °С. Добавление загустителей в раствор HCl приводит к замедлению скорости кислотно-карбонатного взаимодействия более чем в 7 раз. По значениям величин энергии активации E_a (11,7-18,9 кДж/моль) сделан вывод о протекании реакции в диффузионной области.

3. Определены размеры мицелл ПАВ в растворе соляной кислоты ($C_{\text{HCl}} = 12$ мас. %) с добавлением 6,5 мас. % карбоксибетаина. 60 % мицелл раствора имеют размер в пределах 1-10 нм, 40 % мицелл – 200-1200 нм. В нейтрализованном растворе размеры мицелл составили 2000-7000 нм.

4. Экспериментально установлены характеристики фильтрации растворов соляной кислоты различной вязкости при их движении через модель карбонатного пласта в термобарических условиях ($P = 10$ МПа, $t = 12$ °С). Каналы фильтрации типа червоточин, которым соответствуют оптимальные числа Дамкелера $N_{\text{Da}} = 0,2-0,6$, образуются при скорости подачи $Q = 0,25$ см³/мин вязкого раствора HCl (12 мас. %) + Ксантан (0,5 мас. %), $Q = 0,1$ см³/мин вязкого раствора HCl (12 мас. %) + Склероглюкан (0,5 мас. %), $Q = 0,5$ см³/мин вязкого раствора HCl (12 мас. %) + Карбоксибетаин (6,5 мас. %).

Теоретическая и практическая значимость. Определены энергии активации E_a и коэффициенты массопередачи K_M реакций взаимодействия карбонатных минералов с минерализованными растворами HCl (12 мас. %) низкой и высокой вязкости. Полученные результаты могут использоваться в качестве справочных данных.

Предложены составы вязких водных растворов HCl для обработки карбонатных коллекторов: содержащие 12 мас. % соляной кислоты, биополимеры ксантан, склероглюкан, раствор ПАВ карбоксибетаин. Определены их реологические характеристики, значения межфазных натяжений.

Определены условия проведения кислотных обработок, приводящих к формированию каналов растворения со структурой червоточки при наименьших затратах вязких кислотных растворов.

Даны рекомендации по применению в промышленных условиях, разработанных вязких водных растворов HCl, а также рекомендации планирования геолого-технических мероприятий по интенсификации притока нефти в добывающих скважинах, по выравниванию профиля приемистости реагента вытеснения в нагнетательных скважинах.

Методология и методы исследования. Разработка и исследование физико-химических свойств растворов соляной кислоты с повышенной вязкостью ($C_{\text{HCl}} = 12$ мас. %) основаны на работах зарубежных и отечественных специалистов в области изучения влияния добавок в растворы соляной кислоты на характеристики их взаимодействия с карбонатными минералами в атмосферных и термобарических условиях. В качестве источников информации использованы научные труды, научно-исследовательские разработки, государственные и отраслевые стандарты.

Достоверность результатов исследования. Лабораторные исследования проведены на современном поверенном оборудовании. Результаты экспериментальных исследований обработаны методами математической статистики и согласуются с известными литературными данными.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты реологических исследований растворов HCl (12 мас. %) с добавками биополимеров ксантан и склероглюкан, раствора ПАВ карбоксибетаин, синтетического полимера ПАА. Межфазное натяжение σ на границе нефть-вязкие растворы HCl.

2. Кинетика кислотно-карбонатного взаимодействия вязких высокоминерализованных ($C_{\text{NaCl}} = 150$ г/л) растворов HCl (12 мас. %) с доломитом $\text{Ca}_{1,16}\text{Mg}_{0,84}(\text{CO}_3)_2$ и кальцитом CaCO_3 . Уравнение для описания реакций взаимодействия кислотных растворов с карбонатными минералами и определение коэффициента массопередачи K_M . Энергии активаций реакций E_a взаимодействия вязких растворов HCl с карбонатными минералами.

3. Условия формирования каналов фильтрации со структурой червоточины, образующихся при фильтрации вязких растворов HCl в модели карбонатного пласта. Расчет чисел Дамкелера N_{Da} характеризующих пространственную форму каналов фильтрации кислотных растворов в горной породе.

Апробация работы. Материалы исследования докладывались и обсуждались на 64 студенческой научной конференции ТюмГУ (Тюмень, 18 апреля 2013 г.); II Международной научно-технической конференции

«ФизХимБио – 2013» (Севастополь, 27-29 ноября 2013 г.); Всероссийской научно-практической конференции «Химия: образование, наука и технология» (Якутск, 27-29 ноября 2013 г.); XVIII Международном научном симпозиуме «Проблемы геологии и освоения недр» (Томск, 7-11 апреля 2014 г.); XXIV Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 23-25 апреля 2014 г.); Международной научно-практической конференции «Проблемы и перспективы развития химии, нефтехимии и нефтепереработки» (Нижнекамск, 25 апреля 2014 г.); I Международной (IX Всероссийской) научно-практической конференции «Нефтепромысловая химия» (Москва, 26 июня 2014 г.); XV International scientific conference «High-tech in chemical engineering-2014» (Moscow, 22-26 September 2014); 69 Международной молодежной научной конференция «Нефть и газ-2015» (Москва, 14-16 апреля 2015); XVI International Scientific Conference “High-Tech in Chemical Engineering – 2016” (Moscow, 10-15 October 2016).

Публикации. По теме диссертационного исследования опубликовано 14 научных работ, 4 из которых являются статьями в рецензируемых научных журналах, а также тезисы докладов на студенческих, всероссийских и международных конференциях.

Личный вклад автора заключается в постановке цели работы и задач исследования, выполненных совместно с научным руководителем. Результаты, представленные в диссертационной работе, получены автором самостоятельно, либо при его непосредственном участии.

Объем и структура работы. Диссертационная работа включает в себя введение, четыре главы, заключение и список литературы. Работа описана на 148 страницах, включая 21 таблицу и 57 рисунков. Список литературы содержит 161 наименование.

ГЛАВА 1. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ РАСТВОРА HCl И ВЯЗКИХ РАСТВОРОВ HCl С КАРБОНАТНОЙ ПОРОДОЙ. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Закачку растворов HCl в нефте-газонасыщенные коллекторы карбонатного состава проводят с целью создания в продуктивной части пласта фильтрационных каналов. На успешность кислотной обработки влияют структура, протяженность и разветвленность каналов фильтрации. В связи с этим важной задачей является формирование оптимальных каналов растворения, которое зависит от реакционной способности кислоты и скорости закачки кислоты в пласт. Установлению условий формирования оптимальных каналов растворения посвящено большое количество работ, наиболее значимыми из которых являются исследования *H. S. Fogler, M. L. Hoefner, B. B. Williams, D. E. Nirode* и Б. Г. Логинова [5]. Однако разнообразие коллекторов по характеру порового пространства, термобарическим условиям залегания, литолого-петрографическому и минералогическому составу делают необходимым тщательное изучение условий формирования каналов в ПЗП для каждого отдельного случая [4].

1.1. Минералы карбонатных пород-коллекторов месторождений углеводородов

Более чем вековой опыт промышленной добычи углеводородов показывает, что нефть и газ содержатся в горных породах всех типов, имеющих пустоты в виде каверн, пор и каналов. Однако наиболее распространенными углеводородсодержащими породами являются песчаники, алевролиты и карбонаты [14]. По разным данным, около половины мировых запасов нефти и газа приходится на карбонатные коллекторы [15]. Наиболее крупные месторождения открыты в мезозойских и палеозойских породах [16].

Породообразующими минералами карбонатных пластов, содержание которых превышает 90 мас. %, являются кальцит CaCO_3 и доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Помимо породообразующих минералов встречается магнезит MgCO_3 , включения гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ангидрита CaSO_4 и сидерита FeCO_3 [14,16].

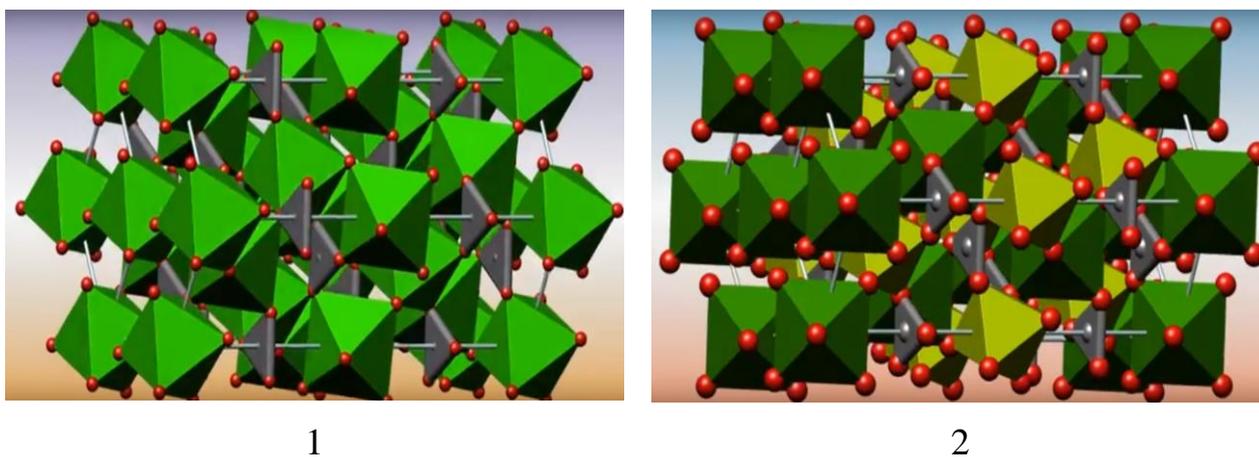


Рис.1.1. Кристаллические структуры CaCO_3 (1) и $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (2).

Кальцит кристаллизуется в тригональной сингонии, образуя при этом скаленоэдрические кристаллы, реже таблитчатые или пластинчатые, призматические или столбчатые, ромбоэдрические. Доломит также кристаллизуется в тригональной сингонии, при этом образуются ромбоэдрические кристаллы. Грани кристаллов имеют форму ромбов и параллельны его совершенной спайности (рис. 1.1) [17].

Все карбонатные пласты имеют сложное (трещинно-поровое, трещинно-каверно-поровое) строение коллектора с разнообразной морфологией пустотного пространства, что значительно осложняет разработку месторождений [14,16].

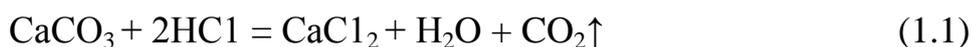
1.2. Взаимодействие раствора HCl с минералами карбонатных пластов

Карбонатные минералы кальцит CaCO_3 и доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ активно вступают во взаимодействие с большинством неорганических и некоторым количеством органических кислот, что связано с малым значением константы диссоциации угольной кислоты H_2CO_3 образующей минералы. В большинстве случаев для проведения кислотных обработок используют растворы HCl , с концентрацией 12-15 мас. %, и составы на их основе, что связано с растворимостью продуктов реакции в воде, многотоннажным производством и относительно низкой стоимостью соляной кислоты [18]. «Соляная кислота (HCl) – это водный раствор газообразного хлористого водорода с молярной массой $M = 36,46$ г/моль. В исходном состоянии представляет собой бесцветный газ

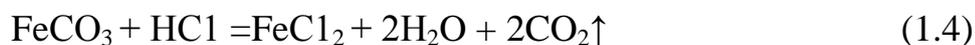
плотностью $\rho = 1,639 \text{ кг/м}^3$ ($20 \text{ }^\circ\text{C}$), $t_{\text{пл}} = -114,2 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{к}} = -85,08 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{кр}} = 52,4 \text{ }^\circ\text{C}$ при $P = 0,826 \text{ МПа}$. На промыслы поступает абгазная соляная кислота – продукт сжигания хлорорганических веществ с различным содержанием посторонних примесей в виде Fe^{2+} , Fe^{3+} , F^- , SO_4^{2-} и др.» [4].

При сложной инфраструктуре нефтепромысловых объектов, связанной с проблемами доставки жидкой соляной кислоты используют сухие кислотообразующие реагенты – сульфаминовую кислоту NH_2HSO_3 , смесь параформа $\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ и хлорида аммония NH_4Cl , азотнокислую мочевины $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3]$ [19-21].

Растворение карбонатов CaCO_3 и $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ в растворе HCl протекает с выделением углекислого газа CO_2 и образованием водорастворимых хлоридов кальция CaCl_2 и магния MgCl_2 в соответствии с уравнениями реакций:



Помимо взаимодействия с минералами, слагающими породу, раствор HCl вступает одновременно в реакцию и с минералами-включениями CaSO_4 и FeCO_3 :



При взаимодействии чистого ангидрита CaSO_4 с раствором HCl в поровом пространстве карбонатной породы возможно образование осадка вторично переотложенного CaSO_4 . Однако, в [22] отмечается, что при закачке раствора HCl в карбонатный пласт, не создаются условия для образования CaSO_4 .

Значительное влияние на процесс кислотной обработки оказывают продукты реакции взаимодействия HCl с карбонатными минералами, а именно выделяющийся углекислый газ. При температуре пласта $t_{\text{пл}} > 32 \text{ }^\circ\text{C}$ и любом пластовом давлении CO_2 находится в разреженно-газообразной фазе. При температуре пласта $t_{\text{пл}} < 32 \text{ }^\circ\text{C}$ и пластовом давлении $P_{\text{пл}} > 7,4 \text{ МПа}$ выделение CO_2 в ходе реакции происходит в жидкой фазе (рис. 1.2) [23]. В барометрических условиях, выделяющийся в поровом пространстве CO_2 снижает межфазное натяжение воды в системе нефть-вода- CO_2 до 20 мН/м , что способствует очистке

призабойной зоны от продуктов реакции, а также увеличению нефтеотдачи пласта [4].

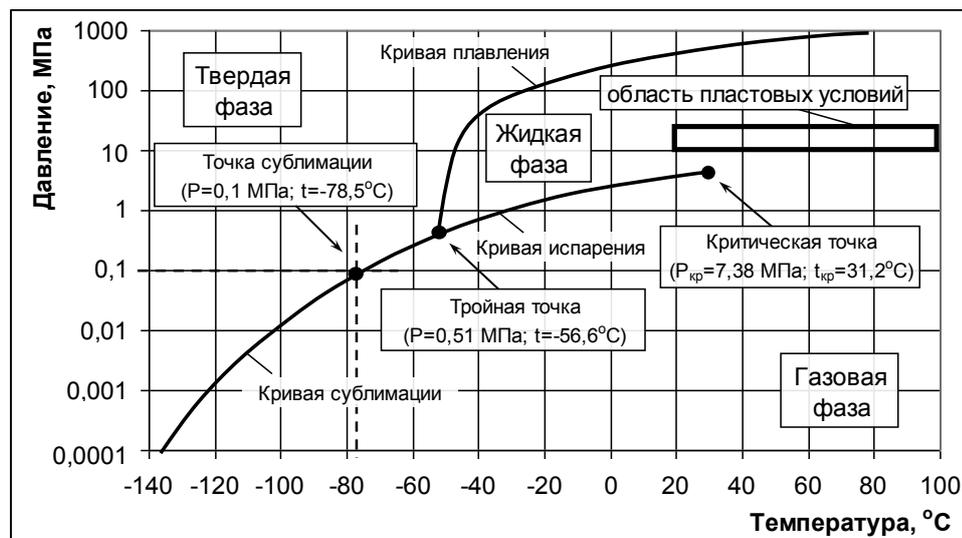


Рис.1.2. Диаграмма фазового состояния диоксида углерода [23,24].

1.2.1. Кинетические уравнения процесса взаимодействия раствора HCl с карбонатными минералами

В лабораторных условиях изучение реакций растворения карбонатных минералов в растворах кислот проводят в статических и динамических условиях. Растворение проводят в открытых и закрытых реакторах ($P = 0,101-7$ МПа) при различной температуре ($t = -5-100$ °C). Кинетика кислотно-карбонатного взаимодействия рассматривается как зависимость степени трансформации исходных веществ α от времени реакции τ . Вид данной функции определяется скоростью роста концентрации продукта взаимодействия и варьированием характеристик по мере взаимодействия [25,26].

Для описания протекания реакции, лимитирующей диффузией, и введения радиуса сферических частиц R_0 в константу скорости реакции k , при невысокой степени превращения ($\alpha = 0,1 - 0,4$) возможно использовать уравнение Яндера, которое имеет вид:

$$(1 - \sqrt[3]{1 - \alpha})^2 = k\tau, \quad (1.5)$$

где k – константа скорости реакции.

Однако использование уравнения Яндера применимо лишь в ограниченном интервале времени протекания реакции и не подходит для описания всего процесса.

В ходе протекания твердофазных реакций, образование ядер фазы продукта происходит не в любой точке контактирующих веществ, а лишь в потенциальных центрах с избытком поверхностной энергии. На данных активных центрах формируются, так называемые, «зародыши» продукта реакции [27-31]. При описании кинетики этого процесса используют уравнение Авраами-Колмогорова-Ерофеева [32]:

$$\alpha = 1 - \exp(-k\tau^n) \quad (1.6)$$

Физический смысл показателя n – число стадий формирования ядра и величины его роста. Определяется по уравнению:

$$n = \beta + \lambda, \quad (1.7)$$

где β – количество стадий в формировании зародыша, λ – количество направлений роста зародышей (для одномерного роста $\lambda = 1$, для дисков и цилиндров $\lambda = 2$, для сфер и полусфер $\lambda = 3$).

В работах [5, 20, 33-36] уравнение (1.6) применяется для описания процесса кислотно-карбонатного взаимодействия. Предполагается, что зародышем является, формирующаяся на поверхности раздела реагирующих фаз, глобула CO_2 . При этом лимитирующей стадией процесса растворения минералов CaCO_3 и $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ растворами кислот является многостадийное зародышеобразование, при выделении глобул углекислого газа [36].

Скорость диффузионно-контролируемых реакций в лабораторных условиях определяется в соответствии с уравнением:

$$-\frac{dC}{d\tau} = kC = -\frac{S}{V} D \frac{\delta C}{\delta x}, \quad (1.8)$$

которое при оговоренных соотношениях S/V может быть упрощенно:

$$Vp = -\frac{d(C_0 - C)}{d\tau} = K_M (C_0 - C), \quad (1.9)$$

где V_p – скорость реакции, $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$, K_M – коэффициент массопередачи, $\text{м}/\text{с}$.

В данном случае константу скорости реакции k , выражающую все физико-химические особенности протекания процесса, заменяют на коэффициент массопередачи K_M , при этом K_M :

$$K_M = \frac{V}{S\tau} \ln \frac{C_0}{C}, \quad (1.10)$$

где S – площадь карбонатного образца, м^2 , V – объем раствора, м^3 , τ – время реакции, с.

Динамические условия реакции реализуются при ротационном перемещении дисков CaCO_3 и $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ в растворах кислот. Теоретическая зависимость коэффициента массопередачи J от частоты вращения диска ω приведена на рис. 1.3. Выделяют три участка графика [37].

1. На первом участке графика (I) скорость реакции карбонатных минералов с кислотой лимитируется диффузией. Концентрация ионов водорода C_s на поверхности карбоната равна нулю;

2. Участок (II) – область смешанной кинетики, на данном участке концентрация ионов C_s на поверхности больше нуля, но меньше концентрации ионов водорода в объеме раствора C_b ;

3. На третьем участке (III) реакция лимитируется кинетикой, при этом $C_b = C_s$.

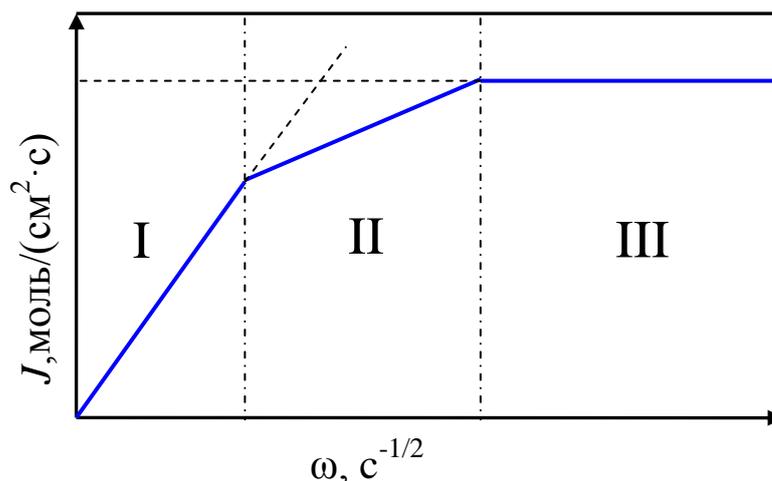


Рис. 1.3. Зависимость скорости химической реакции от скорости вращения диска (теория) [37]. Области кинетики: I – диффузионной; II – смешанной; III – химической.

K. Lund установил, что скорость реакции на поверхности карбонатов зависит от концентрации C_s :

$$-r_{HCl} = kC_s^n = J, \quad (1.11)$$

где r_{HCl} – скорость растворения минералов $CaCO_3$ и $CaMg(CO_3)_2$ раствором HCl , моль $HCl/c \cdot cm^2$, k – константа скорости реакции, (моль $HCl/c \cdot cm^2$)/(моль/ cm^3) $^{-n}$, n – порядок реакции, безразмерная величина [38,39].

J. Newman показал, что для ньютоновской жидкости, скорость переноса ионов J (скорость реакции) подчиняется уравнению [40]:

$$J = \frac{0,62048 Sc^{-2,3} (\nu\omega)^{1/2}}{1 + 0,2980 Sc^{-1/3} + 0,1451 Sc^{-2/3}} (C_b - C_s), \quad (1.12)$$

где ν – кинематическая вязкость, cm^2/c ; Sc – число Шмидта, равное ν/D ; D – эффективный коэффициент диффузии HCl , cm^2/c .

Для неньютоновской жидкости выражение для J имеет вид [41]:

$$J = \varphi(n') D^{2/3} \left(\frac{k'}{\rho}\right)^{\frac{1}{3(1+n')}} R^{\frac{1-n'}{3(1+n')}} \omega^{\frac{1}{1+n'}}, \quad (1.13)$$

где φ – табулированная функция, зависящая от n' ; n' – показатель режима течения; k' – показатель консистенции жидкости, $г/(cm \cdot c^{2-n})$; R – универсальная газовая постоянная (8,134 Дж/моль·К).

Для расчета константы скорости k и порядка реакции n кислотно-карбонатного взаимодействия следует зафиксировать два значения скорости массопередачи J при различной интенсивности вращения диска [42,43]:

$$J_1 = kC_{b_1}^n \left(1 - \frac{J_1}{J_{d_1}}\right)^n; \quad (1.14)$$

$$J_2 = kC_{b_2}^n \left(1 - \frac{J_2}{J_{d_2}}\right)^n, \quad (1.15)$$

где индексы 1, 2 – первое и второе значение скорости, J_d – максимальная диффузионная скорость реакции.

Разделив выражение (1.14) на (1.15) и логарифмируя полученное уравнение, находят порядок реакции n :

$$n = \ln \frac{J_1}{J_2} / \ln \left(\frac{C_{b_1} \cdot \frac{1 - \frac{J_1}{J_{d_1}}}{C_{b_2} \cdot \frac{1 - \frac{J_2}{J_{d_2}}}}{1 - \frac{J_1}{J_{d_1}}}} \right), \quad (1.16)$$

Константу скорости реакции k , находят, подставляя найденное значение n в (1.14), или (1.15) [37]:

$$k = \frac{J_1}{C_{b_1}^n \left(1 - \frac{J_1}{J_{d_1}} \right)^n} \quad (1.17)$$

1.2.2. Энергия активации реакций взаимодействия HCl с минералами CaCO₃ и CaMg(CO₃)₂

Энергию активации E_a определяют по уравнению Аррениуса:

$$k = A \exp(-E_a / RT), \quad (1.18)$$

где k – константа скорости реакции; A – предэкспоненциальный множитель; E_a – энергия активации реакции, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, кДж/кмоль·К; T – температура, К.

Установленное значение энергии активации реакции образцов доломита Ca_{1,01}Mg_{0,99}(CO₃)₂ диаметром 5 см с раствором HCl при ротационном перемещении составляет $E_a = 94,14$ кДж/моль, $A = 9,4 \cdot 10^{10}$ моль HCl/см²·с·(моль/см³)⁻ⁿ. Значение получено для интервала температур $t = 25-100$ °С, $P = 4,1$ МПа. Кажущаяся энергия активации при $t = 25$ °С для 1 М HCl составила 61,5 кДж/моль [38].

Энергия активации реакции кальцита в подобных условиях составила $E_a = 62,76$ кДж/моль, предэкспоненциальный множитель $A = 5,66 \cdot 10^8$ моль HCl/см²·с·(моль/см³)⁻ⁿ [44].

Коэффициент массопередачи K_M , константа скорости k и порядка реакции n , энергия активации реакции E_a кислотно-карбонатного взаимодействия являются важнейшими параметрами при проектировании кислотных обработок и используются в специализированных компьютерных программах, таких как MFrac [45].

1.3. Кислотная обработка карбонатных пластов: цели и успешность

Основная цель проведения КО ПЗС карбонатных пластов заключается в увеличении проницаемости коллектора. При закачке растворов кислот в карбонатный пласт растворяются кольматанты коллектора и матрица породы. Кольматантами являются частицы не растворимые в воде, которые ухудшают проницаемость коллектора (глинистые минералы, остатки бурового раствора). Растворение матрицы породы приводит к формированию высокопроницаемых каналов растворения [46].

В табл. 1.1. представлены данные по кислотному воздействию на добывающие и нагнетательные скважины [47]. Под успешностью кислотного воздействия при обработках добывающих скважин подразумевается прирост дебита углеводородов по сравнению с прогнозным дебитом. При обработках нагнетательных скважин – степень увеличения приемистости объемов агента вытеснения углеводородов в сопоставимых условиях [48].

Из данных таб. 1.1 очевидна низкая успешность результатов обработки скважин соляной кислотой. Причины низкой эффективности воздействия объясняются несколькими факторами. Нефть создает гидрофобную пленку в карбонатном коллекторе. При закачке в пласт гидрофильная соляная кислота вырабатывается преимущественно в водонасыщенных пропластках. В добывающих скважинах кислота не поступает в низкопроницаемую часть пласта, вырабатываясь у забоя скважины [49].

Таблица 1.1

Успешность кислотного воздействия на добывающие и нагнетательные скважины
ОАО "Оренбургнефть" [5]

Вид воздействия	Добывающие скважины		Нагнетательные скважины	
	кол-во	успешность, %	кол-во	успешность, %
Солянокислотное	2611	50	3597	53
Глинокислотное	114	51	223	61
Пенокислотное	41	71	19	52
Нефтекислотное	58	50	–	–
Сернокислотное	–	–	15	73

Низкая успешность проведения КО также связана с неправильно подобранной скоростью закачки растворов кислот в пласт [50]. При растворении матрицы породы формируются каналы различной геометрии и разветвленности (рис. 1.4). Конические каналы растворения (рис. 1.4-1,2) формируются при высокой реакционной способности кислоты и низкой скорости закачки кислоты в пласт. Образование разветвленных каналов фильтрации (рис. 1.4-5,6) происходит в противоположных условиях – высокая скорость закачки кислоты и низкая скорость реакции кислоты с породой. Каналы растворения, обеспечивающие наибольший приток флюидов из пласта – червоточины (рис. 1.4-3,4), формируются при скорости закачки кислоты близкой к скорости растворения горной породы [51].

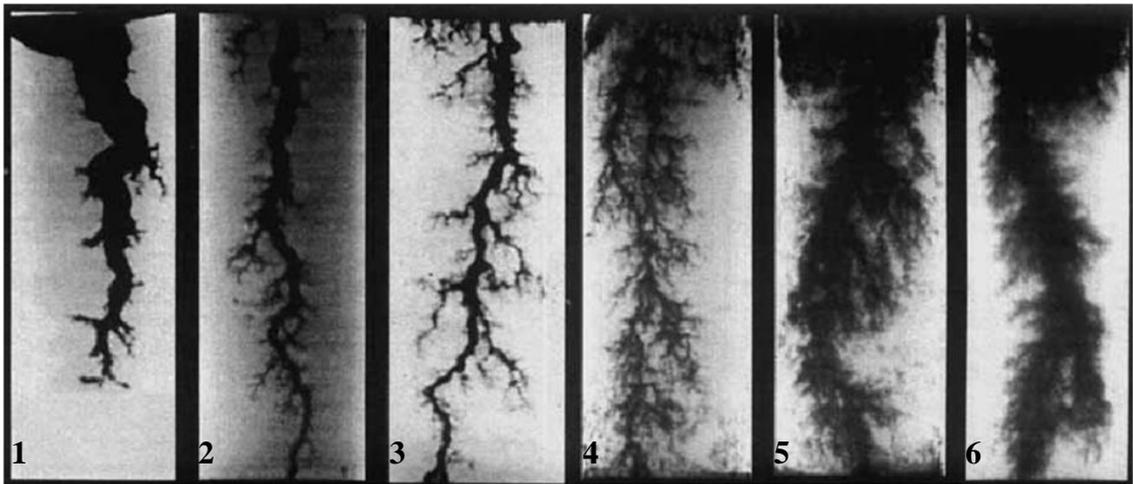


Рис. 1.4. Нейтронные рентгенограммы конических каналов (1,2), червоточин (3,4) и высокопроницаемых каналов растворения (5,6) образованные при различной скорости закачки в керн 0,25 М раствора ЭДТА [51].

1.4.Фильтрация кислот в карбонатных породах, формирование червоточин

Приоритетной задачей при проведении КО карбонатных пластов является формирование в пласте высокопроницаемых каналов растворения со структурой червоточины [52]. Установлению условий формирования червоточин в карбонатном коллекторе посвящено значительное количество теоретических и экспериментальных исследований [53-59]. Однако обобщенная модель описания кинетических параметров кислотно-карбонатного взаимодействия в поровом пространстве с учетом образования червоточин до сих пор не сформирована [60].

В лабораторных условиях движение кислот в поровом пространстве карбонатов изучают при закачке флюида в образцы породы определенного размера [61]. При этом устанавливают объем кислоты и скорость ее подачи, необходимые для формирования сквозного канала фильтрации [62]. Зависимость числа поровых объемов от скорости подачи раствора кислоты приведена на рис. 1.5. Из зависимости видно, что формирование червоточины происходит при определенном соотношении объемов раствора к скорости его подачи. Для всех растворов кислот (минеральные и органические кислоты, хелатные агенты кислотного характера) существует скорость закачки, при которой поровый объем до формирования сквозного канала фильтрации минимален [63].

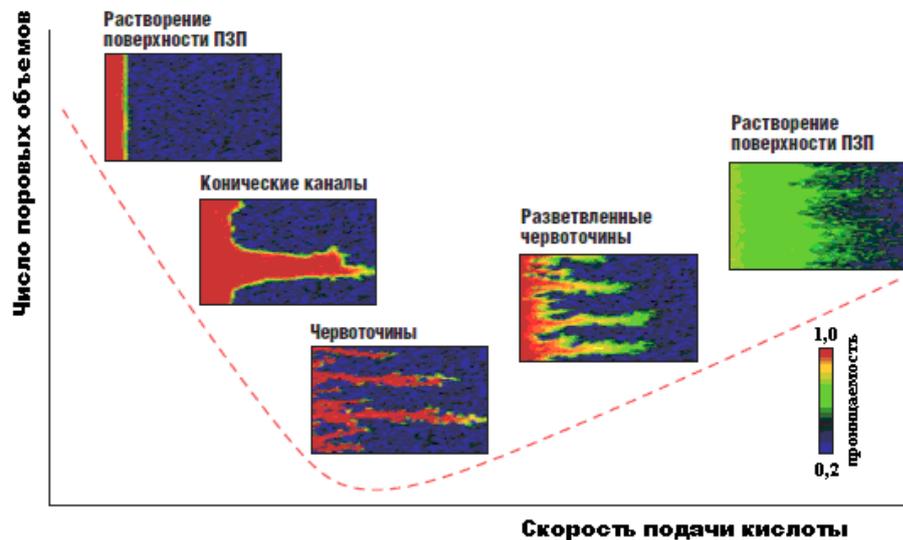


Рис. 1.5. Зависимость числа закаченных поровых объемов раствора кислоты до образования сквозного канала фильтрации от скорости подачи раствора кислоты в пласт [63].

В работе [64] установлена корреляция между числом Дамкелера N_{Da} и геометрией каналов фильтрации. Число Дамкелера N_{Da} , является критерием подобия, определяющим отношение скорости протекания химического взаимодействия к скорости остальных процессов происходящих в системе. Применительно к процессам фильтрации кислотных растворов соотношение может быть представлено в общем виде [33]:

$$N_{Da} = \frac{\text{скорость растворения}}{\text{скорость подачи кислоты}}. \quad (1.19)$$

Для частного случая формирования канала растворения кислотой в модели пласта число Дамкелера N_{Da} определяется по формуле [51,52]:

$$N_{Da} = \frac{\pi dlk}{Q}, \quad (1.20)$$

где k – общая константа скорости реакции, см/мин; Q – расход фильтрации флюида, см³/мин; l – длина канала растворения, см; d – диаметр канала растворения, см.

На рис. 1.6 представлены числа Дамкелера N_{Da} рассчитанные для каналов различной геометрии. Для каналов максимальной эффективности – червоточин, числа Дамкелера N_{Da} лежат в интервале 0,21-0,57 вне зависимости от природы кислоты и химического состава породы [66,67].

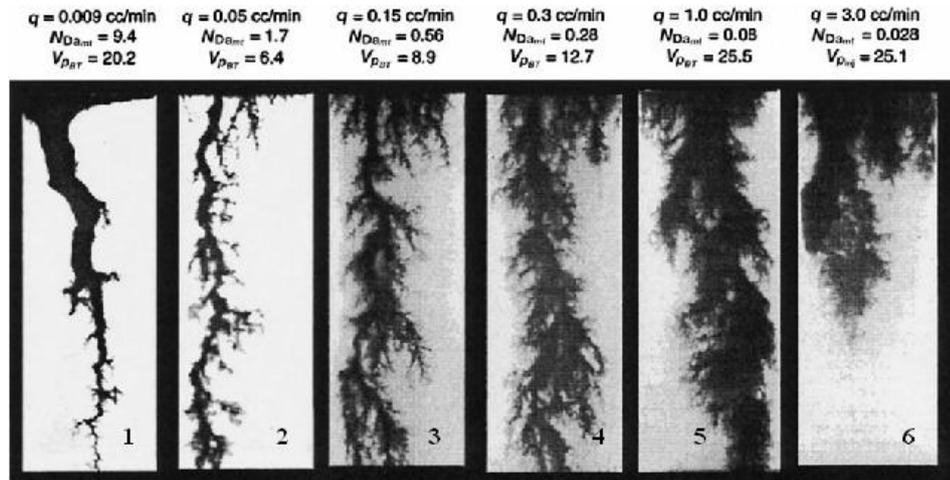


Рис. 1.6. Числа Дамкелера N_{Da} рассчитанные для конических каналов (1,2), червоточин (3,4) и разветвленных каналов фильтрации (5,6) [67].

1.5. Неньютоновские жидкости

Согласно формуле Ньютона динамическая вязкость жидкости η является коэффициентом пропорциональности в уравнении, которое описывает зависимость напряжения сдвига τ приложенного к жидкости от скорости ее деформации $\dot{\gamma}$ [68]:

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (1.21)$$

Жидкости, описание течения которых не подчиняется уравнению (1.21) носят название неньютоновских жидкостей, или степенных, поскольку для

описания данных жидкостей применяют степенной закон В.Оствальда и де Ваале [68]:

$$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (1.22)$$

где K – показатель консистенции жидкости, аналогичный коэффициенту динамической вязкости в (1.21); n – показатель неньютоновского течения жидкости.

На рис. 1.7 изображена зависимость напряжения сдвига τ от скорости сдвига для ньютоновских и неньютоновских жидкостей. Если приложение напряжения к жидкости приводит к снижению вязкости, то степенной показатель n в (1.22) будет меньше единицы. Жидкости, проявляющие подобные свойства называют псевдопластичными (рис. 1.7-2). При противоположных условиях – увеличение вязкости с увеличением напряжения приложенного к жидкости, показатель n больше единицы. Подобные жидкости называют дилатантами (рис. 1.7-3) [69].

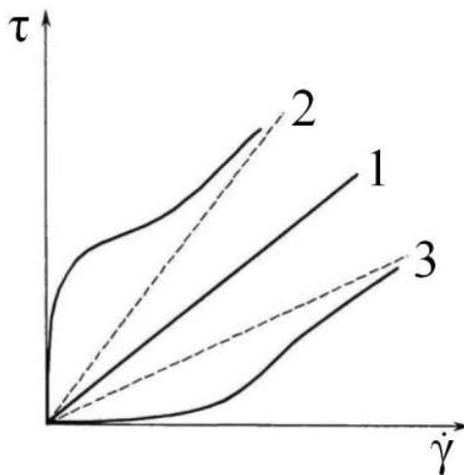


Рис. 1.7. Кривые течения ньютоновской (1), псевдопластичной (2), дилатантной (3) жидкостей [69].

Полимерные и вязкоупругие мицеллярные растворы ПАВ являются типичными неньютоновскими жидкостями. Как правило, они проявляют псевдопластичные свойства. В исходном состоянии длинные и гибкие макромолекулы полимера (цилиндрические мицеллы в растворах ПАВ) образуют в растворе пространственную сетку. Приложение нагрузки к подобной жидкости приводит к сопротивлению молекул к изменению своего положения в растворе и, как следствие, увеличению вязкости жидкости. При увеличении напряжения

сдвига макромолекулы выстраиваются вдоль направления движения нагрузки. Сопротивление со стороны макромолекул снижается, вязкость падает [70].

1.5.1. Движение неньютоновских жидкостей в поровом пространстве карбонатных пород

Флюиды в поровом пространстве карбонатных пластов движутся по сложной системе каналов различных размеров и взаимосвязанных капилляров. Их движение описывается законом Дарси [71]:

$$Q = K_{np} \frac{\Delta p \cdot S}{\mu \cdot L}, \quad (1.23)$$

Q – объёмный расход жидкости, м³/с; K_{np} – проницаемость, м²; L – длина отрезка пористой среды, м; Δp – перепад давления, Н/м²; S – площадь сечения, м²; μ – вязкость, Н·с/м².

На рис. 1.8 показаны поры, сформированные при растворении породы по длине плоскостей напластовывания и по продольному направлению плоскостей отдельности, а также поры, сформированные в результате образования мелких и крупных трещин. В карбонатных коллекторах вертикальная проницаемость K_v преобладает над горизонтальной проницаемостью K_h , вследствие травления породы кислыми и горячими флюидами,двигающимися вверх и создающими при этом каверны и каналы [72].

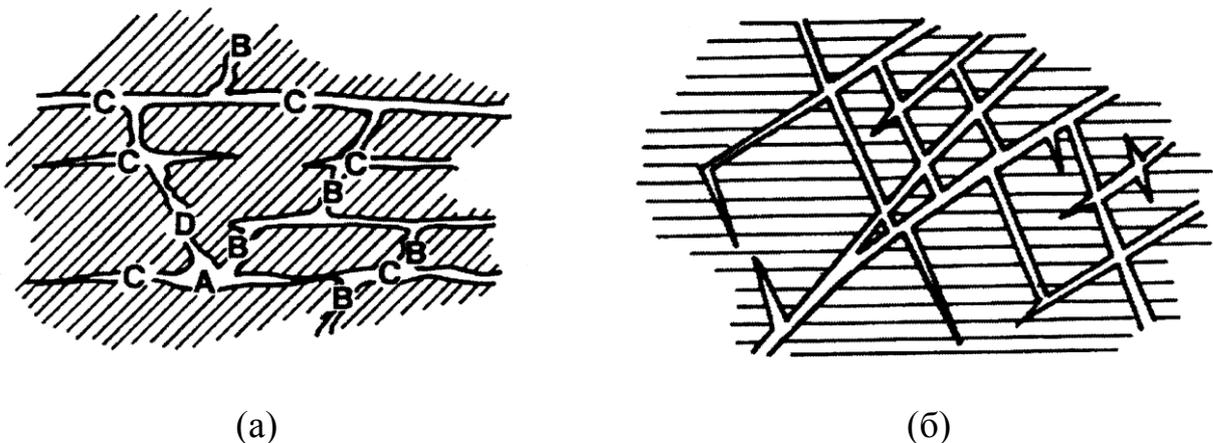


Рис. 1.8. Схематическая визуализация на породе карбонатного состава: а) различных пор: *A* – каверн; *B* – каналов по длине плоскостей отдельности; *C* – каналов по длине плоскостей напластовывания; *D* – каналов растворения; б) поры, образованные в результате формирования мелких трещин и пор [72].

Большая часть (до 96 мас. %) нефти содержится в матрице породы, в то время как в каналах растворения и трещинах находится ее меньшая часть. Однако для получения рентабельных дебитов добыча этой нефти очень важна. При этом углеводороды содержатся в порах, а фильтрация флюидов осуществляется по трещинам [73].

Вязкие растворы полимеров и мицеллярные растворы ПАВ применяют для увеличения охвата растворами неоднородных по проницаемости карбонатных пластов. Поскольку первые оторочки вязких растворов поступают сначала в трещины, то за счет этого происходит снижение проводимости среды, а также уменьшение динамической неоднородности потоков жидкости. Это приводит к стабилизации фронта движения растворов в пласте, и, как следствие, повышению охвата пластов воздействием [74].

Фильтрация растворов полимеров в пористой среде характеризуется некоторыми особенностями. Величина снижения проницаемости порового пространства коллектора при фильтрации растворов полимеров более высока по сравнению с ожидаемой. Степень выраженности этого свойства характеризуют отношением подвижности раствора полимера и подвижности растворителя:

$$R = \left(\frac{K_P}{\eta_P}\right) : \left(\frac{K_{II}}{\eta_{II}}\right) \quad (1.24)$$

где R – фактор сопротивления, K_P и K_{II} – проницаемость для растворителя и полимера, η_P и η_{II} – вязкость растворителя и полимера.

Для водного раствора ПАА (1 мас. %) фактор сопротивления может достигать 100 и более. Явление фактора сопротивления объясняют исходя из молекулярного строения полимеров. Цепи макромолекул полимера соизмеримы с размерами пор пласта. Иногда цепи сворачиваются в шар или клубок. Продвигаясь в поровом пространстве, макромолекулы «цепляются» за зёрна породы. Это приводит к сорбции полимера на поверхности породы и созданию дополнительного фильтрационного сопротивления [75].

1.6. Вязкие растворы HCl

Эффективность кислотной обработки карбонатного пласта зависит от структуры каналов образующихся при взаимодействии раствора HCl с минералами пласта, а также от охвата пласта воздействием. Структура каналов, в свою очередь, зависит от реакционной способности кислоты и от скорости закачки раствора в пласт [76].

Снижение скорости взаимодействия растворов HCl с минералами карбонатного пласта возможно при внесении в состав ПАВ, спиртов, углеводородных растворителей, повышении вязкости растворов [11, 31, 77-81]. Отклонение закачиваемых кислотных составов, для более широкого охвата пласта воздействием, достигается механическими и химическими методами. В качестве механических методов используют колтюбинговые трубы, механические пакеры, уплотняющие шарики в перфорационном отверстии с наибольшим дебитом. Химические методы отклонения растворов кислот подразумевают предварительную закачку в пласт солей бензойной кислоты и маслорастворимых смол [82]. В работе [83] отмечается, что некоторые механические и химические методы отклонения кислотных составов имеют недостатки. Например, уплотняющие шарики часто попадают в ответвление скважины, либо плавают на поверхности. Молекулы бензойной кислоты и маслорастворимые смолы взаимодействуют с углеводородами. Поэтому увеличение вязкости растворов HCl при внесении полимеров и растворов ПАВ имеет преимущество по сравнению с остальными методами [83].

1.6.1. Применение растворов HCl с добавлением полимеров при обработке карбонатных пластов

Водорастворимые синтетические полимеры при проведении КО карбонатных пластов в составе HCl используют с 80-ых годов двадцатого столетия до сегодняшних дней [84-86].

Технология обработки заключается в последовательной закачке оторочек вязкого раствора HCl и воды, либо закачке вязкой кислоты вглубь ПЗП водным гелем. Результаты ОПР представлены в табл. 1.2 [87].

Таблица 1.2

Результаты КО вязкими растворами HCl скважин месторождения San Andreas [87]

Глубина скважины, м	Объем закачки вязкого раствора HCl (15 мас. %), м ³	Вода, м ³	Дебит нефти, м ³ /сут	
			До обработки	Через 2 мес.
1463	38,6	26,5	4,0	6,7
1449	38,6	26,5	0,5	2,4
1450	22,7	41,6	6,5	10,8
1534	38,6	26,5	1,4	3,0
1441	20,8	18,9	5,9	8,4

В работе [88] исследовано большинство промышленно-выпускаемых полимеров, которые представлены в табл. 1.3.

Для повышения устойчивости полимер-кислотных растворов используют соли и оксиды хрома, бора и циркония [89]. Однако токсичность оксидов многовалентных металлов ставит под сомнение целесообразность их применения при проведении КО [90].

Помимо синтетических полимеров, широкое распространение для увеличения вязкости растворов HCl получили биополимеры [91], такие как склероглюкан [92] и ксантан [93].

1.6.2. Механизм образования вязких растворов при добавлении полимеров в растворы HCl и их взаимодействие с карбонатами

Растворение полимеров в водных растворах приводит к образованию истинных растворов, либо коллоидных систем, что зависит от коэффициента диспергирования полимера. Поскольку молекулы полимеров в миллионы раз превышают размеры молекул воды, растворы полимеров приобретают некоторые

особенности – высокую вязкость, явление набухания и отклонения от классических уравнений и законов термодинамики [94].

Образованию раствора полимера, как правило, предшествует его набухание в растворителе. Молекулы растворителя при контакте с полимером активно проникают в его фазу, в то время как полимерные макромолекулы не успевают перейти в фазу растворителя. Таким образом, набухший полимер является «раствором низкомолекулярного растворителя в полимере, сосуществующий в течение определенного промежутка времени в растворителе» [95]. Далее цепи полимера постепенно разъединяются и отдаляются друг от друга. На следующем этапе взаимодействия происходит диффузия полимерных цепей в растворитель, что приводит к возникновению двух слоев раствора – разбавленного и концентрированного. На последней стадии образуется истинный раствор, вследствие выравнивания концентраций обоих слоев [95,96].

При добавлении сшивателя в раствор полимера образуются полимерные гели. Полимерные гели в отличие от растворов полимеров имеют пространственную сетку (рис. 1.9), которая формируется при поперечной сшивке полимерных цепей по ориентированным в одном направлении гидроксильным группам. Сшивание полимерных цепей приводит к прекращению растворения полимера, останавливая процесс на стадии набухания. Главное отличие полимерных гелей от их растворов заключается в сохранении своей формы даже на воздухе [97].



Рис. 1.9. Схематичное изображение линейной, разветвленной цепей полимера и поперечно-сшитой структуры полимера [95].

В табл. 1.4 представлены данные по изменению реологических характеристик растворов HCl (15 мас. %) при добавлении полимеров в состав, а также деструкция полимер-кислотных систем после нейтрализации кислоты мрамором.

Таблица 1.4

Эффективная вязкость полимер-кислотных систем (15 мас. % HCl) после их взаимодействия с мрамором [98]

Полимер	С, масс. %	$\eta_{\text{э}}$ после нейтрализации HCl, мПа·с			
		66 °С	79 °С	93 °С	107 °С
Гуар	0,55	<2	–	–	–
Гидроксипропилгуар	0,79	<2	–	–	–
ГЭЦ	0,45	<2	–	–	–
КМГЭЦ	0,72	<2	–	–	–
Ксантан	0,64	11,6	<2	–	–
ПАА	3,06	20,0	<2	–	–
ПВС	4,60	26,8	19,4	13,0	<2
ПВП	4,20	24,6	21,4	21,0	21,0

В работе [98] определены скорости реакции взаимодействия мрамора с кислотным раствором с повышенной вязкостью Ксантан (0,6 мас. %) + HCl (15 мас. %) и раствором 15 мас. % х. ч. HCl в качестве сравнения в статическом режиме, при $P = 6,9$ МПа, $t = 38-93$ °С. Скорость реакции вязкого раствора HCl с мрамором замедлена в 3,2 раза (рис. 1.10) [98].

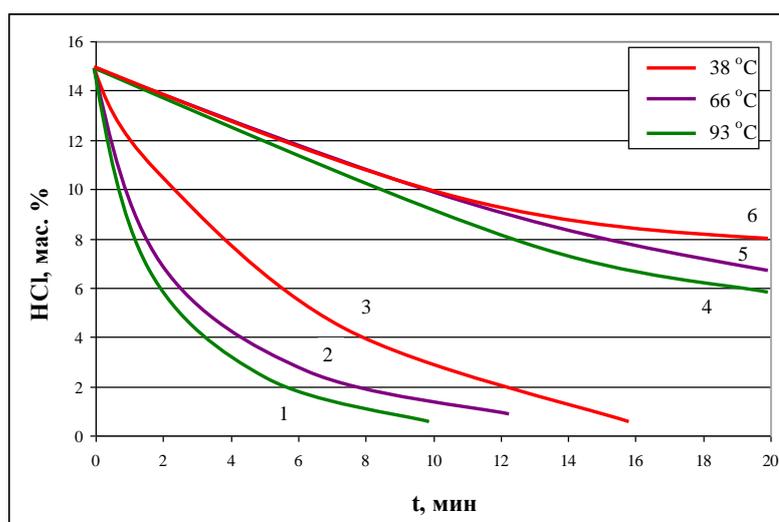


Рис. 1.10. Взаимодействие растворов соляной кислоты ($C_{\text{HCl}} = 15$ мас. %) с низкой (1-3) и высокой вязкостью HCl (15 мас. %) + Ксантан (0,6 мас. %) (4-6) [98].

На рис. 1.11 изображена зависимость скорости реакции раствора соляной кислоты ($C_{\text{HCl}} = 5$ мас. %) с различным добавлением ПАА в динамическом режиме ($\omega = 1000 \text{ c}^{-1}$) при температурах $t = 25-65 \text{ }^\circ\text{C}$ и давлении $P = 6,9 \text{ МПа}$. В работе [99] подобные опыты проводились с использованием доломита, для взаимодействия которого с вязкими растворами HCl отмечено повышение ингибирования скорости реакции с ростом вращения ротационного диска. По мнению В. Н. Глущенко повышение ингибирования реакции связано с экранированием поверхности доломита продуктами деструкции полимера [4].

Несмотря на повсеместность применения полимер-кислотных систем для КО неоднородных карбонатных пластов, выделяют ряд недостатков характерных для полимеров – долгое время приготовления раствора до набора высокой вязкости; ограниченная температура применения реагентов; негидрализованые полимерные остатки, которые могут стать причиной кольматации коллектора [100].

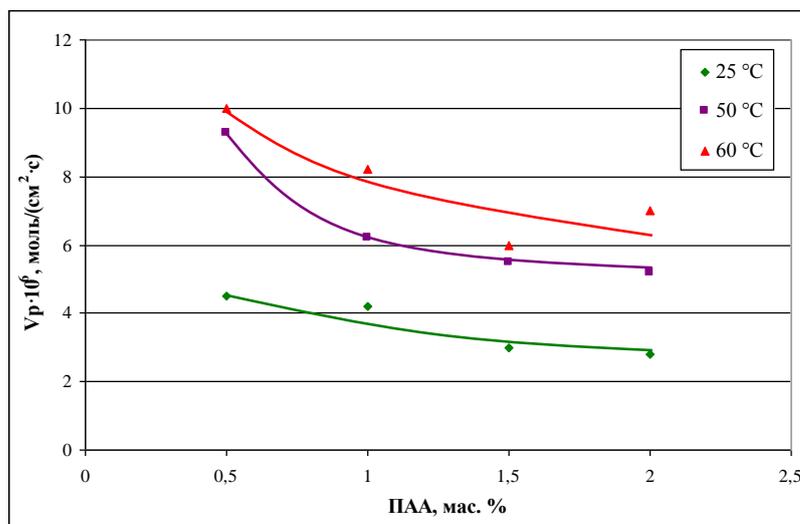


Рис. 1.11. Зависимость скорости растворения кальцита от содержания ПАА в растворе HCl (5 мас. %), при $t = 25-60 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 6,9 \text{ МПа}$, $\omega = 1000 \text{ c}^{-1}$ [99].

1.6.3. Применение растворов HCl с добавлением вязкоупругих ПАВ при обработке карбонатных пластов

Одним из инновационных методов в КО неоднородных карбонатных пластов является обработка ПЗП растворами HCl с добавлением вязкоупругих

ПАВ. Для увеличения вязкости НСІ используют ПАВ всех типов (табл. 1.5) [101-103].

Таблица 1.5

Примеры вязкоупругих ПАВ для увеличения вязкости раствора НСІ

Химическая формула	Название	Тип ПАВ
$[C_8H_{17}-CH=CH-C_{12}H_{24}-\begin{array}{c} CH_2CH_2OH \\ \\ N^+-CH_3 \\ \\ CH_2CH_2OH \end{array}]Cl^-$	эруцил-бис-(2-гидроксиэтил) метиламмоний хлорид [104]	Катионный
$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ [R_3-N^+-CH_3]Cl^- \\ \\ CH_3 \\ R_3=C_{16}-C_{18} \end{array}$	C ₁₆ -C ₁₈ -алкилтриметиламмонийхлорид (Arquado-50)[49]	Катионный
$[CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-C(=O)O^-]K^+$	Олеат калия [105]	Анионный
$\begin{array}{c} OH \\ \\ R_2-P=O \\ \\ OH \\ n=10-12 \end{array} \quad R_2 = \begin{array}{c} O(C_2H_5O)_n \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ C_9H_{18} \end{array}$	Алкилфосфат химеко [49]	Анионный
$\begin{array}{c} R \\ \\ C=O \\ \\ N-H \\ \\ (CH_2)_n \end{array} \quad \begin{array}{c} H_3C \\ \\ N^+ \\ \\ (CH_2)_p \end{array} \quad \begin{array}{c} CH_3 \\ \\ C=O \\ \\ O^- \end{array}$	ПАВ со структурой бетаина [106]	Амфолитный

В зарубежной литературе растворы НСІ с добавлением вязкоупругих ПАВ упоминаются под аббревиатурами *VDA* (*viscoelastic diverting acid*) [107], *SGA* (*surfactant gelled acid*) [108], *VES SDA* (*viscoelastic surfactant self-diverting acid*) [109-111]. В России и странах ближнего зарубежья под термином «самоотклоняющиеся» кислотные составы [112].

В работе [113] представлены данные дебита каждого из эксплуатируемых пропластков скважины, пробуренной на одном из карбонатных месторождений на севере Кувейта. После обработки кислотным составом *VDA* дебит нефти увеличился в 1,58-17,4 раз. Обработка десяти скважин привела к увеличению дебита в среднем на 200 т/сут [113]. Также высокая успешность воздействия отмечена при обработке карбонатных месторождений Саудовской Аравии вязким кислотным раствором на основе 6 мас. % ПАВ и HCl [114].

С целью увеличения охвата интенсивно расчлененного карбонатного пласта при обработке скважин раствором *VDA*, предварительно закачивают в пласт бесполимерный гель для блокировки промытых пропластков [115-117].

В работе [118] представлены данные о плановом и фактическом приросте дебита нефти после обработки карбонатных пластов на девяти объектах ОАО «Самаранефтегаз» «самоотклоняющимся» кислотным составом. Увеличение отклонения фактического прироста дебита нефти от планового прироста составило от 6,48 т/сут до 30,6 т/сут. Автор отмечает высокую эффективность технологии при проницаемости коллектора $K > 5 \cdot 10^{-3}$ мкм², обводненности продукции не выше 70 % и температуре пласта $t < 100$ °С [118].

1.6.4. Механизм образования вязких растворов при добавлении вязкоупругих ПАВ в растворы HCl и их взаимодействие с карбонатами

Молекулы ПАВ состоят из гидрофобной и гидрофильной части, т.е. являются амфифильными. Гидрофобная часть незаряжена и имеет 8-20 атомов углерода, гидрофильная часть имеет заряженную или полярную группу. Увеличение концентрации ПАВ до критической концентрации мицеллообразования (ККМ) вызывает образование мицелл в растворе. Молекулы ПАВ организуются в группы так, что гидрофильные части образуют поверхность мицеллы, а гидрофобные оказываются внутри нее. Мицеллообразование является термодинамически выгодным процессом, поскольку приводит к уменьшению свободной энергии [119].

Для мицелл ПАВ в растворе характерны равновесные состояния, в каждом из которых, они имеют определенную форму, размер и число агрегаций, которые показаны на рис. 1.12. Диаграмма отражает существование в системе значительного числа структур мицелл. Тип формирующихся мицелл определяется результатом конкуренции электростатического отталкивания и гидрофобного притяжения. При появлении в растворе цилиндрических мицелл увеличивается вязкость ПАВ. Цилиндрическая мицелла состоит из торцевых полусферических частей и центральной цилиндрической, поэтому баланс двух форм агрегации определяет длину мицелл в растворе [120,121].

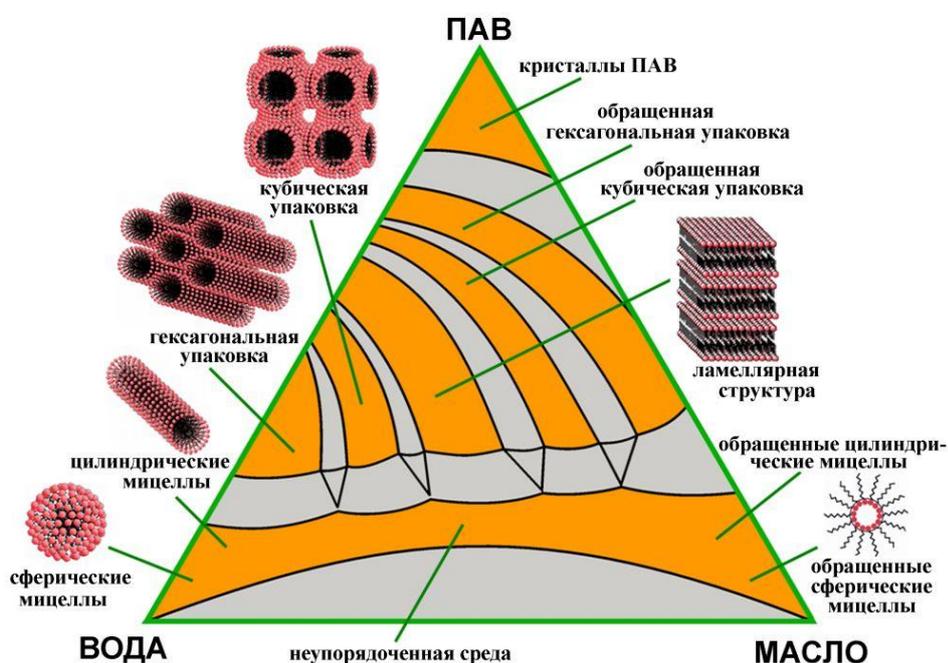


Рис. 1.12.Обобщенная схема структурных превращений мицелл в растворах ПАВ [122].

Цилиндрические мицеллы достигают в длину нескольких десятков микрон (мицеллярные цепи). Мицеллярные цепи подобны полимерным цепям. При увеличении концентрации ПАВ, мицеллярные цепи образуют сетку топологических зацеплений, что придает их растворам вязкоупругие свойства. Однако, в отличие от молекул полимера, мицеллы ПАВ в растворе непрерывно разобзаются и воссоединяются, поскольку их мицеллы связаны нековалентно. Энергия связи мицелл невелика. Она примерно равна энергии теплового движения молекул. Вследствие малой энергии связи молекул, растворы ПАВ

имеют высокую чувствительность к смене растворителя и pH раствора, присутствию электролитов в растворе [105,123].

На склонности вязкоупругих ПАВ к изменению структурно-механических свойств раствора основаны технологии воздействия «самоотклоняющимися» кислотными составами, VDA и др. на карбонатный пласт. Раствор ПАВ для кислотного состава подбирают таким образом, чтобы большинство мицелл при низком значении pH имело сферическую форму. Нейтрализация кислотного состава HCl + ПАВ карбонатными минералами обуславливает появление солей кальция CaCl_2 и магния MgCl_2 в растворе. Ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} экранируют электростатическое отталкивание гидрофильных групп на поверхности мицеллы (рис. 1.13). Это приводит к уменьшению расстояния между гидрофильными группами и, как следствие, к снижению площади контакта гидрофобных групп с водой. Таким образом, плотная цилиндрическая упаковка мицелл становится термодинамически выгоднее, чем сферическая.

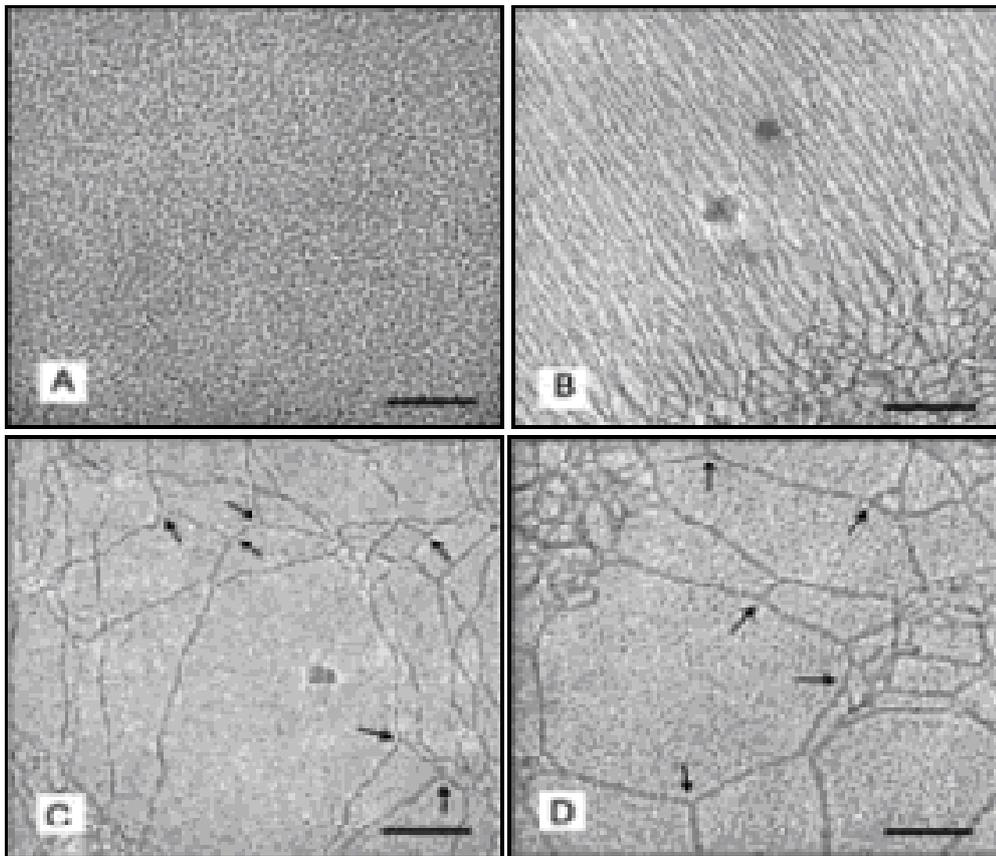


Рис. 1.13. Изображение формирования (b) пространственной сетки цилиндрических мицелл (c,d) из сферических (a) мицелл ЭГАХ (1 мас. %) при добавлении в раствор KCl (2-12 мас. %) по данным криогенной просвечивающей электронной микроскопии [124].

Если цилиндрические мицеллы находятся в растворе изначально, то добавление соли приведет к их удлинению. Поскольку цилиндрические мицеллы имеют торцевые полусферические части и центральную плотноупакованную цилиндрическую часть, то появление ионов соли вызывает уменьшение доли сферической части и увеличение более плотноупакованной цилиндрической части. Таким образом, длина цилиндрических мицелл становится больше [121].

Вязкость первых порций вязкоупругих кислотных растворов HCl + ПАВ значительно увеличивается по мере нейтрализации карбонатными минералами при движении в коллекторском пространстве пласта. Высоковязкий нейтрализованный кислотный раствор кольматирует коллектор. Последующие оторочки раствора HCl+ПАВ поступают в необработанные и низкопроницаемые зоны пласты. Таким образом, осуществляется, т.н. «самоотклонение» кислотного состава. После кислотной обработки происходит «вязкостная инактивация» нейтрализованного кислотного раствора при контакте мицелл ПАВ с углеводородами. Неполарные растворители сольбилизируются в гидрофобных ядрах мицелл, что приводит к снижению вязкости системы [105].

В работе [125] проведено сравнение кинетики взаимодействия «самоотклоняющихся» кислотных составов с карбонатной породой в лабораторных условиях. Для опытов выбраны растворы ПАВ, выпускаемые отечественными НПП и НИИ: «Катол-40», «Сурфогель» марки А, OSC AG-100, бесполимерный самоотклоняющийся кислотный состав (БСКС) (рис. 1.14а). Авторы отмечают, что наибольшую степень замедления раствору HCl придают реагенты «Катол-40» (10 мас. %), «Сурфогель» (6 мас. %) и БСКС.

На рис. 1.14б показано изменение вязкости кислотных составов по мере их нейтрализации мрамором CaCO₃. Максимальной вязкости (1716,1 мПа·с) достигает раствор HCl (12 мас. %) + «Катол-40» (10 мас. %). При полной нейтрализации вязкость кислотных растворов падает [125]. Снижение вязкости состава объясняют формированием разветвленной сети мицелл ПАВ, вследствие возникновения межмицеллярных сшивок. Области сшивок образованы слабыми нековалентными связями. В данных условиях, релаксация напряжения при

сдвиговой нагрузке осуществляется скольжением точек разветвления по длине мицеллярных цепей, что не вызывает больших энергетических затрат [126].

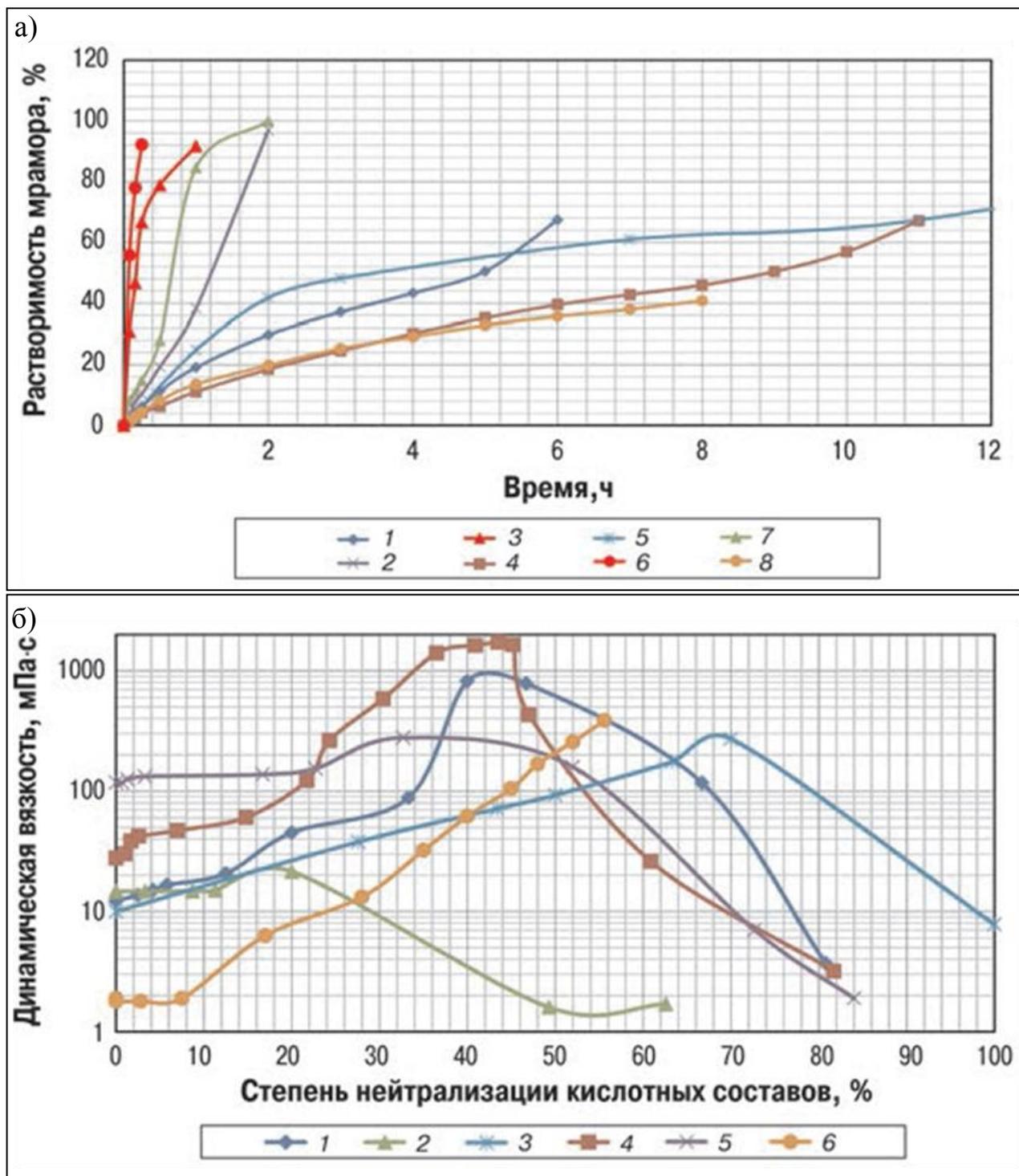


Рис. 1.14. Взаимодействие «самоотклоняющихся» кислотных составов с мрамором: а) кинетика. 1 – HCl + «Катол-40» (12 мас. % + 5 мас. %); 2 – HCl + OSC AG-100 (15 мас. % + 4 мас. %); 3 – 12 мас. %, х. ч. HCl; 4 – HCl + «Катол-40» (12 мас. % + 10 мас. %); 5 – HCl + «Сурфогель» (15 мас. % + 6 мас. %); 6 – 15 мас. %, х. ч. HCl; 7 – HCl + OSC AG-100 (15 мас. % + 1,5 мас. %); 8 – БСКС; б) реология. 1 – HCl + «Катол-40» (12 мас. % + 5 мас. %); 2 – HCl + OSC AG-100 (15 мас. % + 1,5 мас. %); 3 – HCl + «Сурфогель» (15 мас. % + 6 мас. %); 4 – HCl + «Катол-40» (12 мас. % + 10 мас. %); 5 – HCl + OSC AG-100 (15 мас. % + 4 мас. %); 6 – БСКС [125].

Пестриковым А.В. и Политовым М.Е. разработана эмпирическая реологическая модель описывающая изменение динамической вязкости «самоотклоняющегося» раствора HCl + «Сурфогель» от концентрации кислоты. При фиксированной скорости сдвига зависимость динамической вязкости от концентрации HCl описана следующим уравнением:

$$\eta_{ap} = K\dot{\gamma}^{(n-1)} \left[1 + \left(\frac{\eta_{max}}{\eta_0} - 1 \right) \exp \left(\frac{-\alpha(C - C_{max})^2}{C(1 - C)} \right) \right] \quad (1.25)$$

где n – показатель неньютоновского поведения жидкости, безраз. вел.; $\dot{\gamma}$ – скорость сдвига, c^{-1} ; K – показатель консистенции жидкости, Па·с; η_0 – начальная вязкость кислотного состава, Па·с; η_{max} – максимальная вязкость состава относительно начального значения, Па·с; C_{max} – концентрация кислоты при максимальной вязкости состава; α – диапазон концентрации кислоты для образования вязкого раствора, который соответствует обратной величине дисперсии профиля вязкости от концентрации кислоты. Чем больше параметр α , тем меньше диапазон образования геля [35].

1.7. Межфазное натяжение на границе нефть-кислотный раствор

Одним из требований к кислотным растворам для проведения обработки ПЗП является снижение межфазного натяжения на их границе с углеводородами. Сниженное межфазное натяжение способствует доотмыву остаточной нефти, растворению асфальтеносмолопарафиновых отложений в ПЗП [127].

На границе двух жидкостей, значение межфазового натяжения рассчитывается, как различие межмолекулярных взаимодействий молекул поверхностного слоя с молекулами обеих фаз [128].

Для снижения межфазного натяжения на границе нефть-раствор HCl используют индивидуальные растворы ПАВ различные по ионной характеристике, или их смеси [129]. При смешивании различных ПАВ, вследствие синергизма, может наблюдаться увеличение поверхностно-активных свойств по сравнению с индивидуальными растворами ПАВ [130,131]. Добавление к

кислотам растворов ПАВ приводит также к разрушению водных барьеров и удалению рыхлосвязанной воды (рис. 1.15) [132,133].

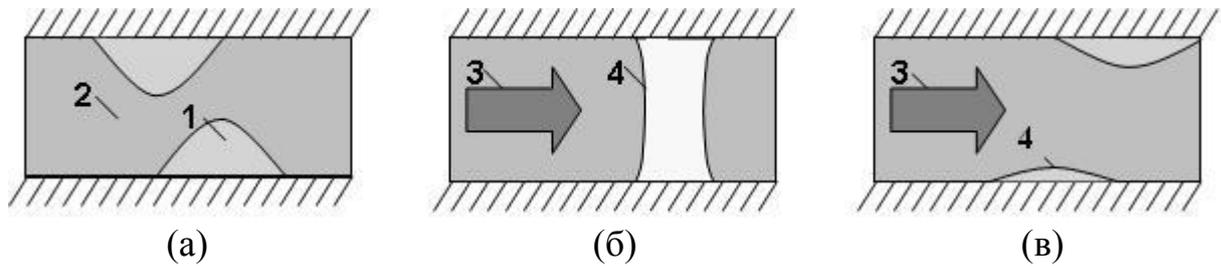


Рис. 1.15. Схематическая визуализация деструкции рыхлосвязанной воды в поровом пространстве карбонатного пласта: а – начальное состояние, б – СКО без ПАВ, в – СКО + ПАВ. Примечание: 1 – рыхлосвязанная вода, 2 – нефть, 3 – раствор кислоты, 4 – водная преграда [134].

Зарубежной и отечественной промышленностью производится обширный спектр разнообразных ПАВ и реагентов на их основе: Нефтенол БС, Нефтенол ГФ, Алдинол-МК, АФ9-6, Концентрат ГФ-1, деэмульгаторы Проксамин 385, Проксанол 186, Дисолван 4411, реагенты типа РИНГО, МЛ, СНПХ [135, 136]. Преимущественно это водо- и маслорастворимые коллоидные растворы ПАВ различных классов, иногда с добавками растворителей и электролитов. Как правило, применяемые добавки имеют ограниченный спектр воздействия и применяются в различных этапах обработки ПЗС [137].

1.8. Выводы по литературному обзору

1. Добавление загустителей (растворов ПАВ, синтетических полимеров и биополимеров) в раствор HCl приводит к замедлению скорости кислотно-карбонатного взаимодействия. Обработка неоднородных по проницаемости карбонатных пластов вязкими растворами HCl является эффективной, поскольку воздействию подвергаются низкопроницаемые, необводненные участки пласта.

2. При описании кинетики кислотно-карбонатных реакций следует подбирать кинетические уравнения, описывающие данные, полученные в ходе эксперимента, наилучшим образом. Одним из главных критериев выбора уравнения служит высокое значение достоверности аппроксимации при корреляции данных. Не определены кинетические характеристики

взаимодействия вязких растворов HCl с карбонатной породой при низких температурах и высокой минерализации воды.

3. Кислотная обработка карбонатных пластов приводит к образованию червоточин, конических и разветвленных каналов растворения. Структуры каналов классифицируются по числу Дамкелера N_{Da} . Одной из приоритетных задач при кислотных обработках карбонатных пластов является формирование каналов фильтрации – червоточин, которые обеспечивают наибольший приток углеводородов при минимальных затратах кислотного раствора. Не обнаружены данные по формированию червоточин вязкими растворами HCl в карбонатных пластах при низких пластовых температурах и высокой минерализации воды.

4. Моделирование процесса кислотной обработки ПЗП проводят в лабораторных условиях на моделях пластов, состоящих из образцов керна. По результатам проведения фильтрационных исследований оцениваются коэффициенты улучшения (ухудшения) проницаемости керна.

ГЛАВА 2. ЛАБОРАТОРНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, МЕТОДЫ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Во второй главе описаны приборы и методики проведения экспериментальных исследований. Динамическая вязкость кислотных растворов определена на 17-ти скоростном герметизированном динамическом вискозиметре НТНР-5550. Межфазное натяжение на границах нефть – растворы HCl различной вязкости определено на тензиометре IFT-820-P. Установление фазового состава карбонатных образцов осуществлено на дифрактометрах Дрон-7 и Rigaku Ultima IV. Соотношение оксидов кальция CaO и магния MgO в доломите установлено с помощью установки Setsys Evolution 1750 (TGA – DSC 1600). Микроструктурный анализ проведен на растровом электронном микроскопе TOPCON SM-150. Размеры мицелл установлены на лазерном анализаторе Microtrac Zetatrac. Фильтрационно-емкостные характеристики керна определены на пермеаметре-порозиметре AP-608. Фильтрация химически чистой соляной кислоты и растворов соляной кислоты с повышенной вязкостью осуществлена через модель карбонатного пласта с использованием лабораторного комплекса ACSRS-831Z. Изображение флюидопроводящих каналов после проведения кислотной обработки получено на рентген-микротомографе SkyScan 1172.

2.1. Определение реологических показателей растворов HCl с повышенной вязкостью

Реологические показатели растворов HCl с повышенной вязкостью определены на вискозиметре 5550 НРНТ фирмы изготовителя *Chandler Engineering* (США) (рис. 2.1). Данный герметизированный вискозиметр предназначен для проведения реологических исследований различных жидкостей в широком интервале температур (до $t = 260$ °С) и давлений (до $P = 14$ МПа).

Принцип работы вискозиметра заключается в определении динамической вязкости раствора, который находится в кольцевом зазоре между стенками внутреннего (боба) и внешнего (ротора) цилиндров при приложении установленной скорости сдвига. Программное обеспечение выполняет сбор

данных о скорости и напряжении сдвига, вязкости жидкости, температуре нагрева образца и печи, частоте вращения ротора, давлении и т.д. Параметры, которые используются для расчета вязкости, зависят от коэффициента торсионной пружины, геометрии зазора и скорости вращения ротора.



Рис. 2.1. Ротационный вискозиметр модели 5550 НТРП производства *Chandler Engineering* (США).

Динамическая вязкость рассчитывается согласно уравнению:

$$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n, \quad (2.1)$$

где τ – напряжение сдвига, Па; K – консистенция, Па·с; $\dot{\gamma}$ – скорость сдвига, с⁻¹; n – показатель течения жидкости [137].

2.2. Межфазная тензиометрия растворов HCl с различной вязкостью на границе с нефтью

Межфазная тензиометрия растворов HCl с различной вязкости на границе с нефтью проведена на тензиометре IFT-820-P фирмы *Temco* (США) (рис. 2.2а). В основу определения межфазного натяжения заложен метод висячей

(отрывающейся) капли при пластовых температурах и давлениях. Межфазное натяжение определяется по результатам измерения давления в системе дозирования в момент отрыва капли и установления ее размеров. Измерение размеров капли, и процесс ее формирования, фиксируется оптической ячейкой с фотосистемой, и записываются программным обеспечением на компьютере (рис. 2.2б).

Сущность метода висячей капли состоит в формировании капли исследуемой жидкости на конце иглы с определенной формой и размером. Формирование капли осуществляется под, установленным оператором, давлением, которое нагнетается дозирующим насосом. Вследствие чего происходит отрыв капли из-за различия плотностей в термобарической ячейки, которая наполнена моделью пластовой нефти. Максимальные термобарические параметры, при которых возможно проводить исследования – $P = 70$ МПа и $t = 250$ °С. Температура оптической ячейки поддерживается на заданном уровне с помощью термостата. Замеры и расчеты поверхностного натяжения проводятся программным обеспечением прибора в режиме реального времени, вследствие быстрых изменений размеров и форм капли [138].



Рис. 2.2. Тензиометр IFT-820-P фирмы *Tetco* (США) (а) и изображение формирующейся капли на экране монитора (б).

Межфазное натяжение вычисляется по уравнению Юнга-Лапласа:

$$\sigma = \frac{\Delta\rho \cdot g \cdot R^2}{\beta}, \quad (2.2)$$

где σ – межфазное натяжение, Н/м; $\Delta\rho$ – разница массовой плотности между каплей и средой, кг/м³; β – показатель трансформации формы капли; g – ускорение свободного падения, м/с²; R – радиус кривизны у вершины капли, м.

Погрешность измерений составляет $\pm 6\%$, воспроизводимость измеряемой величины находится на уровне 3% .

2.3. Растворение доломита и кальцита в растворах соляной кислоты ($C_{HCl} = 12$ мас. %) с различной вязкостью

Сопоставление скоростей реакций растворов соляной кислоты с различной вязкостью с кальцитом $CaCO_3$ и доломитом $CaMg(CO_3)_2$ проведено в квазистатических условиях – в открытом реакторе при давлении $P = 0,101$ МПа. Выделяющийся CO_2 обеспечивал интенсивную конвекцию реакционной смеси:



Цилиндрические образцы карбонатов помещены в термостатический реактор с растворами кислот при $t = 10, 17, 25$ °С. Для опытов выбраны низкопроницаемые образцы (с газопроницаемостью по гелию $k = 0,0028-0,0031$ мкм²), что исключило возможность поглощения раствора образцами и сделало возможным их взвешивание во время растворения. Взвешивание образцов проведено на аналитических весах Mettler Toledo XS-204-DR. Убыли масс карбонатных образцов в кислотных растворах зафиксированы в виде кривых зависимостей массы карбонатных минералов m от времени реакции τ .

Скорости растворения карбонатных минералов в растворах кислот рассчитаны по уравнению:

$$Vp_i = \frac{\Delta m \cdot 10^4}{S_{обр.} \cdot t_i}, \quad (2.5)$$

где Vp_i – скорость реакции, г/м²·ч; Δm – масса карбонатного образца, г; $S_{обр.}$ – площадь образца, см²; t_i – время, ч.

Энергия активации E_a реакции взаимодействия кислотных растворов с минералами $CaCO_3$ и $Ca_{1,16}Mg_{0,84}(CO_3)_2$ определена по уравнению Аррениуса:

$$K = A \exp(-E_a/RT), \quad (2.6)$$

где K – константа скорости реакции; A – предэкспоненциальный множитель; E_a – энергия активации реакции, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, кДж/кмоль·К; T – температура, К.

2.4. Определение фаз породы карбонатного пласта

Установление фаз в породе карбонатного пласта осуществлено с помощью рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометрах ДРОН-7 (рис. 2.3а) производства НПО «Буревестник» (Россия) и Ultima IV (рис. 2.3б) производства фирмы *Rigaku* (Япония). Данные дифрактометры позволяют получать рентгенограммы в интервале углов $2\theta = 20-80^\circ$ и $6-160^\circ$ соответственно с шагом $0,01-0,05^\circ$. Главными частями дифрактометров являются: детектор рентгеновских лучей и рентгеновская трубка, которые размещены на гониометре. Остальные части оптической схемы предназначены для придания излучению различных свойств [139,140].

В основе метода РФА лежит явление дифракции. Идентификация отдельных фаз породы осуществляется регистрацией рентгеновского излучения, распространяемого образцом карбонатной породы после его облучения первичным излучением. При этом интенсивность вторичного излучения пропорциональна концентрации определяемых фаз породы. Основным условием для получения четкой дифракционной картины является равенство или кратность длины волны рентгеновского излучения и разности их хода. При этом выполняется уравнение Вульфа-Брегга:

$$n\lambda = 2d_{(hkl)} \sin\theta, \quad (2.7)$$

где n – порядок отражения; λ – длина волны рентгеновского излучения; θ – угол отражения рентгеновского луча; d – межплоскостное расстояние.



Рис. 2.3. Дифрактометры рентгеновские Rigaku Ultima IV (а) и Дрон-7 (б).

В качестве пробоподготовки карбонатной породы для РФА использован метод порошка. Образцы карбонатных минералов тщательно растираются до мелкодисперсного состояния в агатовой ступке. Для Rigaku Ultima IV полученный порошок прессуется в столбик высотой 5-10 мм и диаметром 0,5-1,0 мм в капилляре. Для Дрон-7 готовится таблетка диаметром 10-15 мм и толщиной 0,5-1 мм. Подготовленный образец устанавливается на препаратодержателе рентгеновской камеры, центрируется и выполняется съемка дифрактограммы [141,142].

Для РФА цементирующих минералов горной породы к порошку добавляется дистиллированная вода. Затем суспензия тщательно перемешивается и осаждается в течение 12 часов. Полученная взвесь отбирается пипеткой и

наносится на препаратное стекло, которое помещается в сухожаровый шкаф на 5-6 часов при постоянной температуре $t = 102-105$ °С. Дальнейшая процедура регистрации рентгенограммы аналогична проведению РФА порообразующих минералов.

Образцы зерна карбонатного пласта проанализированы с использованием Ni-фильтра в $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Идентификация и качественный анализ минералов проведен сравнением полученных межплоскостных расстояний с табличными данными программного комплекса *PDWin 4.0* и базы данных *PDF-2*. При помощи программы *POWDER 2* проведена расшифровка структуры минералов. Количественный фазовый анализ проведен сравнением интенсивностей линий определенной фазы с интенсивностями линий эталона. Во всех опытах погрешность определения местоположения пика не превышает $2\theta = \pm 0,02^\circ$, параметры элементарной ячейки определены с точностью ± 0.0004 нм.

2.5. Анализ зернового состава образцов горной породы

Установление размеров зерен, макродефектов и зернистой структуры минералов проведено на растровом электронном микроскопе (РЭМ) *JSM-6510LA* (рис. 2.4) производства фирмы *Japanese Electron Optics Laboratory «JEOL»* (Япония). Микроскоп *JSM-6510LA* с разрешающей способностью до 3 нм позволяет получать изображения с увеличением от $1 \cdot 10^2$ до $3 \cdot 10^5$ раз.

В основе метода анализа зернового состава минералов на РЭМ лежит применение тонкого луча электронов, созданного высоким напряжением (до 30 кВ). Фокусировка потока электронов осуществляется электромагнитными линзами. При этом в колонне-тубусе микроскопа необходимо поддержание высокого разряжения (0,133 Па). Луч электронов, последовательно проходящий по поверхности исследуемого образца, фиксируется электростатическими линзами-магнитами. При воздействии потока электронов происходит возникновение характеристического излучения, рассеяние первичных и эмиссия вторичных электронов. Изображение поверхности минералов формируется программным обеспечением прибора на мониторе компьютера [143, 144].

Для проведения анализа проба породы карбонатного пласта приклеивается к алюминиевому столбику на угольный клей. После чего поверхность образца покрывается тонкой проводящей Ag-Pb пленкой. Затем образец помещается в микроскоп и проводится съемка поверхности при заданном увеличении.



Рис. 2.4. РЭМ JSM-6510 LA производства фирмы *Japanese Electron Optics Laboratory «JEOL»* (Япония).

Для проведения анализа образцы горной породы приклеиваются к алюминиевому столбику на угольный клей. После чего поверхность образца покрывается тонкой проводящей Ag-Pb пленкой. Затем образец помещается в микроскоп и проводится съемка поверхности при заданном увеличении.

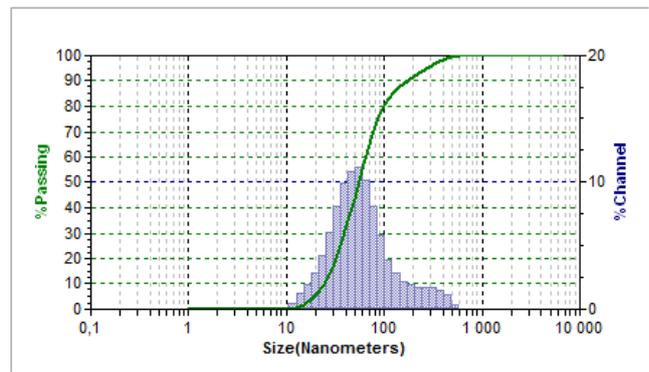
2.6. Определение размеров мицелл ПАВ в водном растворе HCl

Установление размеров мицелл ПАВ в водном растворе HCl проведено на лазерном анализаторе Zetatrac (рис. 2.5а) производства фирмы *Microtrac* (США). Прибор позволяет определять размеры частиц находящихся в жидкости в диапазоне от 0,8 нм до 6,5 мкм. Ошибка при определении не превышает 3-5 %.

Лазерный анализатор состоит из моноблока, в котором размещены измерительная кювета и оптико-аналитическая система. В комплектации прибора предусмотрено наличие выносного пробоотборного зонда. В зависимости от установки источника излучения определение размеров частиц производится либо в кювете анализатора, либо в различных емкостях при помощи выносного измерительного зонда.



а)



б)

Рис. 2.5. Лазерный анализатор Zetatrac производства фирмы *Microtrac* (США) (а) и пример представления результатов определения размеров мицелл ПАВ (б) [145].

В основе действия прибора лежит метод динамического рассеяния оптического излучения. Лазерный диод с длиной волны 780 нм является источником когерентного монохроматического излучения. Излучение, проходя через кювету с дисперсионной жидкостью, рассеивается частицами. Частота излучения изменяется в соответствии с эффектом Доплера. Кремниевый фотодиод (фотоприемник) регистрирует рассеянное и опорное излучение, после чего производится расчет автокорреляционной функции рассеянного и опорного сигналов. С помощью обратного преобразования Фурье рассчитывается значение

интенсивности рассеянного излучения, которое пропорционально различным размерам частиц.

2.7. Подготовка образцов керна карбонатного пласта к фильтрации растворов кислот

Перед проведением фильтрации растворов кислот через модель пласта с образцами горной породы осуществлены стандартные этапы отбора и подготовки керна в соответствии с условиями сопоставимости фильтрационно-емкостных и литологических характеристик на основании ГОСТ 26450.0-85 – 26450.2-85 «Породы горные. Методы определения коллекторских свойств», а также соответствующих ОСТ 39-181-85 «Нефть. Метод лабораторного определения пористости углеродосодержащих пород», МВИ 11-40-2003 «Породы горные. Методика выполнения измерений коэффициента открытой пористости и коэффициента абсолютной газовой проницаемости образцов горных пород с использованием установки AP-608 компании Coretest systems» (свид. № 038-224/Т-2003) и МВИ 11-27-2003 «Породы горные. Методика выполнения измерений коэффициента водоудерживающей способности образцов горных пород методом центрифугирования» (свид. № 018-224/Т-2003) [146,147].

2.7.1. Отбор образцов керна карбонатного пласта и экстрагирование нефти из образцов

Выбуривание образцов выполнено из полноразмерного керна в объеме от двух и более штук на один погонный метр в направлении параллельном напластованию из проницаемых разностей. Выбуренные образцы имеют правильную цилиндрическую форму с размерами высоты и диаметра $h = d = 3$ см. В соответствии с требованиями нормативных документов образцам присвоен лабораторный номер, информация об их наличии занесена в базу данных.

Перед измерением фильтрационно-емкостных свойств горной породы поровое пространство образцов керна требуется предварительно очистить от воды

и остатков углеводородных компонентов нефти (смола, парафинов, асфальтенов и т.д.). Отмыв образцов керна проведен экстрагированием в аппарате Сокслета.

Конструкция аппарата Сокслета включает в себя обратный холодильник, экстрактор, в который помещены образцы керна и плоскодонную стеклянную колбу, заполненную на $\frac{3}{4}$ объема растворителем – спиртобензольной смесью, бензолом, толуолом и четыреххлористым углеродом. Физический смысл экстракции заключается в переходе нефтяных остатков в жидкую фазу при соприкосновении с растворителем.

По мере нагревания колбы, пары растворителя поднимаются в верхнюю часть экстрактора и конденсируются в холодильнике. Углеводородные остатки, содержащиеся в образцах, растворяются при стекании конденсата в экстрактор. При избыточном накоплении конденсата в экстракторе происходит автоматическая перекачка растворителя обратно в колбу по сифонной трубке. Данный цикл повторен несколько раз в течение 8-24 часов. Экстрагирование считалось выполненным, если растворитель не окрашивал фильтровальную бумагу и оставался прозрачным после нескольких циклов отмыва углеводородных остатков. После проведения экстракции образцы керна извлечены из аппарата Сокслета и помещены в сушильный шкаф на 10-12 часов при заданной температуре $t = 105 \pm 2^\circ\text{C}$.

2.7.2. Определение пористости и проницаемости образцов керна карбонатного пласта

Под термином «проницаемость горной породы» подразумевается способность породы-коллектора пропускать газы, жидкости и газо-жидкостные смеси при наличии градиента давления. Под «пористостью горной породы» имеется в виду наличие в ней трещин, пор, каверн и других полостей, которые заполнены водой, нефтью и газом. Различают открытую и полную пористости. Открытая пористость – объем пор, которые сообщаются между собой; полная – объем всех пор в породе.

Определение проницаемости образцов керна осуществлено на пермеаметре-порозиметре AP-608 фирмы-изготовителя *Coretest Systems* (США), который позволяет проводить измерения открытой пористости ϕ и эквивалентной проницаемости K . Прибор оснащен дозирующим модулем подачи газа и кернодержателем Хасслера. В кернодержателе установлена резиновая манжета, в которой размещаются образцы керна диаметром $d = 3$ см. Резиновая манжета предназначена для обжима образца по окружности при увеличении давления, что способствует течению газа через торцевые концы керна, а не по его боковой поверхности.

Для определения проницаемостей образцов керна по газу применен метод нестационарной фильтрации. Газ с заданным объемом пропущен через керн с переменным расходом подачи. При этом зафиксирована разность давлений, которая создана газом, на торцах образца. Искомое значение проницаемости по газу ($K_{пр}$) вычислено по формуле, применимой для течения флюида в пористой среде по закону Дарси:

$$K_{пр} = \mu \frac{Q \cdot L}{\tau \cdot S} \cdot \frac{1}{\Delta P}, \quad (2.8)$$

где $K_{пр}$ – коэффициент проницаемости, м^2 ; μ – вязкость газа, $\text{Па} \cdot \text{с}$; L – размер образца, м ; Q – объем газа, закаченного в образец, м^3 ; τ – время прохождения газа объемом Q сквозь образец, с ; S – площадь поперечного сечения образца керна, м^2 ; ΔP – градиент давления на торцах керна, Па .

Для измерения пористости применен волюмометрический метод. Метод заключается в насыщении образца керна газом из калиброванного объема. Пористость рассчитана по газовому закону Менделеева – Клайперона:

$$PV = \frac{m}{\mu} \cdot R \cdot T, \quad (2.9)$$

где V – объем газа, заполняющий поры образца, м^3 ; P – давление в системе, Па ; m – масса газа, кг ; μ – молярная масса газа, г/моль ; R – универсальная газовая постоянная, $\text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$; T – абсолютная температура, К .

Коэффициент пористости зависит от формы, размера, уплотнения, степени отсортированности зерен, а также от типа цементации и химического состава цемента.

Значение коэффициента открытой пористости возможно установить, определив отношение объема пор к видимому объему зерна с известными размерами. Открытая пористость является характеристикой емкостных свойств горной породы:

$$K_{\text{п}} = \frac{V}{V_0}, \quad (2.10)$$

где $K_{\text{п}}$ – коэффициент открытой пористости, %; V_0 – геометрический объем образца, м³; V – объем, заполняющий поры образца, м³.

Для двух параллельных результатов определения открытой пористости зерна предел воспроизводимости составил ± 4 %.

2.7.3. Создание и измерение коэффициента водоудерживающей способности образцов зерна

Водоудерживающая способность – это свойство горной породы сохранять вытесняемую воду в пустотном пространстве при центрифугировании. Вытеснение воды проведено с использованием универсальной центрифуги Z300 производства фирмы *Hermle Labortechnik* (Германия). Прибор позволяет проводить исследования на зерне с размерами длины и диаметра $d = l = 3-4$ см, коэффициентов насыщенности пор водой от 5 % и диапазоном проницаемостей $K = 0,001-10$ мкм². Ротор центрифуги вращается с максимальной скоростью 13500 об/мин при времени вращения $t = 1-60$ минут.

Образцы зерна высушены и охлаждены до комнатной температуры, затем на аналитических весах определена масса образцов с точностью до $M_1 = 0,001$ г, после чего образцы помещены под вакуум в эксикатор наполненный моделью пластовой воды. В течение 6-8 часов происходило насыщение зерна пластовой водой, поскольку за счет вакуума вытесняется воздух из порового пространства образцов. Модель пластовой воды приготовлена при комнатной температуре ($t =$

20±2 °С) путем растворения NaCl в дистиллированной воде. Полностью водонасыщенные образцы взвешены (M_2) и помещены в центрифугу, в которой созданы условия для вытеснения воды из пор породы. После центрифугирования образцы снова взвешены и определены массы M_3 . Коэффициент водоудерживающей способности рассчитан в процентах по формуле:

$$K_{\text{ВС}} = \frac{M_3 - M_1}{M_2 - M_1} \cdot 100, \quad (2.11)$$

где $K_{\text{ВС}}$ – коэффициент водоудерживающей способности керна, %, M_1 – масса высушенного керна, г; M_2 – масса керна после насыщения водой, г; M_3 – масса керна после центрифуги, г.

Для двух параллельных результатов измерений коэффициента водоудерживающей способности предел воспроизводимости составил ± 6 %.

2.8. Фильтрация растворов соляной кислоты различной вязкостью через модели карбонатного пласта и определение его проницаемости по нефти

Фильтрационные исследования растворов кислот проведены на лабораторном комплексе физического моделирования термобарических условий залегания углеводородонасыщенных горных пород ACRS-831Z фирмы *Coretest Systems* (США) (рис. 2.6), согласно МВИ 11-11-2003 (свид. № 002-224/Т-2003) «Породы горные. Методика выполнения измерений коэффициентов проницаемости образцов пород для жидкостей при применении растворов химических реагентов для интенсификации добычи нефти».

Установка ACRS-831Z предназначена для оценки проницаемости модели горной породы с ухудшенными коллекторскими свойствами до и после взаимодействия с концентрированными растворами кислот в пластовых условиях. Рабочие элементы, контактирующие с агрессивными средами, изготовлены из коррозионно-устойчивых материалов. Основные технические характеристики установки представлены в таблице 2.1. (табл. 2.1).



Рис. 2.6. Лабораторный комплекс АСРС-831Z производства фирмы *Coretest Systems* (США).

Таблица 2.1

Основные технические характеристики системы АСРС-831Z

Максимальное поровое давление	$P = 30$ МПа
Максимальное давление гидрообжима	$P = 68$ МПа
Расход закачки испытуемого флюида	$Q = 0,001-50$ см ³
Максимальная рабочая температура	$t < 150$ °С
Диаметр образцов керна модели пласта	$d = 30$ или 40 мм
Смачиваемые испытуемым флюидом материалы	Peek, Teflon, Viton, Hastelloy C276,

Конструктивно установка АСРС-831Z представляет собой набор функциональных блоков, позволяющих фильтровать различные флюиды при пластовых давлениях и температурах. Основными блоками системы АСРС-831Z

являются блок кернодержателя, блок для хранения жидкостей, блок закачки флюидов, блок автоматического контроля проведения опыта.

Блок хранения жидкостей состоит из набора одно- и двухлитровых контейнеров, т.н. «аккумуляторов-накопителей», которые выполняют функцию хранения и закачки флюидов в модель пласта, находящуюся в кернодержателе. Для работы с агрессивными флюидами используют аккумуляторы-накопители с эластичными диафрагмами. Аккумуляторы-накопители оборудованы запорными вентилями, которые позволяют оперативно заполнять их необходимыми жидкостями и создавать давления до $P = 34$ МПа.

Блок кернодержателя служит для компоновки образцов керна горной породы, которые устанавливаются в резиновую манжету. В кернодержателе моделируется поровое и горное давление на образцы керна, характерное пластовым условиям. К манжете кернодержателя подведены три датчика для измерения градиента давления по длине модели пласта. Кернодержатель размещается в термостате, который обеспечивает создание и поддержание необходимой для исследования температуры с точностью до $t = \pm 1$ °С.

Блок закачки флюидов предназначен для создания потока жидкости через модель пласта с заданным расходом и давлением. С помощью данного блока контролируется изменение перепада давления на торцах модели пласта во время проведения исследования. Для закачки флюидов в керн используется автоматический безимпульсный насос модели Quizix QX-6000. Устройство насоса позволяет поддерживать давление на уровне до $P = 34$ МПа и режим постоянного расхода жидкости в интервале $Q = 0,001-50$ см³/мин. Модель пластовой нефти, используемая для насыщения керна, является смесью растворителя (бензин, керосин, петролейный эфир и др.) и дегазированной нефти. Количество растворителя подбирается экспериментально, исходя из соответствия пластовым условиям вязкости и межфазного натяжения на границе с водой.

Сбор данных и управление системой во время проведения исследования осуществляется блоком автоматического контроля проведения опыта. Данные опыта (давление, расход закачки флюида, температура и др.) отображаются на

мониторе во время проведения исследования и записываются на физическую память компьютера в формате *.xls*. Комплекс датчиков фиксирует всестороннее и поровое давление с точностью $P = \pm 0,005$ МПа.

Фильтрационные исследования растворов кислот проведены следующим образом:

- аккумуляторы-накопители заправлены испытуемыми флюидами: минерализованной водой, моделью пластовой нефти, фильтратом бурового раствора и растворами кислот;
- модель пласта, сформированная из керна карбонатного состава (различие фильтрационно-емкостных свойств образцов не превышало 10 %) загружена в резиновую манжету кернодержателя;
- система проверена на герметичность при создании внутривисочного и гидростатического давления в блоке кернодержателя;
- блок кернодержателя охлажден до $t = 12-14$ °С в термостате;
- жидкости прокачаны через модель пласта, данные эксперимента записаны в файл сбора данных на жесткий диск компьютера, осуществлен контроль над работой блоков системы;
- при прокачке нефти измерены перепады давления на торцах модели пласта до и после нагнетания растворов НСІ различной вязкости;
- давление сброшено, модель пласта выгружена из блока кернодержателя, промыты линии отбора-подачи жидкостей;
- данные опыта занесены в таблицу, построены графические зависимости.

Проницаемости модели пласта по нефти рассчитаны по уравнению линейного закона фильтрации Дарси:

$$K_{\text{ПР}} = \frac{\mu \cdot l \cdot Q}{\Delta P \cdot F}, \quad (2.12)$$

где $K_{\text{ПР}}$ – проницаемость модели пласта по нефти, м²; μ – динамическая вязкость нефти при температуре эксперимента, Па·с; l – длина модели пласта, м; Q – объемный расход нефти в единицу времени, м³/с; ΔP – перепад давления на торцах модели пласта, Па; F – площадь поперечного сечения керна, м².

С учётом остаточной водонасыщенности образцов керна более 30% погрешности определений проницаемостей моделей пласта нефти в двух параллельных опытах составили $\pm 4\%$.

2.9. Определение формы каналов фильтрации образованных кислотными растворами в модели карбонатного пласта

Структура каналов фильтрации образованных растворами кислот в модели карбонатного пласта определена при помощи лабораторного комплекса на базе рентген-микротомографа модели 1172 (рис. 2.7а) фирмы изготовителя *SkyScan* (Бельгия). Прибор оснащен 11-мегапиксельной рентгеновской камерой с полной коррекцией искажения, что способствует отображению деталей объектов вплоть до 0,7 мкм.

Рентгеновская томография представляет собой метод послойного анализа структуры исследуемых объектов в рентгеновском излучении. Сущность метода заключается в освещении исследуемого объекта микрофокусной рентгеновской трубкой, фиксация увеличенной теневой проекции которого осуществляется рентгеновской камерой (рис 2.7б). В процессе облучения объекта формируется набор виртуальных сечений, на базе тысяч проекций, зафиксированных под различными углами при движении образца.

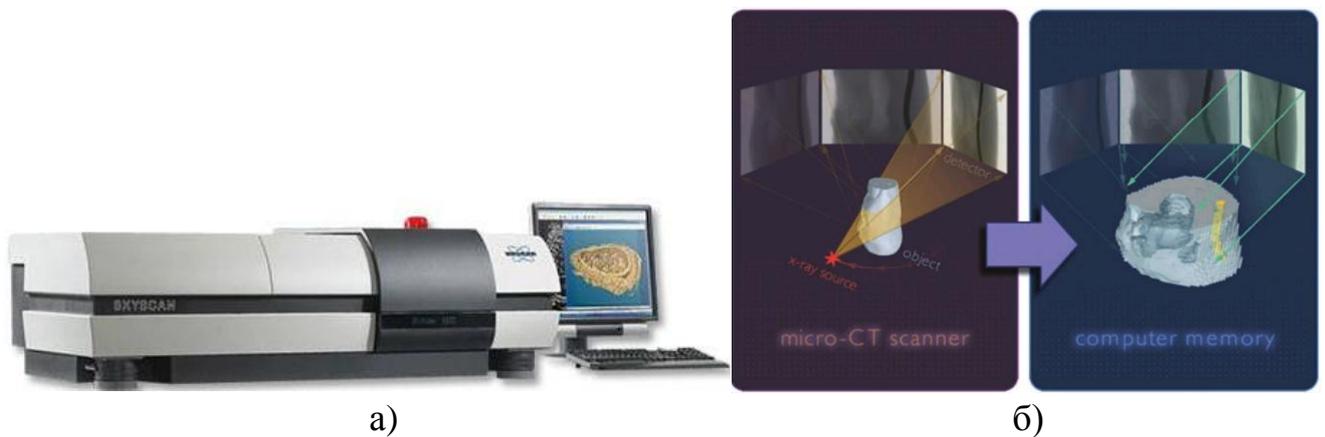


Рис. 2.7. Рентгеновский микротомограф модели 1172 фирмы *SkyScan* (Бельгия) (а) и сущность метода рентгеновской томографии (б).

2.10. Термогравиметрический и дифференциально-термический анализ карбонатных минералов

Дифференциально-термический анализ (ДТА) основан на фиксации тепловых эффектов веществ, которые наблюдаются при химических реакциях и физических превращениях, протекающих под влиянием высоких температур. Сущностью термогравиметрического метода (ТГА) анализа является исследование закономерностей изменения массы вещества при нагревании.

SetsysEvolution 1750 (TGA – DSC 1600) производства *SETARAM Instrumentation* (Франция) – лабораторный комплекс, позволяющий проводить синхронный ТГА и ДТА (рис. 2.8).



Рис. 2.8. Термический модульный анализатор Setsys Evolution 1750 (TGA – DSC 1600) производства *SETARAM Instrumentation* (Франция).

Лабораторный комплекс оснащен печью с графитовым нагревательным элементом. Исследуемый образец помещается в тигли с датчиком ДСК, в котором также находится эталонный образец. Нагревательный элемент отделен от рабочей камеры гильзой из окиси алюминия. Циркуляция инертного газа осуществляется вокруг нагревательного элемента и рабочей камеры. Газовый поток контролируется и управляется расходомером со скоростью 0,24-12 л/час. Охлаждение печи происходит за счет циркуляции воды со скоростью потока 2 л/мин. Термочувствительный элемент располагается на поверхности пробы образца. Термический анализатор калибруется с применением данных по температурам плавления реперных веществ: Cu, Ag, Al, Pb, Zn, Au, Sn. Погрешность в определении энтальпий фазовых превращений составляет 10-12 %, температур 0,3 % [148,149].

Лабораторный комплекс оснащен печью с графитовым нагревательным элементом. Исследуемый образец помещается в тигли с датчиком ДСК, в котором также находится эталонный образец. Нагревательный элемент отделен от рабочей камеры гильзой из окиси алюминия. Циркуляция инертного газа осуществляется вокруг нагревательного элемента и рабочей камеры. Газовый поток контролируется и управляется расходомером со скоростью 0,24-12 л/час. Охлаждение печи происходит за счет циркуляции воды со скоростью потока 2 л/мин. Термочувствительный элемент располагается на поверхности пробы образца. Термический анализатор калибруется с применением данных по температурам плавления реперных веществ: Cu, Ag, Al, Pb, Zn, Au, Sn. Погрешность в определении энтальпий фазовых превращений составляет 10-12 %, температур 0,3 %.

Экспериментальные исследования проведены с использованием термопары PtRh 6%-PtRh 30%. Массы образцов, помещенных в тигли объемом 100 мкл, составляли 50-100 мг. Температура теплопоглощения определена при проведении «линейной базовой линии от первой до последней точки» и зафиксирована, как точка пересечения касательной с базовой линией. Все данные обрабатываются программным обеспечением Setsoft Software 2000 [150].

2.11. Выводы по второй главе

Экспериментальные исследования выполнены на современном научно-исследовательском метрологически аттестованном или градуированном по стандартным методикам оборудовании. При обработке результатов измерений на высокотехнологичных приборах применено специализированное программное обеспечение, поставляемое с оборудованием. Выполнение измерений проведено с использованием соответствующих нормативных документов – ГОСТ, ОСТ, а также МВИ.

При проведении лабораторных экспериментов соблюдены следующие условия: опытные работы осуществлены на поверенном оборудовании; погрешность лабораторного оборудования использованного в экспериментах составила не более 4%; количество параллельных измерений в опытах не менее 2-3. Погрешность данных опытных исследований не превысила 2-6%.

Результаты опытных работ обработаны методами математической статистики. Математическая обработка данных, построение корреляционных зависимостей и определение достоверности аппроксимации осуществлена при использовании ПК.

ГЛАВА 3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЯЗКИХ РАСТВОРОВ HCl И ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С КАРБОНАТНЫМИ МИНЕРАЛАМИ

Третья глава посвящена определению физико-химических характеристик вязких растворов HCl при термобарических параметрах ($t = 12-16$ °C, $P = 10-12$ МПа) приближенных к пластовым условиям нефтяных карбонатных пластов Юго-Западной Якутии (Иреляхское, Талаканское, Средне-Ботуобинское месторождения). Рассмотрено взаимодействие вязких растворов HCl с горной породой карбонатного состава. Установлены скорости V_p , определены константы массопередачи K_M и энергии активаций реакций E_a кислотно-карбонатного взаимодействия.

Лабораторные исследования позволяют определить влияние пластовых условий на свойства растворов кислот и сделать заключение о возможности их применения для обработки ПЗП. Данные полученные в лабораторных исследованиях применяются в специализированных программах при проектировании ГТМ.

3.1. Реология вязких растворов HCl

Кислотная обработка как нагнетательных, так и добывающих скважин карбонатных пластов, как правило, проводится водными растворами соляной кислоты с концентрацией $C_{HCl} = 10-18$ мас. % и кислотными составами на их основе. Применение соляной кислоты малой концентрации требует закачки в пласт значительного количества раствора, но не приводит к повышению эффективности обработки. Применение растворов HCl высоких концентраций затруднено ввиду высокой коррозионной активности соляной кислоты [49]. Исходя из этого, для опытов выбран раствор HCl с концентрацией 12 мас. %.

В качестве загустителей увеличивающих вязкость раствора HCl (12 мас. %) выбраны биополимеры ксантан и склероглюкан, амфолитный ПАВ карбоксибетаин, синтетический полимер полиакриламид (ПАА) (табл. 3.1).

Загустители раствора HCl (12 мас. %)

№	Название	Класс	Формула
1	Ксантан	Биополимер	
2	Склероглюкан	Биополимер	
3	Карбоксибетаин	Амфолитный ПАВ	
4	ПАА	Синтетический полимер	

Биополимер ксантан $[C_{35}H_{49}O_{29}]_n$ представляет собой разветвленный анионный гетерополисахарид, синтезированный бактериями *Xanthomonas campestris* и состоит из глюкозы, маннозы, глюкуроновой и пировиноградной кислот. Склероглюкан – линейный β -1,3-глюкан, выделяемый грибом *Sclerotium glaucinum*. К каждому третьему остатку в цепи присоединена одна D-глюкопиранозильная группа. Карбоксибетаин – амфолитный ПАВ с общей формулой $[R(CH_3)_2N^+CH_2COO^-]$, где R - смесь прямоцепных алкильных остатков

$C_{10}H_{21}-C_{18}H_{37}$. Полиакриламид (ПАА) – синтетический полимер акриламида. Растворы биополимеров и ПАВ устойчивы в водах высокой минерализации, не теряют вязкость при низких и высоких температурах, а также имеют преимущества по экологическим показателям перед известными синтетическими полимерами [9, 151].

Конкретные численные значения реологических характеристик вязких растворов HCl (динамическая вязкость, показатель неньютоновского поведения жидкости n) в дистиллированной и минерализованной воде при температуре $t = 12$ °C и давлении $P = 10$ МПа в литературе не найдены.

3.1.1. Определение динамической вязкости кислотных растворов

Для определения приемлемых концентраций загустителей, повышающих вязкость соляной кислоты ($C_{HCl} = 12$ мас. %), приготовлен ряд кислотных растворов с содержанием загустителей в широком диапазоне концентраций. Получение вязких кислотных составов осуществлено добавлением в растворы HCl (12 мас. %) карбоксибетаина (1-10 мас. %), ксантана (0,05-1,5 мас. %), склероглюкана (0,1-1,5 мас. %) и ПАА (0,1-3 мас. %) (табл. 3.2). Загустители добавлены при постоянном перемешивании лабораторной мешалкой. Растворение полимеров проведено за 40 минут, карбоксибетаина за 20 минут со скоростью перемешивания растворов 300 об/мин. Реологические характеристики, полученных вязких растворов, установлены при $t = 12$ °C и давлении $P = 10$ МПа. На рис. 3.1 показаны графики зависимости динамической вязкости кислотных растворов от скоростей их сдвига.

Динамическая вязкость водного раствора соляной кислоты с концентрацией 12 мас. % составила $\eta = 1,23$ мПа·с. Добавление карбоксибетаина (1-10 мас. %) в раствор HCl привело к увеличению динамической вязкости растворов HCl (12 мас. %) + Карбоксибетаин (1-10 мас. %) до значений $\eta = 15,28-149,83$ мПа·с, при скорости сдвига $\dot{\gamma} = 25$ с⁻¹. Рост вязкости составов отражает содержание компонентов в системе (табл. 3.2). Увеличение вязкости раствора HCl связывают с наличием в карбоксибетаине цилиндрических мицелл [151]. Длинные и

малоподвижные цилиндрические мицеллы имеют неупорядоченное расположение в растворе. При малой сдвиговой нагрузке мицеллы сопротивляются изменению пространственной ориентации, что способствует повышению вязкости раствора

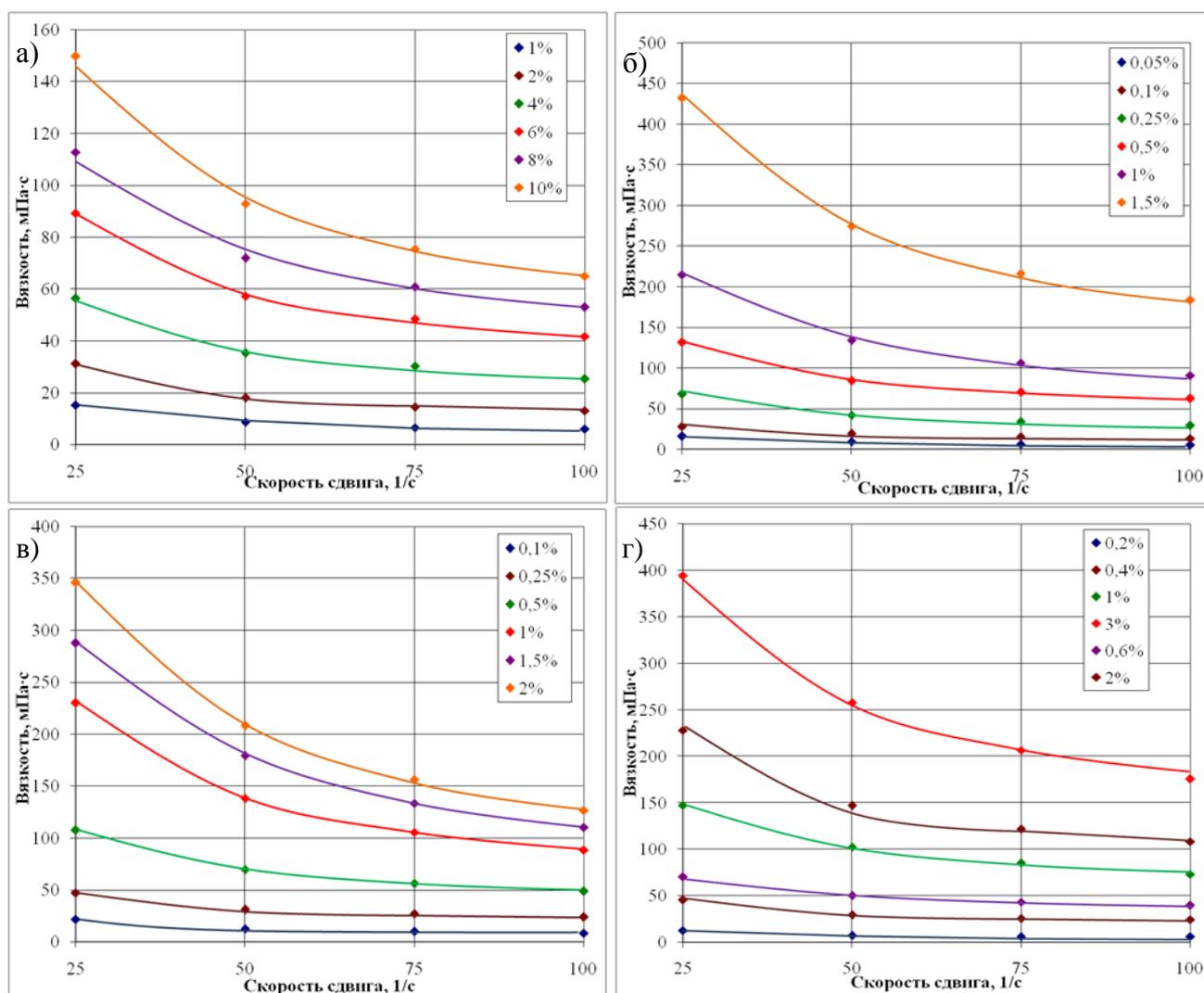


Рис. 3.1. Зависимости динамической вязкости солянокислотных растворов ($C_{\text{HCl}} = 12$ мас. %) от скоростей их сдвига при внесении: а) карбоксибетаина; б) ксантана; в) склероглюкана; г) ПАА.

Добавление карбоксибетаина (1-10 мас. %) в раствор HCl привело к увеличению динамической вязкости растворов до значений $\eta = 15,28-149,83$ мПа·с, при $\dot{\gamma} = 25$ с⁻¹. Снижение вязкости растворов при увеличении скорости сдвига связывают с выстраиванием цилиндрических мицелл карбоксибетаина вдоль направления движения приложенной нагрузки [119,126]. Расположение мицелл в растворе становится упорядоченным согласно направлению движения, вследствие чего вязкость снижается.

Добавление в раствор HCl (12 мас. %) биополимеров и ПАА привело к образованию вязких растворов при низких концентрациях загустителей.

Таблица 3.2

Динамическая вязкость растворов HCl (12 мас. %) при добавлении загустителей различной концентрации ($t = 12\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 10\text{ МПа}$)

	Состав раствора	Объем загустителя, мас. %	Скорость сдвига, c^{-1}			
			25	50	75	100
Вязкость η , мПа·с	HCl (12 мас. %) + Ксантан	0,05	16,05	9,36	6,24	5,35
		0,1	27,95	19,06	15,55	13,18
		0,25	67,70	41,97	33,77	28,95
		0,5	131,51	84,39	70,37	62,52
		1	214,80	134,23	106,43	90,79
		1,5	432,24	274,60	216,22	183,37
	HCl (12 мас. %) + Склероглюкан	0,1	21,6	12,61	9,75	8,43
		0,25	47,23	31,20	26,73	23,95
		0,5	107,51	69,63	56,13	48,60
		1	230,05	138,31	105,36	88,38
		1,5	287,79	179,34	133,29	110,17
		2	346,03	208,26	156,24	126,71
	HCl (12 мас. %) + Карбоксибетаин	1	15,28	8,73	6,55	6,00
		2	31,16	18,07	14,41	13,08
		4	56,39	35,23	30,23	25,24
		6	89,23	57,20	48,40	41,66
		8	112,78	71,83	60,69	53,00
		10	149,83	92,88	75,31	64,94
	HCl (12 мас. %) + ПАА	0,2	12,68	7,25	6,04	6,34
		0,4	45,60	29,25	25,32	24,44
		0,6	70,44	49,97	43,25	39,90
1		147,35	102,43	85,27	73,15	
2		227,82	147,07	121,79	108,35	
3		394,23	257,75	206,37	175,56	

Значения динамической вязкости растворов HCl (12 мас. %) с добавлением 0,05-1,5 мас. % ксантана составили $\eta = 16,05-432,24\text{ мПа}\cdot\text{с}$, при скорости сдвига $\dot{\gamma} = 25\text{ c}^{-1}$ (табл. 3.2). Увеличение вязкости раствора HCl при добавлении ксантана связано с появлением в растворе разветвленных макромолекул биополимера. Макромолекулы ксантана, как и цилиндрические мицеллы карбоксибетаина, имеют неупорядоченное расположение в растворе. Макромолекулы переплетаются между собой, что создает дополнительное сопротивление сдвиговой нагрузке на раствор. Увеличение скорости сдвига до $\dot{\gamma} = 50; 75; 100\text{ c}^{-1}$

привело к снижению значений вязкости кислотных растворов до $\eta = 9,36-274,60$ мПа·с, $\eta = 6,24-216,22$ мПа·с, $\eta = 5,35-183,37$ мПа·с соответственно. Увеличение скорости сдвига способствует деструкции переплетений макромолекул и их выстраиванию вдоль направления движения приложенной нагрузки, что приводит к падению вязкости растворов.

Механизм образования и значения вязкости растворов HCl (12 мас. %) + Склероглюкан (0,1-2 мас. %) и HCl (12 мас. %) + ПАА (0,2-3 мас. %) подобны растворам HCl (12 мас. %) + Ксантан (0,05-1,5 мас. %). Значения динамической вязкости растворов HCl (12 мас. %) + Склероглюкан (0,1-2 мас. %) и HCl (12 мас. %) + ПАА (0,2-3 мас. %) составили $\eta = 21,60-346,03$ мПа·с и $\eta = 12,68-394,23$ мПа·с соответственно, при скорости сдвига $\dot{\gamma} = 25$ с⁻¹. Динамическая вязкость растворов снижается при увеличении скорости сдвига. При скорости сдвига $\dot{\gamma} = 100$ с⁻¹ вязкость растворов HCl (12 мас. %) + Склероглюкан (0,1-2 мас. %) и HCl (12 мас. %) + ПАА (0,2-3 мас. %) падает до $\eta = 8,43-126,71$ мПа·с и $\eta = 6,34-175,56$ мПа·с соответственно.

3.1.2. Определение показателя неньютоновского поведения жидкости n

Свойство растворов терять вязкость при увеличении скорости сдвига характерно неньютоновским жидкостям, а именно псевдопластичным жидкостям. Мерой отклонения течения вязкого раствора от течения ньютоновской жидкости является безразмерный показатель неньютоновского поведения жидкости n [69]. В работах Рудого М. И. отмечено значительное влияние неньютоновских свойств жидкостей на выравнивание профилей приемистости и притока при обработке скважин [9,79-81].

Показатели n определены по тангенсам углов наклонов линий тренда (рис. 3.2) при логарифмировании зависимостей напряжения сдвига τ от скоростей сдвига $\dot{\gamma}$:

$$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (3.1)$$

где K – показатель консистенции жидкости, Па·с; τ – касательное напряжение сдвига, Па; $\dot{\gamma}$ – скорость сдвига с^{-1} , n – коэффициент, характеризующий отклонение течения жидкости от неньютоновского.

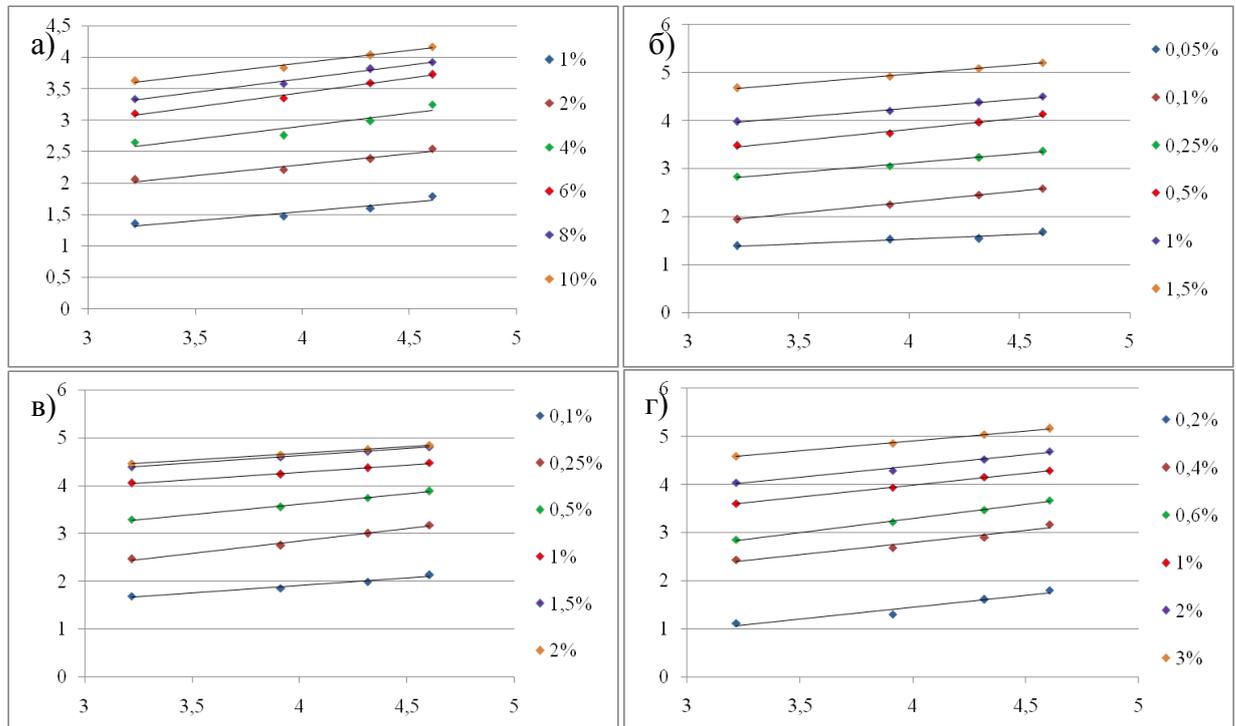


Рис. 3.2. Аппроксимация зависимости напряжения сдвига τ от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ растворов HCl (12 мас. %) с добавкой: а) карбоксибетаина; б) ксантана; в) склероглюкана; г) ПАА.

Значения показателей неньютоновского поведения жидкости для растворов HCl (12 мас. %) + Карбоксибетаин (1-10 мас. %) составили $n = 0,654-0,391$ (табл. 3.3). Чем меньше показатель n , тем большая способность к отклонению от прямолинейного движения присуща жидкости. Растворы HCl (12 мас. %) + Ксантан (0,05-1,5 мас. %) и HCl (12 мас. %) + Склероглюкан (0,1-2 мас. %) имеют наименьшие показатели n , которые составили $n = 0,687-0,380$ и $n = 0,578-0,276$ соответственно. Наибольшие показатели n отмечены для растворов HCl (12 мас. %) + ПАА (0,2 мас. %) и составили $n = 0,704-0,416$ [152].

Для всех исследуемых растворов отмечена корреляция между величинами значений показателей n и концентрациями загустителей. При низких концентрациях загустителя значение показателя n высоко, при высоких концентрациях, наоборот, снижается. Это объясняется расположением цилиндрических мицелл карбоксибетаина, макромолекул биополимеров и ПАА в

объеме раствора. При малых концентрациях длинные цилиндрические мицеллы ПАВ и макромолекулы биополимеров, ПАА практически не взаимодействуют друг с другом. При увеличении загустителей в растворе, макромолекулы и цилиндрические мицеллы переплетаются между собой, образуя молекулярные сетки и зацепления, что приводит к изменениям течения жидкости, а именно к псевдопластичности.

Таблица 3.3

Коэффициент неньютоновского течения жидкости n растворов HCl (12 мас. %) с добавкой загустителей различных концентраций ($t = 12\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 10\text{ МПа}$)

Состав раствора	Объем загустителя, мас. %	Безразмерный показатель неньютоновского поведения жидкости n
HCl (12 мас. %) + Ксантан	0,05	0,687
	0,1	0,464
	0,25	0,380
	0,5	0,378
	1	0,377
	1,5	0,380
HCl (12 мас. %) + Склероглюкан	0,1	0,578
	0,25	0,508
	0,5	0,424
	1	0,302
	1,5	0,299
HCl (12 мас. %) + Карбоксибетаин	1	0,654
	2	0,520
	4	0,479
	6	0,454
	8	0,434
	10	0,391
HCl (12 мас. %) + ПАА	0,2	0,704
	0,4	0,609
	0,6	0,588
	1	0,495
	2	0,465
	3	0,416

Для воздействия на пласти карбонатного состава применяют вязкие растворы соляной кислоты со следующими реологическими характеристиками:

динамической вязкостью $\eta = 100-120$ мПа·с и коэффициентом неньютоновского течения жидкости $n < 0,6$ [49].

По результатам определения реологических показателей составов, выбраны растворы с реологическими характеристиками, наиболее подходящими для проведения кислотной обработки карбонатных пластов (табл. 3.4).

Таблица 3.4

Растворы соляной кислоты с повышенной вязкостью ($C_{\text{HCl}} = 12$ мас. %) для воздействия на пласты карбонатного состава

Номер №	Раствор соляной кислоты ($C_{\text{HCl}} = 12$ мас. %) с добавлением	Показатель n	Динамическая вязкость раствора, мПа·с (при $\dot{\gamma} = 25; 50; 75; 100 \text{ c}^{-1}$)
1	0,5 мас. % ксантана	0,378	131,51; 84,39; 70,37; 62,52
2	0,5 мас. % склероглюкана	0,424	107,51; 69,63; 56,13; 48,60
3	6,5 мас. % карбоксибетаина	0,449	99,05; 62,13; 51,42; 46,37
4	0,8 мас. % ПАА	0,547	112,89; 79,2; 67,46; 58,53

3.1.3. Влияние высокой минерализации пластовой воды на структурно-механические свойства вязких растворов HCl (12 мас. %)

Эксплуатация и ремонт скважин месторождений Восточной Сибири осложнены высокой минерализацией пластовой воды. Для установления влияния минерализации пластовой воды на реологические характеристики вязких растворов HCl (12 мас. %) в лабораторных условиях смоделированы условия залегания пласта с $t_{\text{пл}} = 12-14$ °С, $P_{\text{пл}} = 10$ МПа, $C_{\text{NaCl}} = 150$ г/л.

Увеличение минерализации раствора до $C_{\text{NaCl}} = 150$ г/л не привело к ухудшению структурно-механических свойств растворов № 1, № 2, № 3 (табл. 3.5). Значения динамической вязкости растворов изменились незначительно.

Ухудшение структурно-механических свойств наблюдалось для вязкого раствора № 4 (табл. 3.5). Динамическая вязкость раствора № 4 в отсутствие минерализации составила $\eta = 112,89-58,53$ мПа·с, при скорости сдвига $\dot{\gamma} = 25-100 \text{ c}^{-1}$. Увеличение минерализации раствора до $C_{\text{NaCl}} = 150$ г/л привело к снижению вязкости до $\eta = 23,85-13$ мПа·с, при скорости сдвига $\dot{\gamma} = 25-100 \text{ c}^{-1}$. ПАА не полностью гидролизует при повышенной минерализации раствора. Это объясняется сорбцией анионов NaCl на активных полярных группах полимера.

Функциональные группы становятся химически инертны, что препятствует образованию поперечных связей, отвечающих за вязкость полимера (эффект высаливания) [94].

Таблица 3.5

Вязкость кислотных растворов при высокой минерализации
воды ($t = 12\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 10\text{ МПа}$, $C_{\text{NaCl}} = 150\text{ г/л}$)

Номер №	Раствор соляной кислоты ($C_{\text{HCl}} = 12\text{ мас. \%}$) с добавлением	η , мПа·с (при $\dot{\gamma} = 25\text{-}100\text{ с}^{-1}$), $C_{\text{NaCl}} = 0\text{ г/л}$	η , мПа·с (при $\dot{\gamma} = 25\text{-}100\text{ с}^{-1}$), $C_{\text{NaCl}} = 150\text{ г/л}$
1	0,5 мас. % ксантана	131,51; 84,39; 70,37; 62,52	127,86; 79,12; 67,3; 59,27
2	0,5 мас. % склероглюкана	107,51; 69,63; 56,13; 48,60	112,79; 72,38; 59,15; 51,84
3	6,5 мас. % карбоксибетаина	99,05; 62,13; 51,42; 46,37	102,14; 64,22; 53,1; 47,95
4	0,8 мас. % ПАА	112,89; 79,2; 67,46; 58,53	23,85; 16,92; 14,35; 13,00

3.1.4. Устойчивость вязких растворов HCl во времени

Оценка влияния стабильности структурно-механических свойств кислотных растворов во времени проведена в течение 24 часов для кислотных растворов № 1, № 2, № 3 (рис. 3.3) при постоянной скорости сдвига $\dot{\gamma} = 100\text{ с}^{-1}$, $t = 12\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 10\text{ МПа}$, $C_{\text{NaCl}} = 150\text{ г/л}$.

Начальная динамическая вязкость раствора № 3 составила $\eta = 47,34\text{ мПа}\cdot\text{с}$. Раствор сохранял начальную вязкость в течение 6 часов, после чего структурно-механические свойства раствора ухудшались (рис. 3.3). Конечная вязкость снижена на 16 % от начальной вязкости, до $\eta = 39,58\text{ мПа}\cdot\text{с}$.

Изменение вязкости растворов № 1 и № 2 во времени подобно. Начальная вязкость раствора № 1 составила $\eta = 59,9\text{ мПа}\cdot\text{с}$, раствора № 2 $\eta = 50,86\text{ мПа}\cdot\text{с}$. Раствор № 1 сохранял начальную вязкость в течение 4 часов, раствор № 2 в течение 6 часов. В течение 24 часов структурно-механические свойства растворов № 1 и № 2 ухудшались, что связано с гидролитической деструкцией биополимеров. Вязкость раствора № 1 по истечении 24 часов составила $\eta = 30,14\text{ мПа}\cdot\text{с}$, раствора № 2 $\eta = 33,52\text{ мПа}\cdot\text{с}$. Динамические вязкости растворов № 1 и № 2 снижены от начальных показателей на 49,9 % и 34,7 % соответственно.

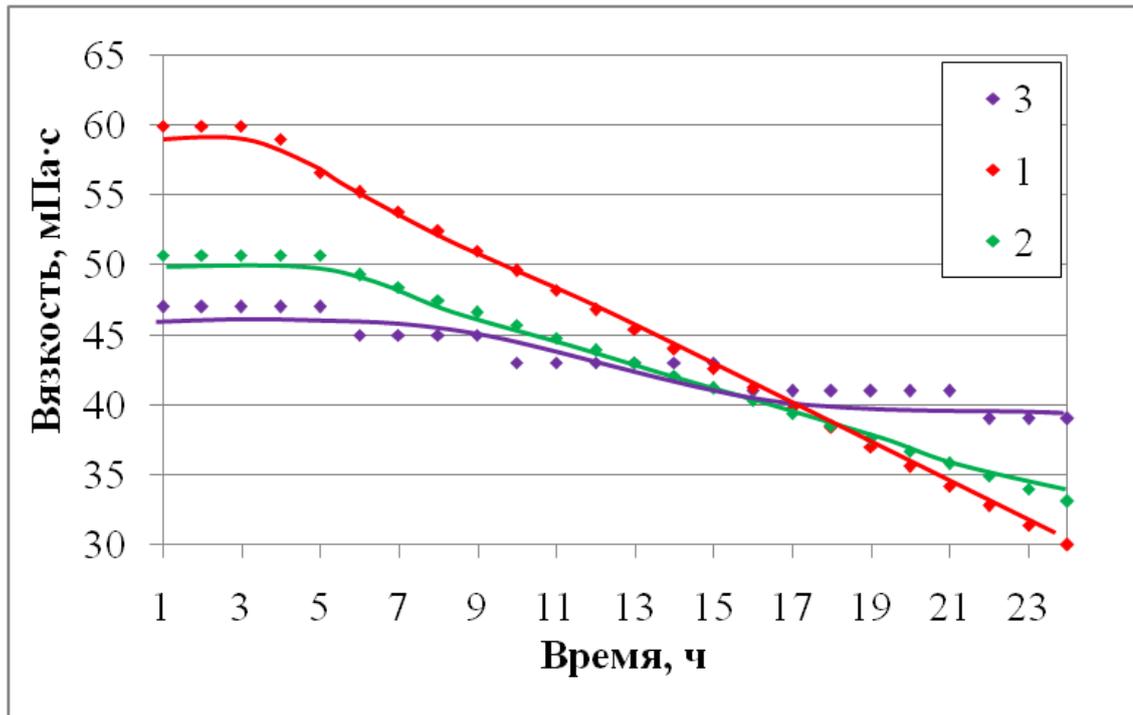


Рис. 3.3. Изменение вязкости во времени при $t = 12\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 10\text{ МПа}$, $C_{\text{NaCl}} = 150\text{ г/л}$ раствора HCl (12 мас. %) с добавкой: 1) 0,5 мас. % ксантана; 2) 0,5 мас. % склероглюкана; 3) 6,5 мас. % карбоксибетаина.

3.2. Межфазное натяжение на границе нефть-кислотный раствор

Важнейшей характеристикой кислотных растворов, применяемых при обработках карбонатных пластов является межфазное натяжение на границе нефть-кислотный раствор. Снижение межфазного натяжения кислотных растворов приводит к увеличению глубины проникновения кислоты в пласт и изменению скорости реакции кислоты с карбонатными минералами [136].

Тензиометрические исследования проведены при различной минерализации растворов № 1, № 2, № 3, № 4 (табл. 3.6). В качестве образца сравнения выбран стандартный кислотный состав для проведения кислотных обработок СКО + ПАВ ($C_{\text{HCl}} = 12\text{ мас. \%}$, $C_{\text{ПАВ}} = 3\text{ мас. \%}$) (№ 5 в табл. 3.6). В качестве ПАВ используется неионогенный ПАВ Неонол РХП-20. Межфазная тензиометрия кислотных растворов проведена в условиях, моделирующих пластовые: $t = 12\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 10\text{ МПа}$. Модель пластовой нефти имела вязкость $\eta = 2,89\text{ мПа}\cdot\text{с}$ и плотность $\rho = 0,774\text{ г/см}^3$.

Значение межфазного натяжения на границе нефть – раствор HCl (12 мас. %) составило $\sigma = 35,9\text{ мН/м}$. Добавление загустителей в водные растворы соляной

кислоты ($C_{\text{HCl}} = 12$ мас. %) понизило их межфазное натяжение на границах с нефтью в 2,7-128,2 раз. Влияние различных концентраций хлорида натрия ($C_{\text{NaCl}} = 0-150$ г/л) на значения межфазного натяжения на границах нефть – растворы соляной кислоты с повышенной вязкостью показано на рис. 3.4.

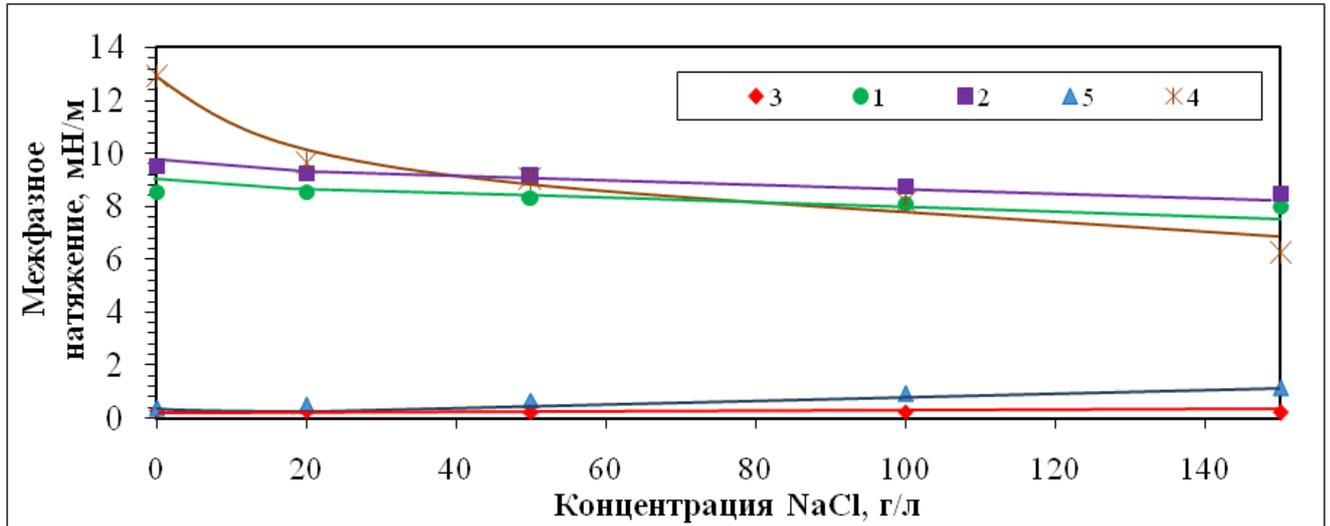


Рис. 3.4. Межфазное натяжение растворов соляной кислоты различной вязкости на границе с нефтью при различной концентрации хлорида натрия.

Примечание: раствор соляной кислоты ($C_{\text{HCl}} = 12$ мас. %) с добавкой: 1 – 0,5 мас. % ксантана; 2 – 0,5 мас. % склероглюкана; 3 – 6,5 мас. % карбоксибетаина; 4 – 0,8 мас. % ПАА; 5 – 3 мас. % Неонола РХП-20.

Максимальное снижение межфазного натяжения, которое составило $\sigma = 0,28-0,21$ мН/м (табл. 3.6) наблюдалось на границе кислотного раствора № 3 с нефтью. Это объясняется адсорбцией молекул амфолитного ПАВ на границе раздела нефтяной и водной фаз. Столь значительное снижение межфазного натяжения σ определяет высокую способность раствора проникать в нефтенасыщенный пласт. Увеличение значений межфазного натяжения с $\sigma = 0,38$ мН/м до $\sigma = 1,14$ мН/м наблюдалось в системе нефть – кислотный раствор № 5. Также отмечено образование белого осадка при увеличении минерализации воды, что объясняется «высаливанием» ПАВ [119].

Вязкие кислотные растворы, содержащие ПАА и биополимеры, обладают меньшей поверхностной активностью в сравнении с кислотными растворами, содержащими ПАВ. Для кислотных растворов № 1 и № 2 (табл. 3.6) значения межфазного натяжения при минерализации воды $C_{\text{NaCl}} = 150$ г/л составили $\sigma =$

8,01 мН/м и $\sigma = 8,56$ мН/м соответственно. Для вязкого кислотного раствора № 4 (табл. 3.6) отмечено снижение межфазного натяжения на границе с нефтью по мере увеличения минерализации воды. Начальное межфазное натяжение на границе нефть – кислотный раствор № 4 составило $\sigma = 12,88$ мН/м. Увеличение минерализации воды до $C_{\text{NaCl}} = 150$ г/л привело к снижению межфазного натяжения в системе нефть – кислотный раствор № 4 до $\sigma = 6,25$ мН/м. Снижение межфазного натяжения объясняется увеличением поверхностной активности при появлении в растворе негидролизованых полимерных остатков.

Таблица 3.6

Значения межфазного натяжения на границах нефть-кислотные растворы в растворах различной минерализации

	№	Раствор соляной кислоты ($C_{\text{HCl}} = 12$ мас. %) с добавлением	Содержание хлорида натрия в растворе, г/л				
			0	20	50	100	150
Межфазное натяжение σ , мН/м	1	0,5 мас. % ксантана	8,55	8,53	8,34	8,12	8,01
	2	0,5 мас. % склероглюкана	9,53	9,27	9,12	8,76	8,56
	3	6,5 мас. % карбоксибетаина	0,28	0,27	0,25	0,23	0,21
	4	0,8 мас. % ПАА	12,88	9,61	8,97	8,13	6,25
	5	3 мас. % ПАВ Неонол РХП-20	0,38	0,49	0,66	0,92	1,14

3.3. Взаимодействие вязких растворов HCl с карбонатными минералами

Увеличение вязкости раствора HCl при добавлении загустителей оказывает значительное влияние на скорость кислотно-карбонатного взаимодействия [75-84]. Большое количество, как лабораторных, так и промышленных исследований посвящены изучению протекания реакции между растворами соляной кислоты с повышенной вязкостью и минералами карбонатных пластов – доломитом $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ и кальцитом CaCO_3 [94-98, 102-114]. Однако в литературе не найдено данных о взаимодействии вязких растворов HCl с минералами карбонатных пластов при низкой температуре и высокой минерализации растворов.

3.3.1. Взаимодействие кислотных растворов с горной породой в дистиллированной воде

Установление закономерностей взаимодействия горной породы карбонатного состава проведено с вязкими растворами № 1, № 2, № 3, № 4, невязкими растворами СКО + ПАВ № 5 и х. ч. 12 мас. % HCl № 6 (табл. 3.7).

Взаимодействие соляной кислоты с горной породой, содержащей кальцит и доломит протекает в соответствии с уравнениями реакций:



Для опытов выбраны низкопроницаемые образцы (газопроницаемость по гелию $K < 2 \cdot 10^{-3}$ мкм²) керна одного из карбонатных месторождений Восточной Сибири. Растворение образцов в растворах кислот проведено в квазистатическом режиме: при $t = 12$ °С, $P = 0,101$ МПа. Реакционная смесь подвергалась конвекции глобулами углекислого газа. Убыли масс горной породы зафиксированы в виде кинетических кривых (рис. 3.5а)

Расчет скорости реакции взаимодействия кислотных растворов с образцами горной породы проведен по уравнению (рис. 3.5б):

$$Vp_i = \frac{m_i \cdot 10^4}{S_{обр.} \cdot t_i}, \quad (3.4)$$

где Vp_i – скорость реакции, г/м²·ч; m_i – масса выделяющегося CO₂,г; $S_{обр.}$ – площадь образца, см²; t_i – время, ч.

$$S_{обр} = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot (h + r), \quad (3.5)$$

где h – высота цилиндра = 1 см; r – радиус основания цилиндра = 1,5 см.

Раствор HCl (12 мас. %, х. ч.) интенсивно вступает во взаимодействие с образцом горной породы карбонатного состава. Скорость реакции после 5 минут взаимодействия составила $V_p = 23612$ г/м²·ч (табл. 3.7). По мере истощения раствора HCl образцом горной породы, скорость взаимодействия снижается до $V_p = 2396$ г/м²·ч и после 160 минут реакции практически не изменяется. Кинетика взаимодействия раствора № 5 и вязких кислотных растворов № 1, № 2, № 3, № 4 (табл. 3.7) с образцами горной породы подобна кинетике взаимодействия раствора

НСI карбонатным образцом. Однако скорости реакции значительно замедлены (табл. 3.7).

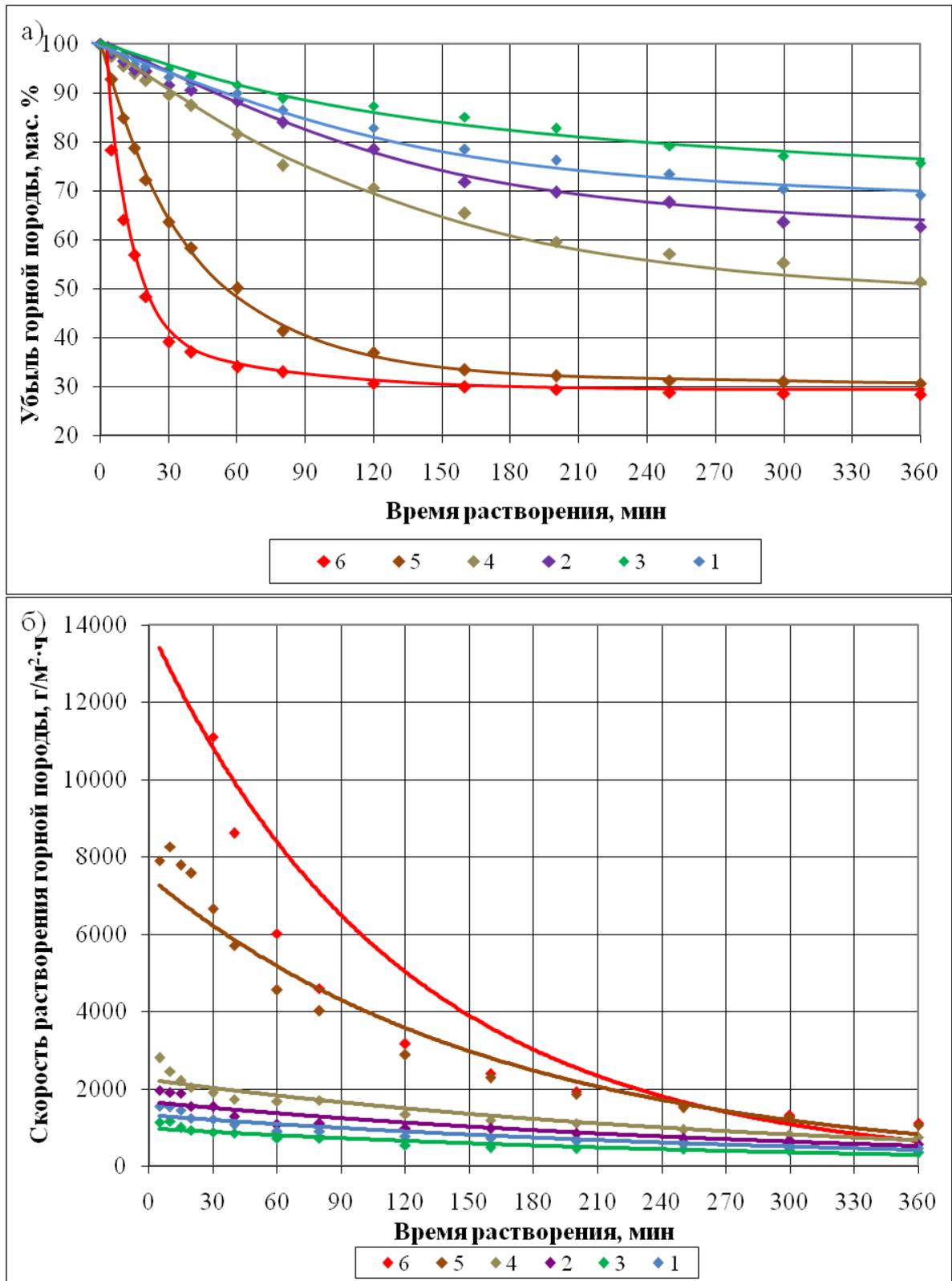


Рис. 3.5. Кинетика (а) и скорость (б) взаимодействия карбонатной горной породы с х. ч. раствором соляной кислоты ($C_{\text{НСI}} = 12$ мас. %) (6) и раствором НСI с добавлением: 1) 0,5 мас. % ксантана; 2) 0,5 мас. % склероглюкана; 3) 6,5 мас. % карбоксибетаина; 4) 0,8 мас. % ПАА; 5) 3 мас. % Неонола РХП-20.

Скорости реакций взаимодействия растворов HCl различной вязкости с карбонатной породой

№	Состав кислотного раствора	Время, мин	Скорость реакции V_p , г/м ² ·ч	Отношение V_{HCl}/V_i
1	HCl (12 мас. %) + Ксантан (0,5 мас. %)	5	1547	15,26
		10	1533	12,82
		15	1439	10,93
		20	1234	11,45
		30	1202	9,243
		40	1063	8,103
		60	888	6,771
		80	905	5,064
		120	762	4,147
		160	719	3,33
		200	636	3,035
		250	568	2,742
		300	527	2,469
		360	457	2,377
2	HCl (12 мас. %) + Склероглюкан (0,5 мас. %)	5	1961	12,04
		10	1903	10,33
		15	1884	8,343
		20	1543	9,156
		30	1528	7,265
		40	1276	6,748
		60	1062	5,665
		80	1096	4,184
		120	983	3,216
		160	962	2,49
		200	829	2,327
		250	708	2,2
		300	664	1,962
		360	568	1,916
3	HCl (12 мас. %) + Карбоксибетаин (6,5 мас. %)	5	1132	20,85
		10	1162	16,91
		15	993	15,83
		20	924	15,29
		30	874	12,7
		40	849	10,14
		60	715	8,413
		80	637	6,411
		120	541	5,838
		160	476	5,026
		200	442	4,36
		250	428	3,641
		300	391	3,329
		360	347	3,13

4	HCl (12 мас. %) + ПАА (0,8 мас. %)	5	2799	8,434
		10	2449	8,025
		15	2205	7,129
		20	2036	6,939
		30	1898	5,851
		40	1717	5,014
		60	1670	3,603
		80	1694	2,707
		120	1341	2,357
		160	1183	2,026
		200	1105	1,746
		250	936	1,664
		300	817	1,594
		360	737	1,475
5	СКО +ПАВ (HCl – 12 мас. %; Неонол РХП-20 – 3 мас. %)	5	7905	2,987
		10	8259	2,38
		15	7787	2,019
		20	7581	1,864
		30	6646	1,671
		40	5700	1,511
		60	4552	1,322
		80	4011	1,143
		120	2878	1,098
		160	2278	1,052
		200	1856	1,039
		250	1505	1,035
		300	1259	1,035
		360	1054	1,032
6	HCl (12 мас. %), х. ч.	5	23612	1
		10	19659	1
		15	15723	1
		20	14129	1
		30	11106	1
		40	8612	1
		60	6018	1
		80	4586	1
		120	3161	1
		160	2396	1
		200	1930	1
		250	1558	1
		300	1303	1
		360	1088	1

В раствор HCl и вязкие кислотные растворы внесены эквивалентные количества соляной кислоты, что определяет приблизительное равенство площадей под зависимостями скорости реакции от времени. В водном растворе HCl (12 мас. %) в течение 2 часов происходит выработка более 90% исходного

количества соляной кислоты. В вязких кислотных растворах такое же количество кислоты вырабатывается более чем за 6 часов (рис. 3.5а).

Наибольшее замедление скорости реакции отмечено для вязкого кислотного раствора № 5. На первых этапах взаимодействия (до 30 минут) скорость реакции раствора № 5 с горной породой снижена более чем в 12 раз относительно скорости растворения горной породы раствором HCl (12 мас. %). Это объясняется осложнением подвода ионов H^+ к поверхности горной породы ввиду высокой вязкости раствора, а также замедлением отвода продуктов реакции с межфазной поверхности.

Вязкие кислотные растворы № 1 и № 2 на первых этапах взаимодействовали с образцами горной породы со скоростью не превышающей $V_p = 1202 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$ и $V_p = 1528 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$ соответственно (табл. 3.7). Скорости реакций относительно взаимодействия х. ч. раствора HCl с карбонатной породой замедлены более чем в 8 и 7 раз соответственно. Скорость растворения горной породы вязким раствором № 4 на начальном этапе не превышала $V_p = 1898 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$, после 360 минут реакции скорость растворения составила $V_p = 737 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$. При взаимодействии кислотного раствора № 5 с образцом горной породы отмечено наименьшее замедление скорости реакции (не более чем в 2,9 раз) относительно скорости растворения образца х. ч. раствором HCl (12 мас. %).

3.3.2. Фазовый и химический состав карбонатных минералов

Для вычисления кинетических характеристик (константа скорости реакции k , энергия активации E_a) реакций взаимодействия горной породы с растворами соляной кислоты различной вязкости, а также оценки влияния минерализации воды на реакционную способность кислотных растворов выбраны минералы, слагающие карбонатные пласты. Установление фазового и химического состава карбонатных минералов осуществлено при помощи рентгенофазового (РФА) и энергодисперсионного анализов.

Результаты РФА карбонатных минералов представлены на рентгенограммах (рис. 3.6). Идентификация рефлексов на дифрактограммах проведена с

использованием базы данных PDF-2. Параметры элементарных ячеек фаз определены из рефлексов в области углов $2\theta = 2-62^\circ (\pm 0,02^\circ)$, погрешность не превышала $\pm 0,0002$ нм.

По результатам РФА установлено, что исследуемые образцы содержат более 95 % кальцита и доломита. На рентгенограммах отсутствуют рефлексы при углах $2\theta = 2-20^\circ$, из чего сделан вывод об отсутствии глинистых минералов.

Кальцит и доломит являются фазооднородными, кристаллизуются в гексагональной сингонии. Параметры элементарной ячейки кальцита CaCO_3 составили $a = 4,9887 \text{ \AA}$, $c = 17,0563 \text{ \AA}$, доломита $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ $a = 4,8087 \text{ \AA}$, $c = 16,0151 \text{ \AA}$.

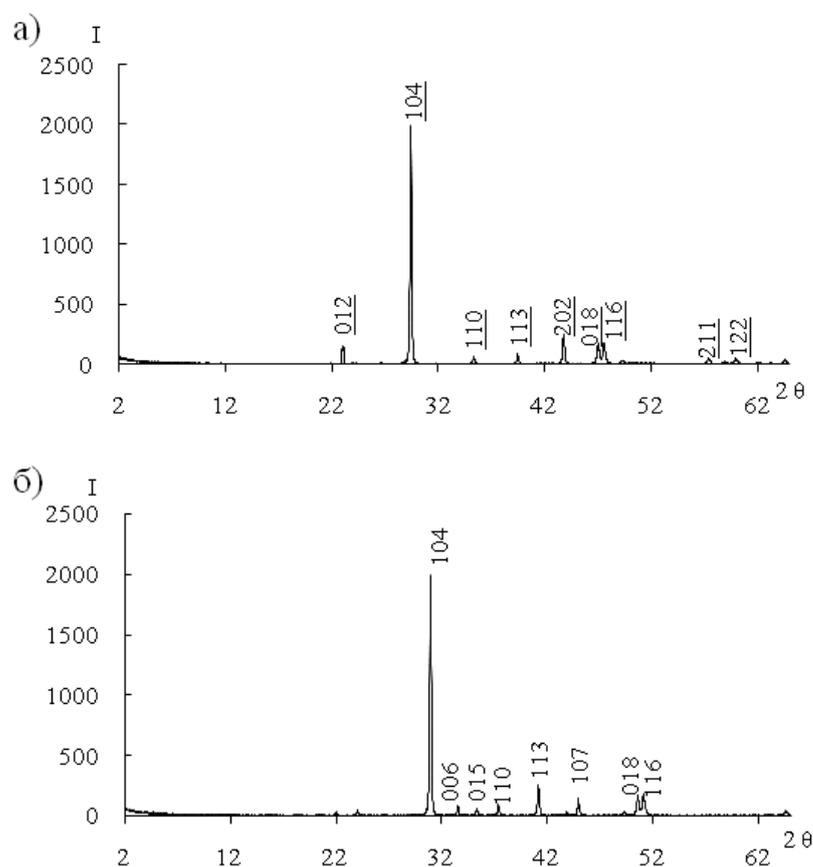
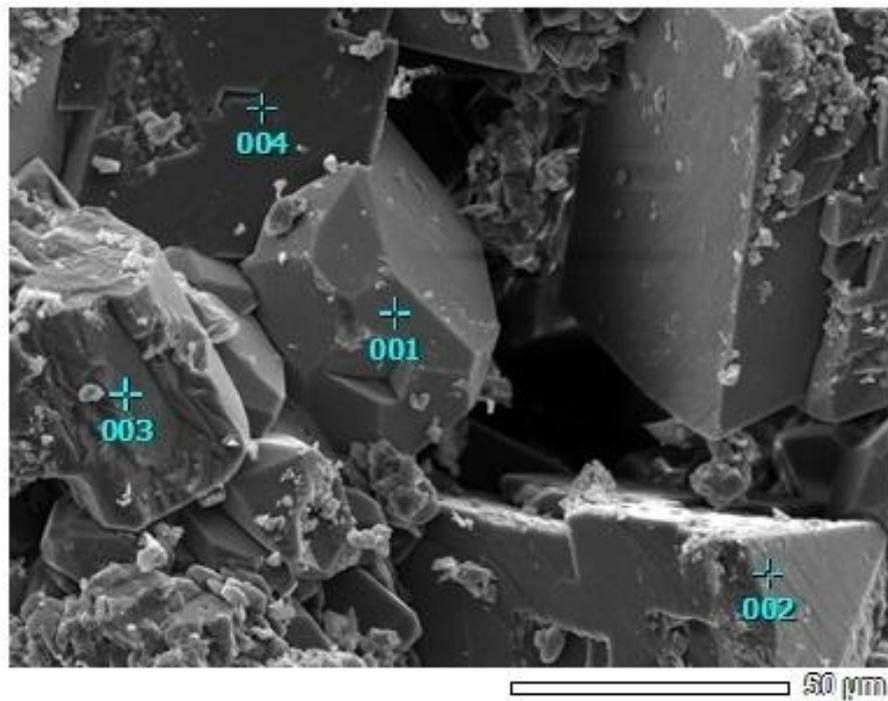


Рис. 3.6. Дифрактограммы кальцита (а) и доломита (б).

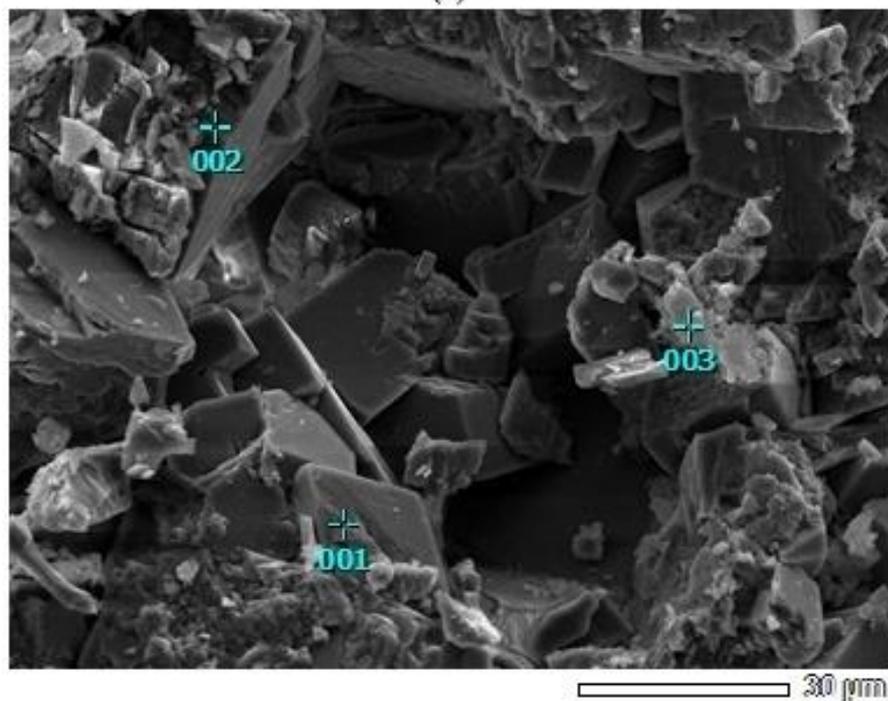
Данные энергодисперсионного анализа полностью согласуются с результатами РФА. На рис. 3.7 представлены фотографии сколов образцов карбонатных минералов, на которых хорошо видны доломит и кальцит, что

подтвердилось энергодисперсионным рентгеновским спектром (рис. 3.7, табл. 3.8).

По данным энергетического дисперсионного анализа соотношение катионов Ca/Mg в доломите в среднем составляет 1,4, что позволяет отнести исследуемые образцы к магнезиальным доломитам по классификации Чилингара [153] и составить усредненную химическую формулу доломита – $\text{Ca}_{1,16}\text{Mg}_{0,84}(\text{CO}_3)_2$.



(a)



(б)

Рис. 3.7. Микрофотографии сколов образцов кальцита (а) и доломита (б).

Результаты рентгеноспектрального анализа распределения элементов в карбонатных минералах

Минерал/элемент		С	О	Mg	Ca	Ca/Mg
Кальцит	001	19,96	44,92	–	35,11	–
	002	23,92	44,52	–	31,56	–
	003	18,79	45,79	–	35,42	–
	004	18,61	42,74	–	38,02	–
Доломит	001	19,23	46,03	14,73	20,00	1,36
	002	18,86	46,83	14,36	19,95	1,39
	003	17,54	46,34	14,23	21,90	1,53

3.3.3. Влияние высокой минерализации растворов кислот на их реакционную способность с карбонатными минералами

При исследовании реологии растворов соляной кислоты с повышенной вязкостью установлено влияние высокой минерализации воды ($C_{\text{NaCl}} = 150$ г/л) на растворы с содержанием ПАА 0,2-3 мас. %. Для установления влияния NaCl на кинетику и скорость взаимодействия кислотного раствора HCl (12 мас. %) + ПАА (0,8 мас. %) (4) с карбонатами выбран низкопроницаемый образец доломита $\text{Ca}_{1,16}\text{Mg}_{0,84}(\text{CO}_3)_2$. В качестве растворов сравнения выбрана х. ч. 12 мас. % соляная кислота № 6 и раствор соляной кислоты ($C_{\text{HCl}} = 12$ мас. %) с добавлением 0,5 мас. % биополимера ксантан № 1. Опыты по растворению карбонатных образцов проведены при $t = 12$ °С, $P = 0,101$ МПа, доломит $\text{Ca}_{1,16}\text{Mg}_{0,84}(\text{CO}_3)_2$ в избытке. Скорости реакций рассчитаны по уравнению (3.4).

На рис. 3.8а и 3.8б представлены кинетика и скорость растворения карбонатного минерала растворами кислот в пресных и минерализованных растворах ($C_{\text{NaCl}} = 150$ г/л) соответственно. На I-ой стадии взаимодействия (рис. 3.8б) наблюдалось возрастание скорости реакции водного раствора HCl (12 мас. %, х. ч.) с карбонатной породой с $V_p = 2396$ г/м²·ч до $V_p = 4073$ г/м²·ч. Возрастание скорости реакции объясняется индукционным периодом накопления объема глобулы CO₂ для ее отрыва, увеличением удельной поверхности доломита $\text{Ca}_{1,16}\text{Mg}_{0,84}(\text{CO}_3)_2$ и конвективным перемешиванием раствора кислоты,

движущимися глобулами CO_2 . На II-ой стадии проявляется убыль концентрации кислоты, вследствие чего реакция замедляется.

Средняя скорость реакции раствора HCl (12 мас. %, х. ч.) с доломитом $\text{Ca}_{1,16}\text{Mg}_{0,84}(\text{CO}_3)_2$ на I-ом этапе взаимодействия составила $V_p = 3544 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$ (табл. 3.9). После 8 минут взаимодействия реакция замедляется, средняя скорость составила $V_p = 2676 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$. Увеличение вязкости раствора HCl синтетическим полимером ПАА (0,8 мас. %) и биополимером ксантан (0,5 мас. %) замедляет скорость кислотно-карбонатного взаимодействия в 7,5 и 8,2 раз на I-ой стадии и в 5,5 и 6,4 раз на II-ой стадии соответственно. Однако характер течения реакций вязких кислотных растворов с доломитом подобен кинетике взаимодействия HCl с карбонатом.

Увеличение минерализации воды ($C_{\text{NaCl}} = 150 \text{ г/л}$) не привело к изменению кинетики кислотно-карбонатного взаимодействия (рис. 3.8а), а лишь изменило его скорость. Значительное влияние минерализация оказывает на скорость реакции раствора HCl (12 мас. %) + ПАА (0,8 мас. %) (табл. 3.9) с доломитом $\text{Ca}_{1,16}\text{Mg}_{0,84}(\text{CO}_3)_2$.

Таблица 3.9

Средние скорости реакций доломита $\text{Ca}_{1,16}\text{Mg}_{0,84}(\text{CO}_3)_2$ с кислотными растворами в дистиллированной и минерализованной водах ($C_{\text{NaCl}} = 150 \text{ г/л}$)

№	Состав кислотного раствора (мас. %)	$V_{\text{сред}}$ на I-ом участке, $\text{г/м}^2 \cdot \text{ч}$				$V_{\text{сред}}$ на II-ом участке, $\text{г/м}^2 \cdot \text{ч}$			
		0 г/л NaCl	$\frac{V_{\text{HCl}}}{V_n}$	150 г/л NaCl	$\frac{V_{\text{HCl}}}{V_n}$	0 г/л NaCl	$\frac{V_{\text{HCl}}}{V_n}$	150 г/л NaCl	$\frac{V_{\text{HCl}}}{V_n}$
6	HCl (х. ч.) 12 %	3544	1	3478	1	2676	1	2649	1
4	HCl (12 %) + ПАА (0,8 %)	474	7,5	816	4,3	483	5,5	877	3
1	HCl (12 %) + Ксантан (0,5 %)	433	8,2	486	7,1	419	6,4	495	5,3

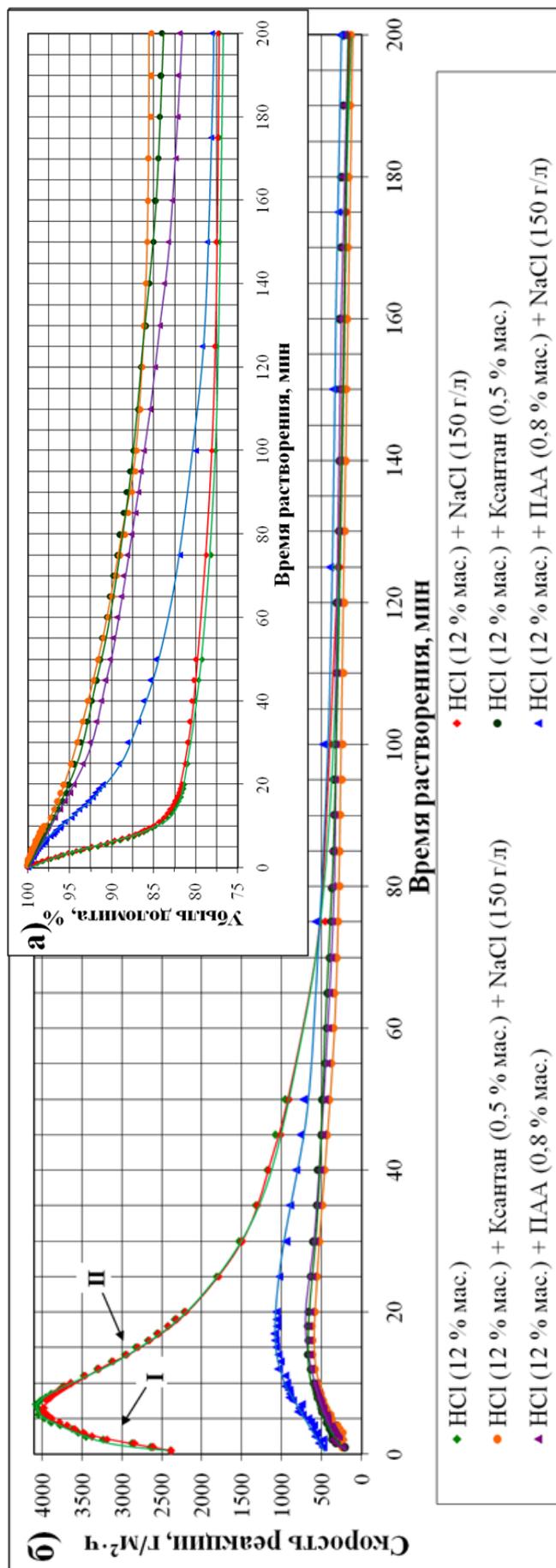


Рис. 3.8. Кинетика (а) и скорость (б) взаимодействия кислотных растворов с доломитом $\text{Ca}_{1,16}\text{Mg}_{0,84}(\text{CO}_3)_2$ [154].

Снижение вязкости раствора № 4 привело к увеличению скорости реакции до $V_p = 816 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$ на I-ом участке реакции и до $V_p = 877 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$ на II-ом, в то время как в дистиллированной воде скорость реакции не превышала $V_p = 500 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$. Также отмечено увеличение негидролизированных полимерных остатков в растворе, что является негативным фактором. В пластовых условиях это может стать причиной кольматации порового пространства коллектора, поэтому кинетические характеристики реакции раствора № 4 с кальцитом и доломитом устанавливать нецелесообразно. Скорость реакции вязкого раствора № 1 с доломитом $\text{Ca}_{1,16}\text{Mg}_{0,84}(\text{CO}_3)_2$ в минерализованной воде изменилась незначительно (табл. 3.8).

3.3.4. Подбор уравнения для описания реакций взаимодействия кислотных растворов с карбонатными минералами

Фундаментальные характеристики реакций взаимодействия (константа скорости реакции k , энергия активация E_a) растворов HCl с карбонатными минералами используются при проектировании кислотных обработок и кислотных гидроразрывов карбонатных пластов, а также при моделировании формы каналов фильтрации, образующихся при растворении породы кислотой. Как правило, в реальных условиях воздействия кислотными растворами на карбонатные пласты, реакция кислотно-карбонатного взаимодействия протекает в диффузионном и диффузионно-конвективном режиме [155]. Роль константы скорости реакции k , в химических реакциях лимитирующихся диффузией, выполняет коэффициент массопередачи K_M . Физический смысл коэффициента массопередачи K_M заключается в скорости диффузии жидкой фазы к поверхности твердого вещества [156]:

$$K_M = \frac{D}{\delta}, \quad (3.6)$$

где D – коэффициент диффузии реагента, $\text{см}^2/\text{с}$; δ – толщина диффузионного слоя, см.

Коэффициент массопередачи K_M возможно определить, используя следующие уравнения:

$$\frac{\Delta m}{S\tau} = K_M(C_0 - C), \quad (3.7)$$

$$\frac{V}{S\tau} = K_M \frac{1}{\ln \frac{C_0}{C}}, \quad (3.8)$$

где Δm – изменение массы образца карбонатной породы, г; S – площадь образца карбонатной породы, см^2 ; τ – время реакции, сек; K_M – коэффициент массопередачи, $\text{см}/\text{сек}$; C_0 – начальная концентрация кислоты, $\text{моль}/\text{дм}^3$; C – концентрация кислоты в момент времени τ , $\text{моль}/\text{дм}^3$; V – объем раствора HCl , см^3 .

В основе определения кинетических параметров реакции лежит подбор кинетических уравнений описывающих химическую реакцию наилучшим образом. Подбранное уравнение подходит для описания реакции, когда значение достоверности аппроксимации корреляции экспериментальных данных составляет $R^2 > 0,9$. Для выбора наиболее подходящего кинетического уравнения, данные (рис. 3.9), полученные при растворении кальцита CaCO_3 в минерализованных растворах HCl различной вязкости, обработаны уравнениями (3.7) и (3.8).

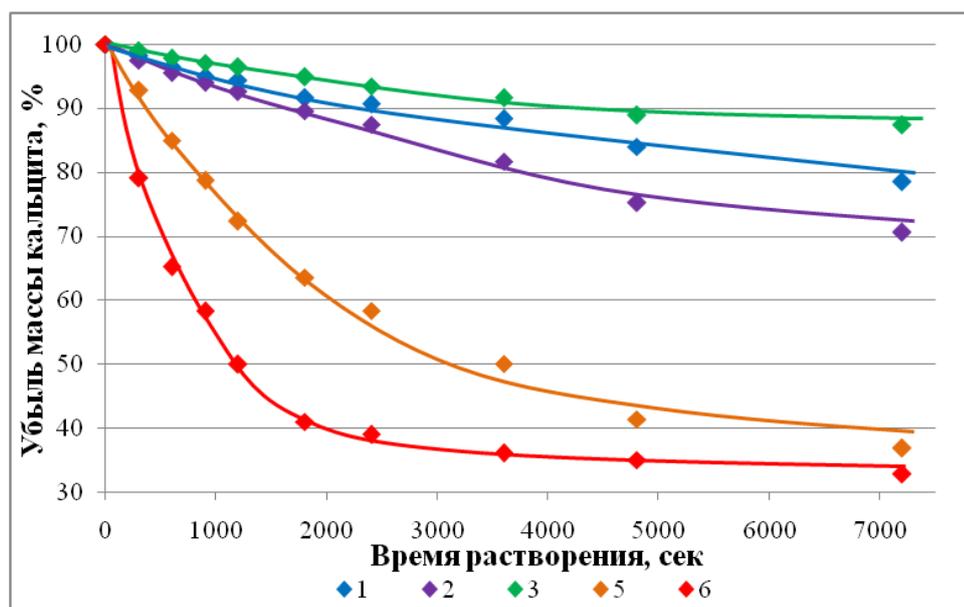


Рис. 3.9. Убыль массы кальцита CaCO_3 при растворении в х. ч. растворе соляной кислоты ($C_{\text{HCl}} = 12$ мас. %) (6) и растворе HCl с добавлением: 1) 0,5 мас. % ксантана; 2) 0,5 мас. % склероглюкана; 3) 6,5 мас. % карбоксибетаина; 5) 3 мас. % Неонола РХП-20.

Растворение проведено в термостатическом реакторе, при температуре $t = 17$ °С, давлении $P = 0,101$ МПа, минерализации растворов $C_{\text{NaCl}} = 150$ г/л. Соотношение массы m образцов кальцита CaCO_3 к объему V кислотных растворов – 1:4. Форма образцов кальцита CaCO_3 – цилиндры с площадями $S = 17,21-22,13$ см².

На рис. 3.10 показаны результаты обработки кинетических кривых растворения кальцита CaCO_3 в растворах кислот различной вязкости по уравнениям (3.7) и (3.8). Согласно уравнению (3.7), по оси абсцисс отложены значения C_0-C , по оси ординат значения $\Delta m/S\tau$ (рис. 3.10а). Согласно уравнению (3.8), по оси абсцисс отложены значения $1/\ln(C_0/C)$, по оси ординат значения $V/S\tau$ (рис. 3.10б). Значение угла наклона линии, аппроксимирующей отложенные значения, соответствует коэффициенту массопередачи K_M .

Значение коэффициента массопередачи, определенное по уравнению (3.7) для реакции взаимодействия минерализованного раствора HCl (12 мас. %, х. ч.) с кальцитом CaCO_3 , составило $K_M = 2,53 \cdot 10^{-3}$ см/сек, при $R^2 = 0,62$ (рис. 3.10а). Для реакции стандартного кислотного раствора для проведения кислотных обработок СКО (HCl – 12 мас. %) + ПАВ (Неонол РХП-20 – 3 мас. %) с кальцитом CaCO_3 , коэффициент массопередачи составил $K_M = 8,85 \cdot 10^{-5}$ см/сек, при $R^2 = 0,068$. Значения коэффициентов массопередачи, определенные для растворов соляной кислоты с повышенной вязкостью HCl (12 мас. %) + Ксантан (0,5 мас. %), HCl (12 мас. %) + Склероглюкан (0,5 мас. %), HCl (12 мас. %) + Карбоксибетаин (6,5 мас. %), составили $K_M = 3,2 \cdot 10^{-4}$ см/сек, $K_M = 1,83 \cdot 10^{-4}$ см/секи $K_M = 3,36 \cdot 10^{-4}$ см/сексоответственно, при $R^2 = 0,723$, $R^2 = 0,473$ и $R^2 = 0,88$.

Значение коэффициента массопередачи, определенное по уравнению (3.8) для реакции взаимодействия минерализованного раствора HCl (12 мас. %, х. ч.) с кальцитом CaCO_3 , составило $K_M = 5,38 \cdot 10^{-3}$ см/сек, при $R^2 = 0,968$ (рис. 3.10б). Для реакции стандартного кислотного раствора для проведения кислотных обработок СКО + ПАВ (HCl – 12 мас. %; Неонол РХП-20 – 3 мас. %) с кальцитом CaCO_3 , коэффициент массопередачи составил $K_M = 1,34 \cdot 10^{-3}$ см/сек, при $R^2 = 0,993$.

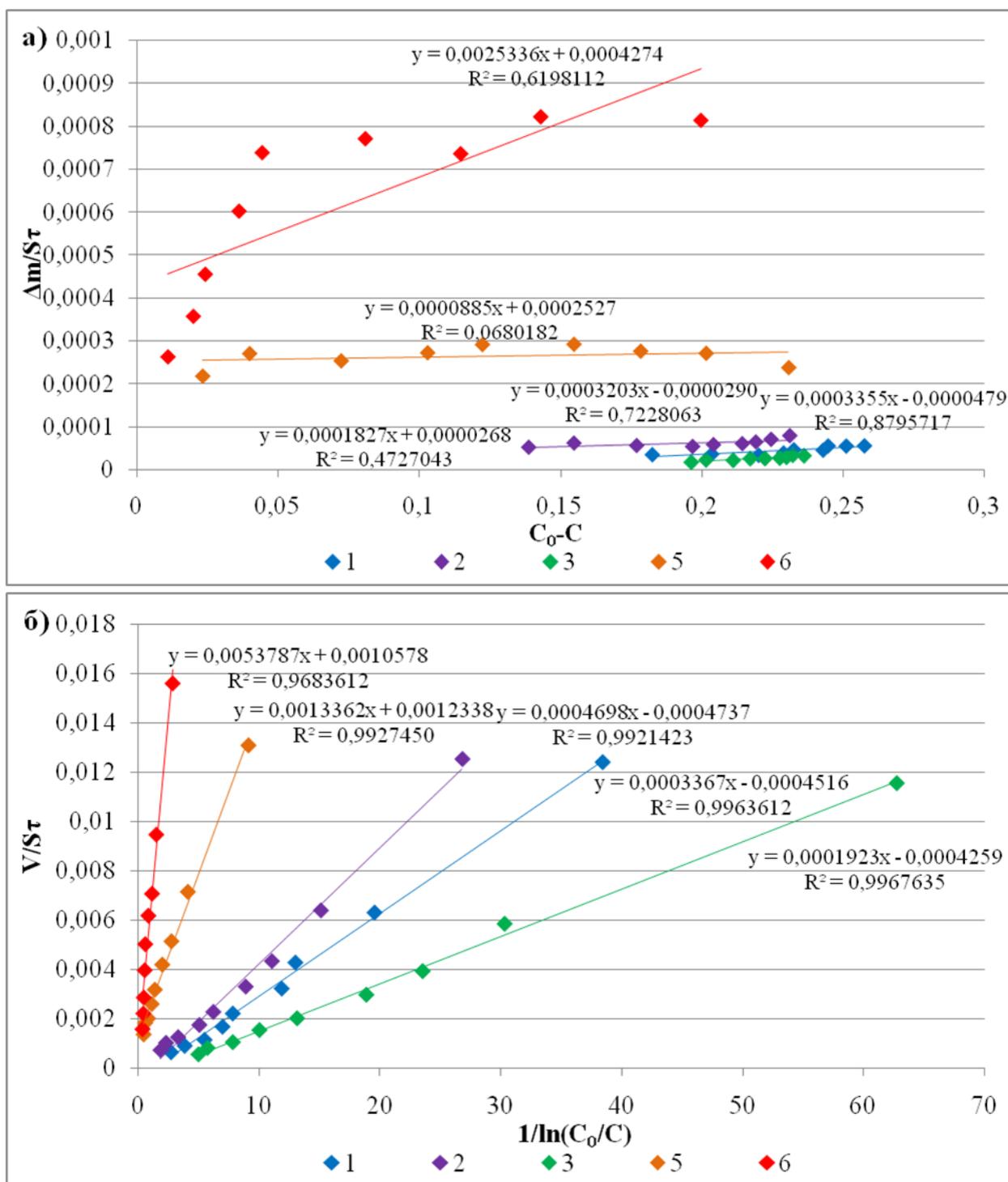


Рис. 3.10. Результаты аппроксимации кинетических кривых растворения кальцита CaCO_3 в растворах соляной кислоты с различной вязкостью уравнениями (3.7) (а) и (3.8) (б). Примечание: х. ч. раствор соляной кислоты ($C_{\text{HCl}} = 12$ мас. %) (б) и раствор HCl с добавкой: 1 – 0,5 мас. % ксантана; 2 – 0,5 мас. % склероглюкана; 3 – 6,5 мас. % карбоксибетаина; 5 – 3 мас. % Неонола РХП-20.

Значения коэффициентов массопередачи, определенные для растворов соляной кислоты с повышенной вязкостью HCl (12 мас. %) + Ксантан (0,5 мас. %), HCl (12 мас. %) + Склероглюкан (0,5 мас. %), HCl (12 мас. %) + Карбоксибетаин

(6,5 мас. %), составили $K_M = 0,34 \cdot 10^{-3}$ см/сек, $K_M = 0,47 \cdot 10^{-3}$ см/секи $K_M = 0,19 \cdot 10^{-3}$ см/сексоответственно, при $R^2 = 0,996$, $R^2 = 0,992$ и $R^2 = 0,997$.

Достоверности аппроксимаций кинетических кривых реакций взаимодействия кальцита CaCO_3 с растворами кислот по уравнениям (3.7) и (3.8) составили $R^2 = 0,068-0,88$ и $R^2 = 0,968-0,997$ соответственно. Очевидно значительное отличие величин достоверностей аппроксимаций R^2 . Принципиальное различие уравнений (3.7) и (3.8) заключается в том, что отношение концентрации кислоты C/C_0 в уравнении (3.8) входит в логарифмическую зависимость. В уравнении (3.7) используется лишь изменение концентраций в линейной форме. Изменение концентрации кислоты C от времени реакции τ изменяется существенно нелинейно и этим объясняется высокие значения достоверностей аппроксимации при использовании уравнения (3.8).

Опираясь на значение R^2 , сделано заключение о неприменимости уравнения (3.7) для аппроксимации кривых зависимостей реакций минералов карбонатного пласта с минерализованными растворами соляной кислоты различной вязкости. Значения коэффициентов массопередачи K_M определенные по уравнению (3.8) достоверны.

3.3.5. Определение кинетических характеристик реакций кальцита CaCO_3 и доломита $\text{Ca}_{1,16}\text{Mg}_{0,84}(\text{CO}_3)_2$ с минерализованными растворами HCl различной вязкости

Для определения коэффициентов массопередачи K_M проведено растворение цилиндрических образцов кальцита CaCO_3 и доломита $\text{Ca}_{1,16}\text{Mg}_{0,84}(\text{CO}_3)_2$ в минерализованных ($C_{\text{NaCl}} = 150$ г/л) растворах HCl (12 мас. %) различной вязкости. Площадь образцов составляла $S = 18,49-23,87$ см², масса $m = 16,4-22,78$ г, соотношение объема раствора к массе кальцита CaCO_3 составило $V:m = 4:1$, к массе доломита $\text{Ca}_{1,16}\text{Mg}_{0,84}(\text{CO}_3)_2$ $V:m = 6:1$. Опыты по растворению проведены в термостатических условиях, при $t = 10, 17, 25^\circ\text{C}$, $P = 0,101$ МПа. Результаты растворения кальцита CaCO_3 и доломита $\text{Ca}_{1,16}\text{Mg}_{0,84}(\text{CO}_3)_2$ при различных температурах показаны на рис. 3.11 и 3.12 соответственно. Кинетические кривые

обработаны по уравнению (3.8), определены коэффициенты массопередачи K_M . Значения величин коэффициентов массопередачи K_M растворов кислот показаны на рис. 3.13, рис. 3.14. и сведены в табл. 3.10.

По уравнению Аррениуса определены кажущиеся энергии активации реакции E_a взаимодействия растворов HCl различной вязкости с карбонатными минералами для интервала температур $t = 10-25$ °C (табл. 3.11).

Величины коэффициентов массопередачи при взаимодействии минерализованного раствора HCl (12 мас. %, х. ч.) № 6 с кальцитом CaCO₃ составили $K_M = 4,14 \cdot 10^{-3}$ см/сек, $K_M = 5,38 \cdot 10^{-3}$ см/сек и $K_M = 6,21 \cdot 10^{-3}$ см/сек, при температурах $t = 10$ °C, 17 °C и 25 °C соответственно (табл. 3.10). Кажущаяся энергия активации определенная для данной реакции составила $E_a = 18,9$ кДж/моль (табл. 3.11).

Поскольку энергия активации при взаимодействии минерализованного раствора HCl (12 мас. %, х. ч.) с кальцитом CaCO₃ $E_a < 20$ кДж/моль, сделан вывод о протекании кислотно-карбонатного взаимодействия в диффузионном режиме. При $E_a > 40$ кДж/моль реакция контролируется непосредственно стадией химического превращения. Промежуточному значению энергии активации $20 < E_a < 40$ кДж/моль соответствует диффузионно-химическая область [157].

Повышенная вязкость растворов № 1, № 2, № 3 приводит к существенному снижению коэффициентов массопередачи K_M реакций взаимодействия вязких растворов HCl с кальцитом CaCO₃. Величины коэффициентов массопередачи определенные для реакций вязкого раствора № 1 с кальцитом CaCO₃ при температурах $t = 10$ °C, 17 °C и 25 °C составили $K_M = 0,27 \cdot 10^{-3}$ см/сек, $K_M = 0,34 \cdot 10^{-3}$ см/сек и $K_M = 0,37 \cdot 10^{-3}$ см/сек соответственно, для реакций вязкого раствора № 2 с кальцитом CaCO₃ в тех же условиях $K_M = 0,39 \cdot 10^{-3}$ см/сек, $K_M = 0,47 \cdot 10^{-3}$ см/сек и $K_M = 0,52 \cdot 10^{-3}$ см/сек соответственно, для реакций вязкого раствора № 3 с кальцитом CaCO₃ $K_M = 0,39 \cdot 10^{-3}$ см/сек, $K_M = 0,47 \cdot 10^{-3}$ см/сек и $K_M = 0,52 \cdot 10^{-3}$ см/сек соответственно (табл. 3.10).

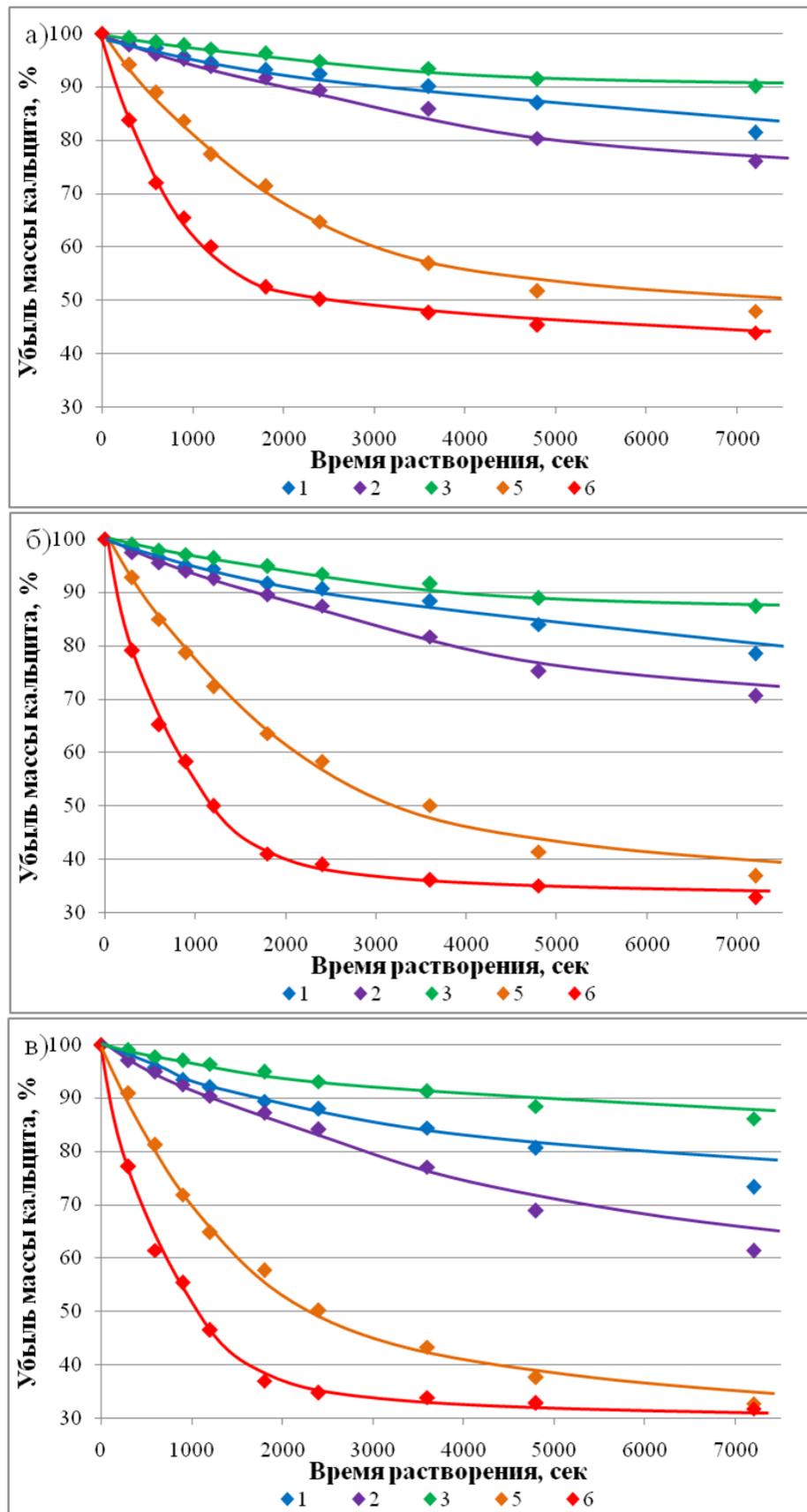


Рис. 3.11. Убыль массы кальцита CaCO_3 в растворах соляной кислоты различной вязкости при температуре реакционной смеси: а) 10 °С, б) 17 °С, в) 25 °С. Примечание: х. ч. раствор соляной кислоты ($\text{С}_{\text{HCl}} = 12$ мас. %) № 6 и раствор HCl с добавкой: 1 – 0,5 мас. % ксантана; 2 – 0,5 мас. % склероглюкана; 3 – 6,5 мас. % карбоксибетаина; 5 – 3 мас. % Неонола РХП-20.

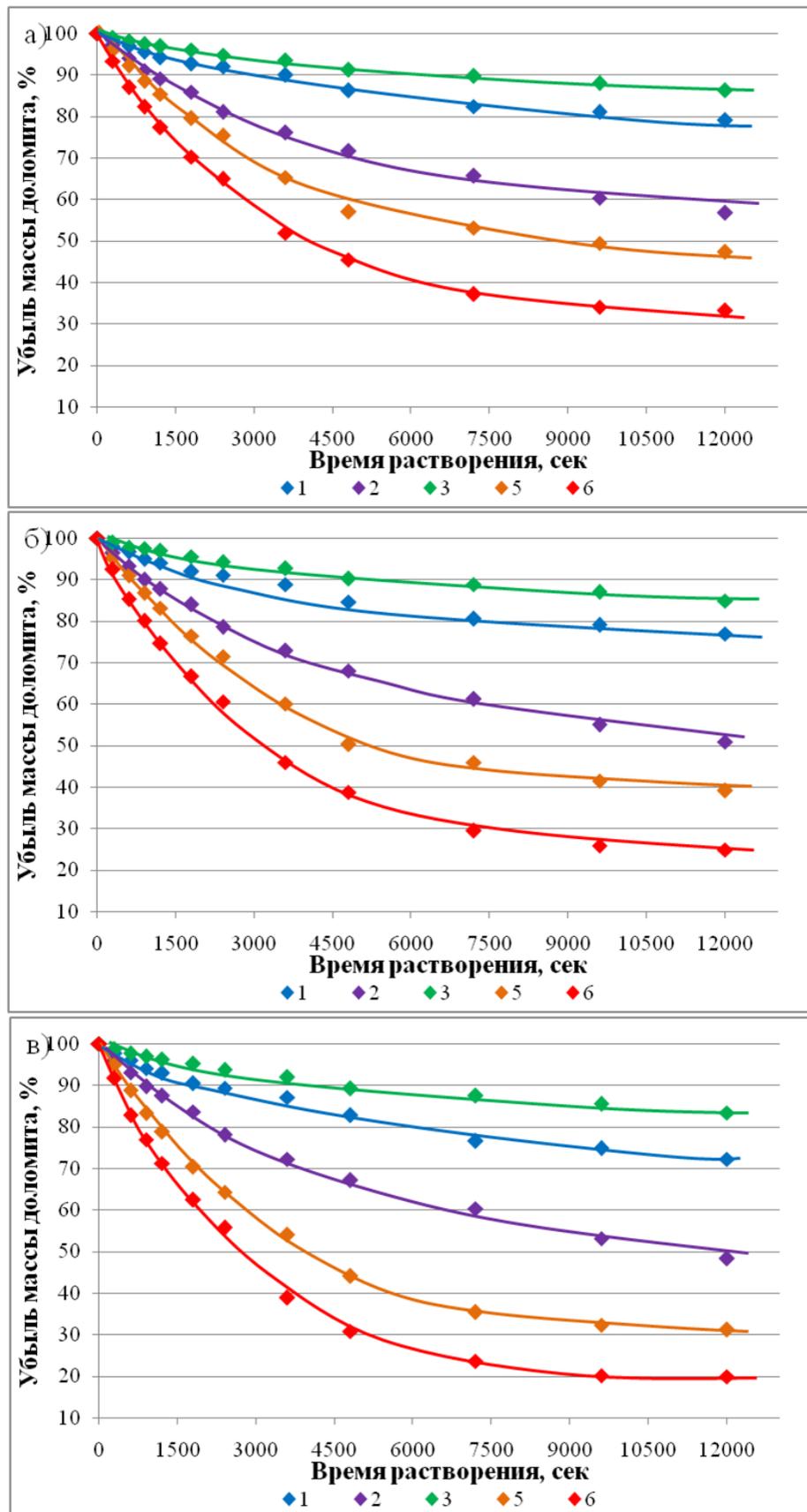


Рис. 3.12. Убыль массы доломита $\text{Ca}_{1,16}\text{Mg}_{0,84}(\text{CO}_3)_2$ в растворах соляной кислоты с различной вязкостью при температуре реакционной смеси: а) 10 °С, б) 17 °С, в) 25 °С. Примечание: х. ч. раствор соляной кислоты ($C_{\text{HCl}} = 12$ мас. %) № 6 и раствор HCl с добавкой: 1 – 0,5 мас. % ксантана; 2 – 0,5 мас. % склероглюкана; 3 – 6,5 мас. % карбоксиметаина; 5 – 3 мас. % Неонола РХП-20.

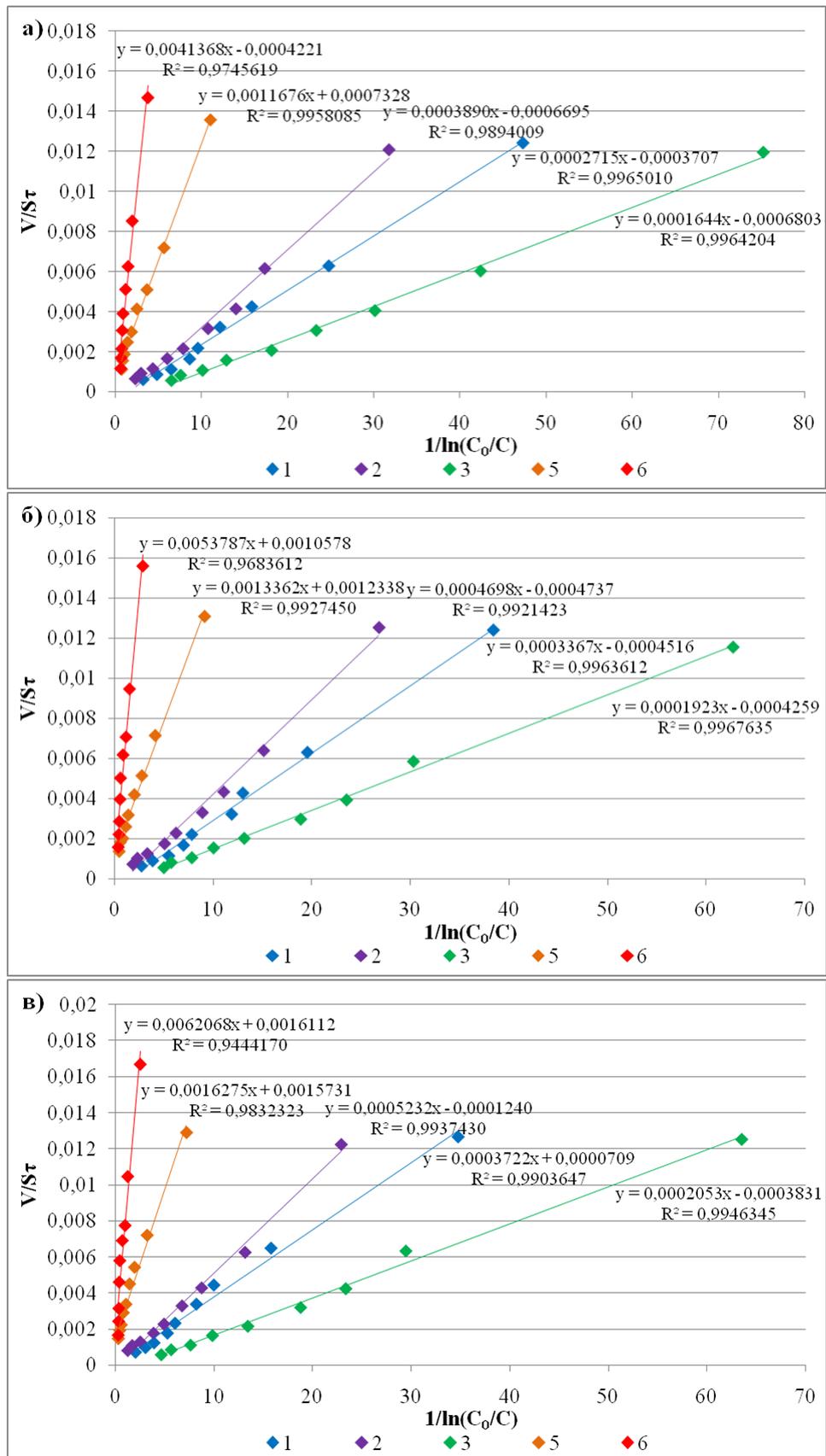


Рис. 3.13. Результаты аппроксимации кинетических кривых растворения кальция CaCO_3 в растворах соляной кислоты с различной вязкостью при температуре реакционной смеси: а) 10 °C, б) 17 °C, в) 25 °C. Примечание: х. ч. раствор соляной кислоты ($C_{\text{HCl}} = 12$ мас. %) № 6 и раствор HCl с добавкой: 1 – 0,5 мас. % кантана; 2 – 0,5 мас. % склероглюкана; 3 – 6,5 мас. % карбоксибетаина; 5 – 3 мас. % Неонола РХП-20.

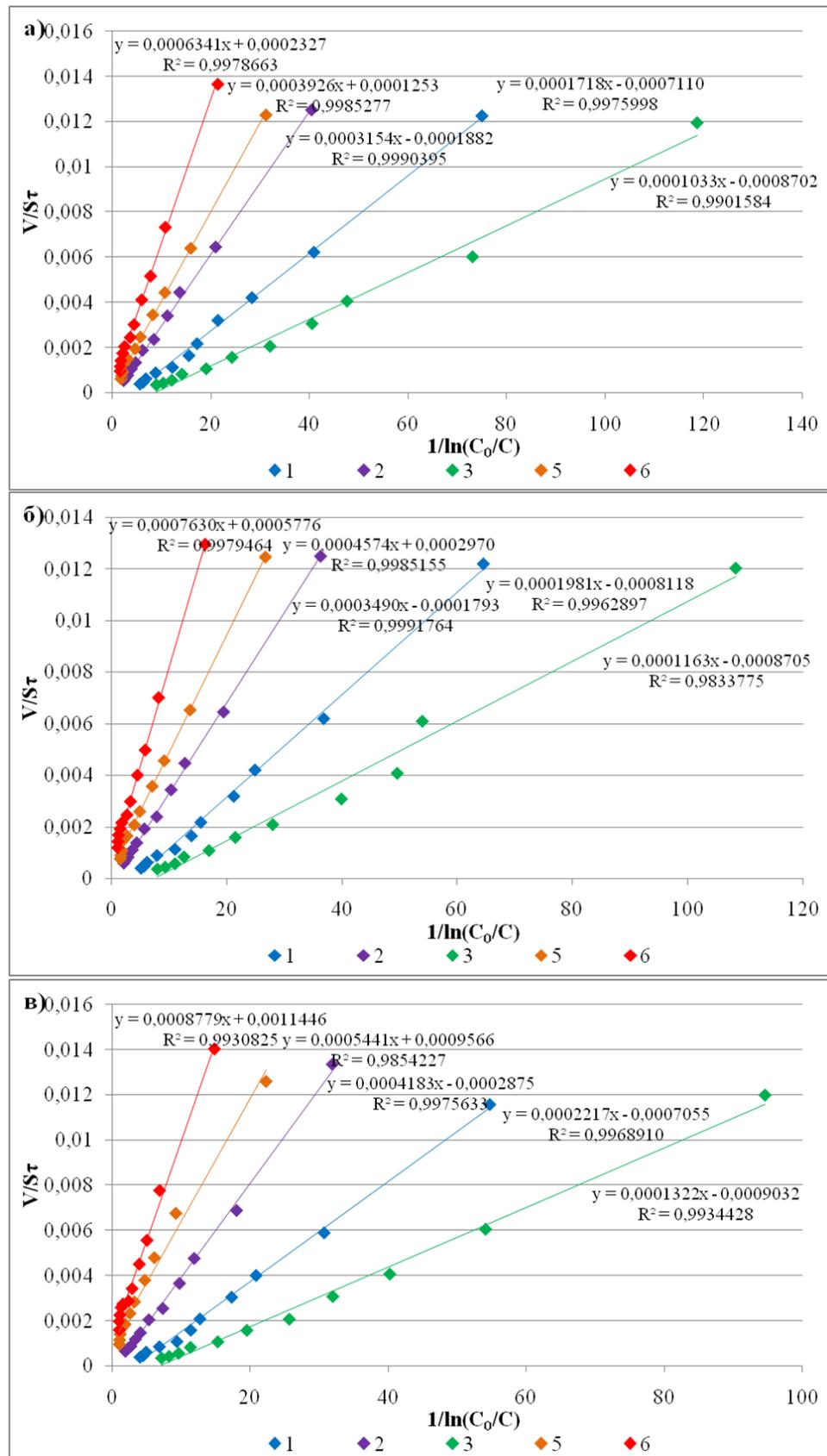


Рис. 3.14. Результаты аппроксимации кинетических кривых растворения доломита $\text{Ca}_{1,16}\text{Mg}_{0,84}(\text{CO}_3)_2$ в растворах соляной кислоты с различной вязкостью при температуре реакционной смеси: а) 10 °C, б) 17 °C, в) 25 °C. Примечание: х. ч. раствор соляной кислоты ($C_{\text{HCl}} = 12$ мас. %) № 6 и раствор HCl с добавкой: 1 – 0,5 мас. % ксантана; 2 – 0,5 мас. % склероглюкана; 3 – 6,5 мас. % карбоксибетаина; 5 – 3 мас. % Неонола РХП-20.

Таблица 3.10

Коэффициенты массопередачи K_M при реакциях карбонатных минералов CaCO_3 , $\text{Ca}_{1,16}\text{Mg}_{0,84}(\text{CO}_3)_2$ с кислотными растворами различной вязкости при $t = 10-25$ °С.

№	Состав кислотного раствора, (мас. %)	$K_M \cdot 10^{-3}$ при взаимодействии с CaCO_3 , см/сек			$K_M \cdot 10^{-3}$ при взаимодействии с $\text{Ca}_{1,16}\text{Mg}_{0,84}(\text{CO}_3)_2$, см/сек		
		10 °С	17 °С	25 °С	10 °С	17 °С	25 °С
1	НCl (12 %) + Ксантан (0,5 %)	0,27	0,34	0,37	0,17	0,2	0,22
2	НCl (12 %) + Склероглюкан (0,5 %)	0,39	0,47	0,52	0,32	0,35	0,42
3	НCl (12 %) + Карбоксибетаин (6,5 %)	0,16	0,19	0,21	0,1	0,12	0,13
5	НCl + Неонол РХП-20 (НCl-12 %; ПАВ-3 %)	1,17	1,34	1,63	0,39	0,46	0,54
6	НCl, х.ч (12 %)	4,14	5,38	6,21	0,63	0,76	0,88

Таблица 3.11

Кажущиеся энергии активации реакций E_a взаимодействия минералов CaCO_3 , $\text{Ca}_{1,16}\text{Mg}_{0,84}(\text{CO}_3)_2$ с кислотными растворами различной вязкости для интервала температур $t = 10-25$ °С.

№	Состав кислотного раствора, (мас. %)	Энергия активации E_a , кДж/моль	
		для CaCO_3	для $\text{Ca}_{1,16}\text{Mg}_{0,84}(\text{CO}_3)_2$
1	НCl (12 %) + Ксантан (0,5 %)	14,7	11,7
2	НCl (12 %) + Склероглюкан (0,5 %)	13,8	13,2
3	НCl (12 %) + Карбоксибетаин (6,5 %)	10,3	11,5
5	СКО + ПАВ (НCl-12 %; ПАВ-3 %)	15,6	15,3
6	НCl, х.ч (12 %)	18,9	15,2

Кажущиеся энергии активации реакций определенные для взаимодействия вязких растворов № 1, № 2, № 3 с кальцитом CaCO_3 составили $E_a = 14,7$ кДж/моль, $E_a = 13,8$ кДж/моль и $E_a = 10,3$ кДж/моль соответственно. Снижение энергии активации реакции E_a объясняется изменением характера конвекции реакционной

смеси глобулами CO_2 . При реакции стандартных растворов HCl с кальцитом CaCO_3 интенсивный отвод глобул углекислого газа CO_2 с реакционной поверхности приводит к усиленной конвекции реакционной смеси. Диффузионный слой, препятствующий протеканию реакции между кислотой и породой, становится тоньше. Вследствие чего режим протекания реакции смещен в сторону диффузионно-химической области. Увеличение вязкости раствора приводит к замедлению конвекции реакционной смеси глобулами CO_2 . В таких условиях реакция протекает практически в статическом режиме и контролируется исключительно диффузией.

Адсорбционная активность доломита $\text{Ca}_{1,16}\text{Mg}_{0,84}(\text{CO}_3)_2$ в отношении высокополярного катиона H^+ меньше чем у кальцита CaCO_3 , вследствие наличия в его катионной подрешетке катионов Mg^{2+} . По сравнению с кальцитом, доломит имеет повышенную энергию кристаллической решетки U_p , которая рассчитана по уравнению Капустинского-Яцимирского [158]:

$$U_p = 1201,16 \frac{\sum n \cdot z^+ z^-}{\sum (r_+ + r_-)} \left[1 - \frac{0,345}{\sum (r_+ + r_-)} + 0,0087 \sum (r_+ + r_-) \right], \quad (3.9)$$

где r и r_+ – радиусы анионов и катионов; U_p – энергия кристаллической решетки, кДж/моль; Å ; z^- и z^+ – заряды анионов и катионов.

Для расчета энергии кристаллической решетки U_p использована система ионных радиусов Шеннона и Прюитта, согласно которой радиус CO_3^{2-} $r_- = 1,85$, радиус катиона $r_+ \text{Mg}^{2+}$ (КЧ 6) = $0,72 \text{ Å}$, радиус катиона Ca^{2+} (КЧ 6) $r_+ = 1,00 \text{ Å}$. [159]. Энергия кристаллической решетки U_p имеет значение для кальцита CaCO_3 [160]:

$$U_p = 1201,16 \frac{8}{1,00 + 1,85} \left[1 - \frac{0,345}{1,00 + 1,85} + 0,0087 \cdot (1,00 + 1,85) \right] = 3047 \text{ кДж/ моль}; \quad (3.10)$$

для доломита $\text{Ca}_{1,16}\text{Mg}_{0,84}(\text{CO}_3)_2$:

$$U_p = 1201,16 \frac{16}{1,00 + 0,71 + 1,85 \cdot 2} \left[1 - \frac{0,345}{1,00 + 0,71 + 1,85 \cdot 2} + 0,0087 \cdot (1,00 + 0,71 + 1,85 \cdot 2) \right] = 3487 \text{ кДж/ моль}. \quad (3.11)$$

Более высокое значение энергии кристаллической решетки, а также меньшая ионность доломита по сравнению с кальцитом, определяют меньшие

значения коэффициентов массопередачи K_M с вязкими кислотными растворами. Эксперимент подтвердил теорию – коэффициенты массопередачи K_M имеют значения на 1-2 порядка ниже.

Взаимодействие стандартных растворов HCl № 5, № 6 с доломитом $\text{Ca}_{1,16}\text{Mg}_{0,84}(\text{CO}_3)_2$ протекает с меньшей интенсивностью. Коэффициенты массопередачи определенные по уравнению (3.8) для реакции раствора № 6 с доломитом $\text{Ca}_{1,16}\text{Mg}_{0,84}(\text{CO}_3)_2$ составили $K_M = 0,63 \cdot 10^{-3}$ см/сек, $0,76 \cdot 10^{-3}$ см/сек и $0,88 \cdot 10^{-3}$ см/сек, для реакции раствора № 5 $K_M = 0,39 \cdot 10^{-3}$ см/сек, $0,46 \cdot 10^{-3}$ см/сек и $0,54 \cdot 10^{-3}$ см/сек при температурах реакций $t = 10$ °С, 17 °С и 25 °С соответственно (табл. 3.10). Коэффициенты массопередачи определенные для реакций вязких кислотных растворов с доломитом $\text{Ca}_{1,16}\text{Mg}_{0,84}(\text{CO}_3)_2$ составили $K_M = 0,17 \cdot 10^{-3}$ см/сек, $0,2 \cdot 10^{-3}$ см/сек и $0,22 \cdot 10^{-3}$ см/сек для раствора № 1, $K_M = 0,32 \cdot 10^{-3}$ см/сек, $0,35 \cdot 10^{-3}$ см/сек и $0,42 \cdot 10^{-3}$ см/сек для раствора № 2, $K_M = 0,1 \cdot 10^{-3}$ см/сек, $0,12 \cdot 10^{-3}$ см/сек и $0,13 \cdot 10^{-3}$ см/сек для раствора № 3 при температурах реакций $t = 10$ °С, 17 °С и 25 °С соответственно (табл. 3.10). Отмечено, что различие между значениями коэффициентов массопередачи K_M определенных для реакций вязких кислотных растворов с кальцитом CaCO_3 и доломитом $\text{Ca}_{1,16}\text{Mg}_{0,84}(\text{CO}_3)_2$ невелико.

Качественно установлено изменение содержания в образце доломита в реакции с HCl формальных составляющих MgCO_3 и CaCO_3 . Исследование проведено на образце состава $\text{Ca}_{0,92}\text{Mg}_{1,08}(\text{CO}_3)_2$ (рис. 3.15а). Содержание в образце CaCO_3 , MgCO_3 определяли методом дифференциальной сканирующей колориметрии. Для исследования пробу отбирали с поверхности образца, контактирующего с растворами HCl различной вязкости. В пределах ошибок определений не зафиксировано изменений состава образца $\text{Ca}_{0,92}\text{Mg}_{1,08}(\text{CO}_3)_2$ при его взаимодействии с раствором HCl (12 мас. %, х. ч.). Взаимодействие вязкого раствора HCl (12 мас. %) с добавлением 6,5 мас. % карбоксибетаина вызвало незначительное уменьшение содержания в поверхностном слое образца формальной составляющей CaCO_3 . Поверхностный слой после 30 минут протекания реакции имел состав $\text{Ca}_{0,87}\text{Mg}_{1,13}(\text{CO}_3)_2$. Следует ожидать, что протекание протекание реакции в пластовых условиях будет приводить к сущест-

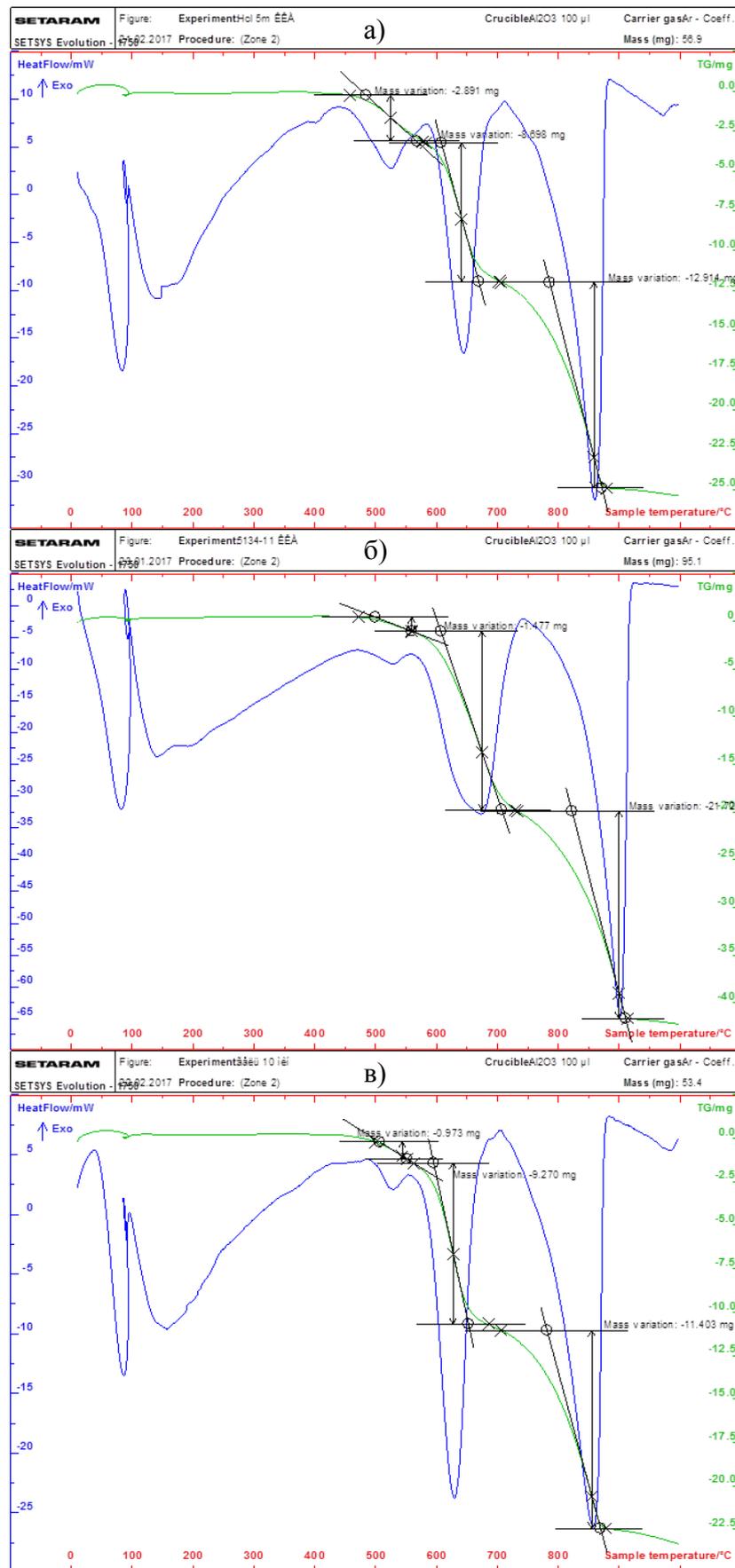


Рис. 3.15. Результаты дифференциальной сканирующей колориметрии образцов доломита до растворения в растворах кислот (а), при растворении в растворе HCl (12 мас. %, х. ч.) № 6 (б), при растворении в растворе HCl (12 мас. %) с добавлением 6,5 мас. % карбоксибетаина № 3 (в).

венно большему растворению в доломите компонента CaCO_3 , чем MgCO_3 .

Величины кажущейся энергии активации при взаимодействии стандартных растворов HCl № 6 и № 5 с доломитом $\text{Ca}_{1,16}\text{Mg}_{0,84}(\text{CO}_3)_2$ составили $E_a = 15,2$ кДж/моль и $E_a = 15,3$ кДж/моль соответственно. Увеличение вязкости раствора HCl (12 мас. %) биополимерами и раствором ПАВ привело к снижению кажущейся энергии активации до $E_a = 11,7$ кДж/моль, $E_a = 13,2$ кДж/моль и $E_a = 11,5$ кДж/моль для реакций растворов № 1, № 2, № 3 с доломитом $\text{Ca}_{1,16}\text{Mg}_{0,84}(\text{CO}_3)_2$ соответственно.

3.4. Макро- микроструктура поверхности карбонатных минералов после взаимодействия с растворами кислот

После растворения карбонатных образцов в растворах кислот визуально отмечено различие в структуре поверхности минералов. При реакции доломита и кальцита с х. ч. 12 мас. % раствором соляной кислоты и раствором СКО ($C_{\text{HCl}} = 12$ мас. %) + ПАВ ($C_{\text{Неонол РХП-20}} = 3$ мас. %) на поверхности образуются поры большего диаметра по сравнению с поверхностью минералов после реакции с растворами соляной кислоты с повышенной вязкостью.

Съемку поверхности карбонатных образцов после взаимодействия с кислотными растворами проводили на РЭМ JSM-6510LA.

На рис. 3.16 и 3.17 представлены, увеличенные в 50 и 2200 раз соответственно, изображения поверхности доломита $\text{Ca}_{1,16}\text{Mg}_{0,84}(\text{CO}_3)_2$ после реакции с растворами кислот.

После реакции с х. ч. 12 мас. % раствором соляной кислоты и раствором СКО ($C_{\text{HCl}} = 12$ мас. %) + ПАВ ($C_{\text{Неонол РХП-20}} = 3$ мас. %) поверхность доломита $\text{Ca}_{1,16}\text{Mg}_{0,84}(\text{CO}_3)_2$ имеет интенсивно изъятый характер.

Растворение доломита в растворах соляной кислоты с повышенной вязкостью привело к образованию равномерной «сглаженной» структуры с порами малого диаметра.

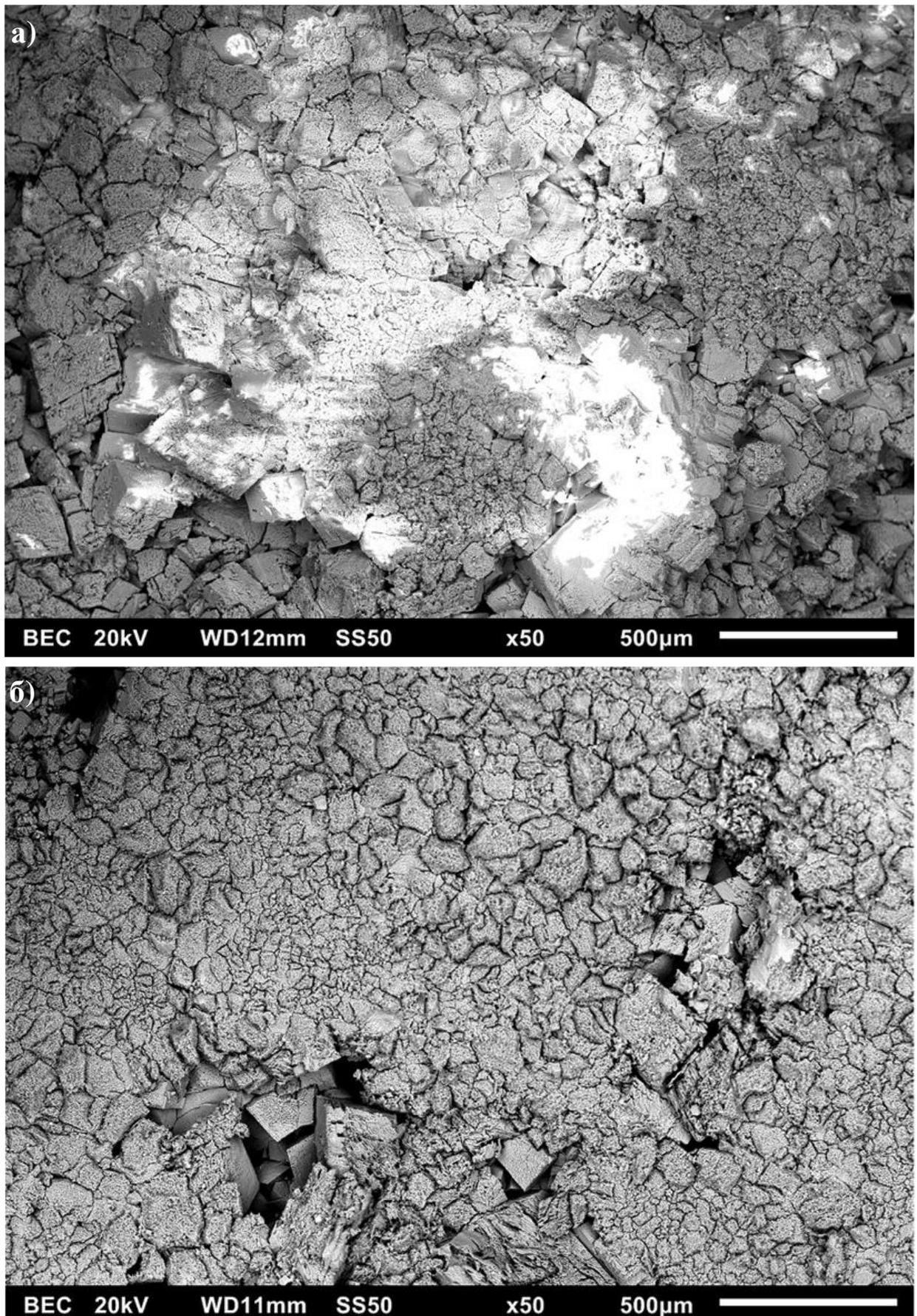


Рис. 3.16. Изображение поверхности доломита $\text{Ca}_{1,16}\text{Mg}_{0,84}(\text{CO}_3)_2$ после реакции с раствором кислоты состава: а) HCl (12 мас. %, х. ч.); б) HCl (12 мас. %) + Ксантан (0,5 мас. %). Увеличение в 50 раз.

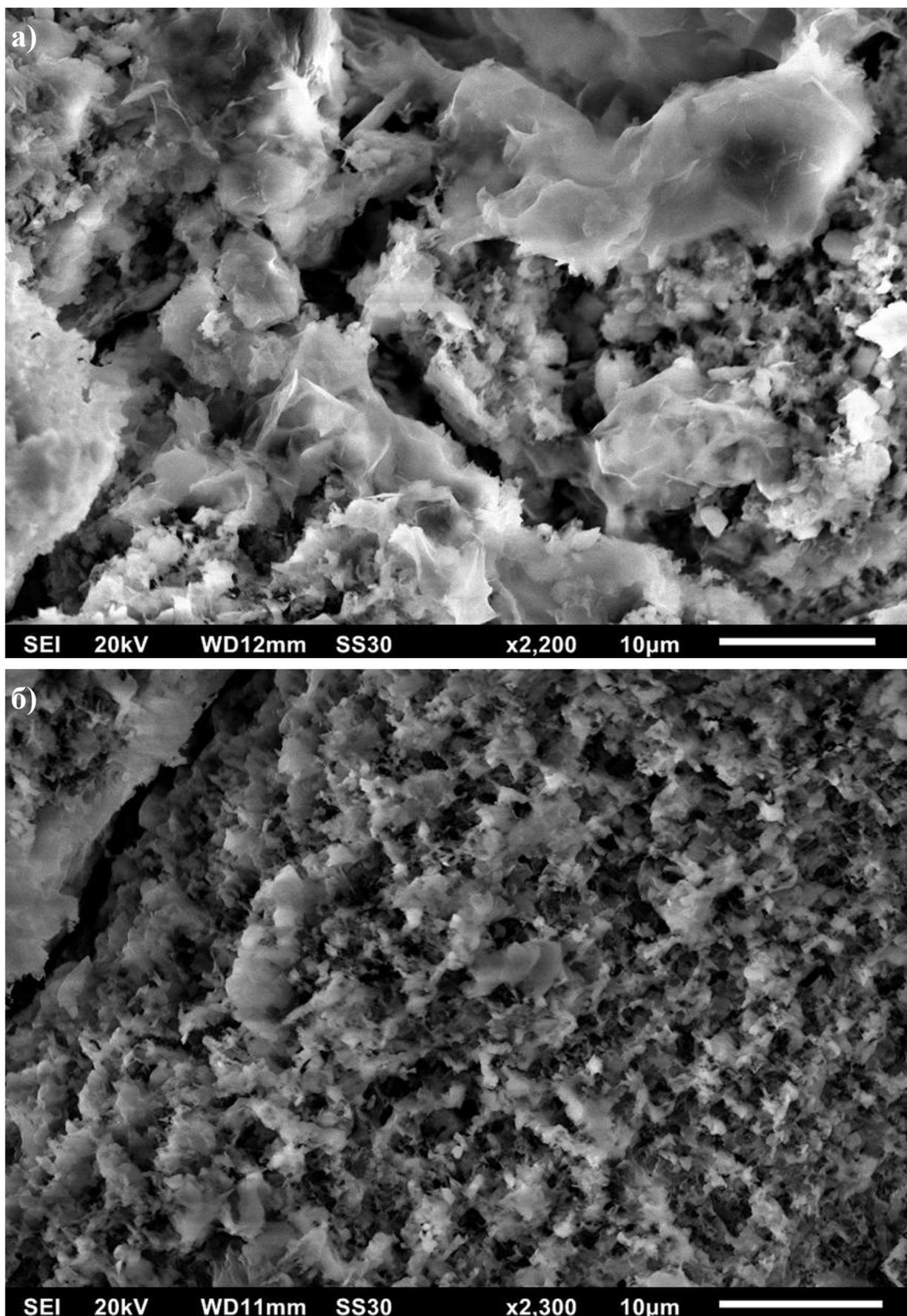


Рис. 3.17. Изображение поверхности доломита $\text{Ca}_{1,16}\text{Mg}_{0,84}(\text{CO}_3)_2$ после реакции с раствором кислоты состава: а) HCl (12 мас. %, х. ч.); б) HCl (12 мас. %) + Ксантан (0,5 мас. %). Увеличение в 2200-2300 раз.

3.5. Изменение реологических характеристик вязких растворов HCl при реакции с карбонатными минералами

По мере нейтрализации вязких кислотных растворов № 1, № 2, № 3 карбонатными минералами отмечено увеличение структурно-механических свойств жидкостей. На рис. 3.18 представлена зависимость увеличения вязкости от степени нейтрализации соляной кислоты карбонатами. Вязкость раствора № 3 HCl (12 мас. %) + Карбоксибетаин (6,5 мас. %) увеличилась значительно.

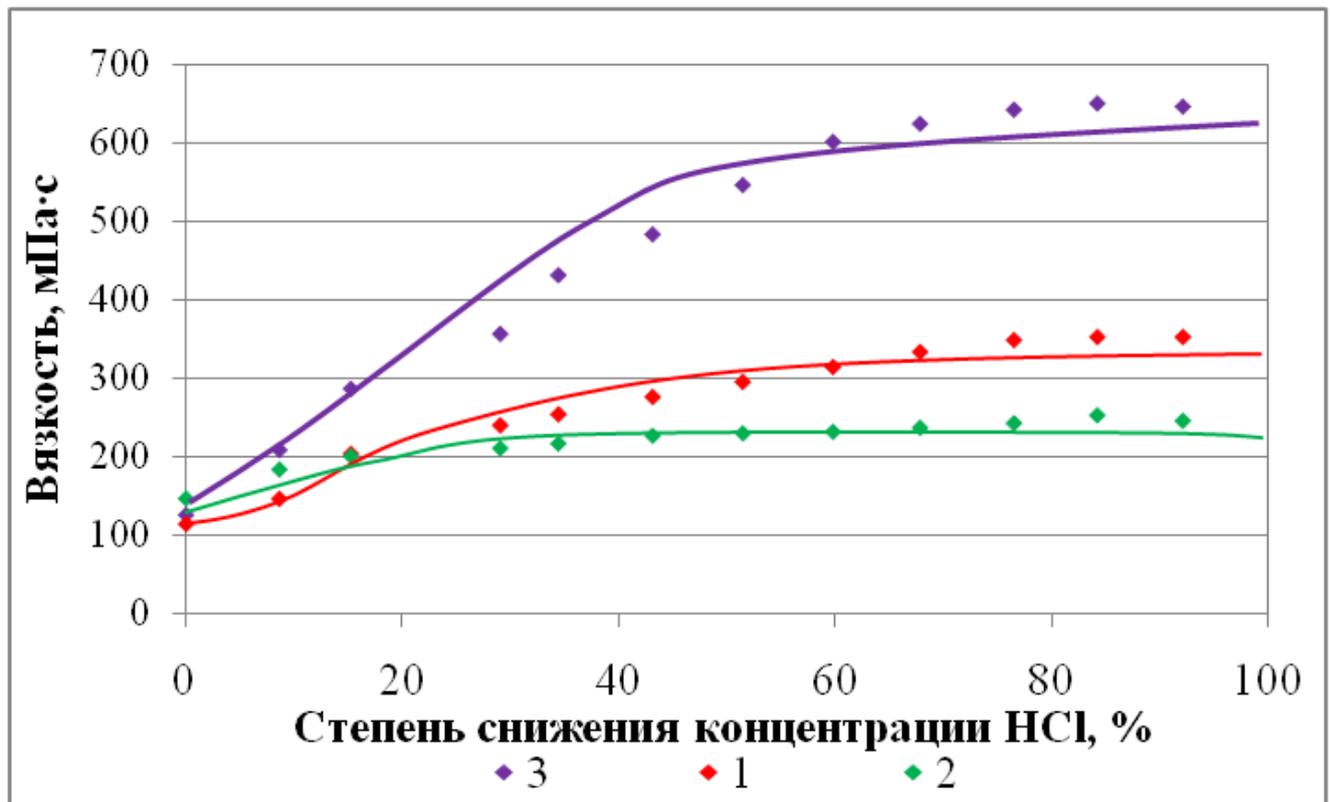


Рис. 3.18. Зависимость динамической вязкости растворов кислотот степени их нейтрализации доломитом $\text{Ca}_{1,16}\text{Mg}_{0,84}(\text{CO}_3)_2$.

Примечание: х. ч. раствор соляной кислоты ($C_{\text{HCl}} = 12$ мас. %) с добавкой: 1 – 0,5 мас. % ксантана; 2 – 0,5 мас. % склероглюкана; 3 – 6,5 мас. % карбоксибетаина.

Для определения причин значительного увеличения вязкости кислотный раствор (3) подвержен анализу на лазерном дифрактометре Microtrac Zetatrac до и после нейтрализации карбонатами. Результаты определения размеров мицелл показаны на рис. 3.19.

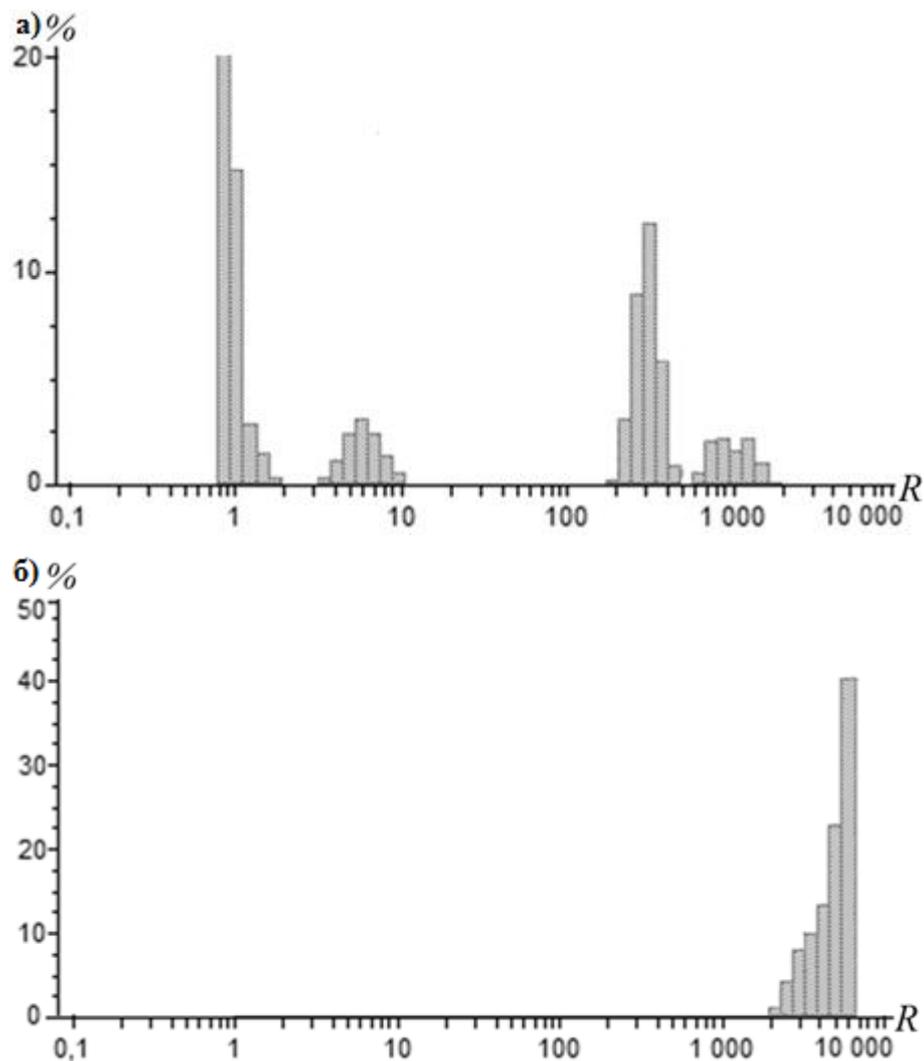


Рис. 3.19. Размеры мицелл раствора HCl (12 мас. %) + Карбоксибетаин (6,5 мас. %) до (а) и после (б) взаимодействия с доломитом $\text{Ca}_{1,16}\text{Mg}_{0,84}(\text{CO}_3)_2$.

До кислотно-карбонатного взаимодействия в растворе № 3 существует сложная мицеллярная система. Более 60 % мицелл раствора имеют размер в пределах 1-10 нм (рис. 3.19а), предполагаемая форма данных мицелл – сферическая. Агрегаты с размерами 200-1200 нм, предположительно, представляют собой переплетенные стержнеобразные мицеллы, присутствие которых обеспечивает повышенную вязкость раствора. После полной выработки HCl частицы мицеллярного раствора имеют размер более 2000-5000 нм (рис. 3.19б), изменение структуры мицелл коррелирует с увеличением вязкости раствора. Увеличение вязкости объясняется экранированием ионами Ca^{2+} и Mg^{2+} электростатического отталкивания гидрофильных групп на поверхности сферических мицелл, что приводит к уменьшению расстояния между ними и

уменьшению площади контакта гидрофобных групп с водой. Сферическая упаковка мицелл становится термодинамически не выгодна, что приводит к образованию плотной цилиндрической упаковки [161]. При этом наблюдается значительное увеличение динамической вязкости раствора ($\eta = 641$ мПа·с, при скорости сдвига $\dot{\gamma} = 25\text{с}^{-1}$) (рис. 3.18).

3.6. Выводы по третьей главе

1. Определены реологические показатели растворов соляной кислоты ($C_{\text{HCl}} = 12$ мас. %) с добавлением 0,05-1,5 мас. % биополимера ксантан, 0,1-1,5 мас. % биополимера склероглюкан, 0,1-3 мас. % синтетического полимера ПАА, 1-10 мас. % амфолитного ПАВ карбоксибетаин в термобарических условиях ($t = 12$ °С, $P = 10$ МПа) и различной минерализации раствора ($C_{\text{NaCl}} = 0$ г/л и $C_{\text{NaCl}} = 150$ г/л). Динамическая вязкость раствора η HCl (12 мас. %) + ПАА (0,8 мас. %) значительно снизилась при увеличении минерализации.

2. Определены значения межфазного натяжения на границах нефть-кислотные растворы. Добавление загустителей в раствор соляной кислоты снизило межфазное натяжение на границе нефть-раствор HCl в 2,7-128,2 раз. Межфазное натяжение раствора СКО ($C_{\text{HCl}} = 12$ мас. %) + ПАВ ($C_{\text{Неонол РХП-20}} = 3$ мас. %) на границе с нефтью увеличилось при минерализации $C_{\text{NaCl}} = 150$ г/л.

3. Проведено растворение кальцита CaCO_3 и доломита $\text{Ca}_{1,16}\text{Mg}_{0,84}(\text{CO}_3)_2$ в стандартных и вязких растворах кислот. Рассчитаны скорости реакций V_p и коэффициенты массопередачи K_M реакций кислотно-карбонатного взаимодействия. Определены энергии активаций реакций E_a растворов кислот с карбонатными минералами. По значениям величин энергий активаций реакций E_a , сделан вывод о протекании кислотно-карбонатного взаимодействия в диффузионной области.

4. Динамическая вязкость раствора соляной кислоты ($C_{\text{HCl}} = 12$ мас. %) с добавлением 6,5 мас. % карбоксибетаина значительно увеличивается по мере нейтрализации карбонатными минералами. В нейтрализованном растворе установленные размеры мицелл составили более 2000-5000 нм, в то время как при

концентрации HCl 12 мас. % более 60 % мицелл раствора имели размер в пределах 1-10 нм. Предполагается, что увеличение вязкости по мере нейтрализации соляной кислоты карбонатами приведет к отклонению раствора при его фильтрации в карбонатном пласте и, как следствие, к увеличению охвата пласта раствором.

ГЛАВА 4. ФИЛЬТРАЦИЯ СТАНДАРТНЫХ И ВЯЗКИХ РАСТВОРОВ HCl ЧЕРЕЗ МОДЕЛЬ КАРБОНАТНОГО ПЛАСТА

В данной главе приведены результаты фильтрационных исследований растворов соляной кислоты различной вязкости на моделях карбонатного пласта. Фильтрационные исследования проведены в термобарических условиях залегания нефтяного пласта ($t_{пл} = 12-14$ °С, $P_{пл} = 10$ МПа). Определены коэффициенты повышения проницаемости модели карбонатного пласта после воздействия на них кислотными растворами. Показано, что при воздействии растворами кислот на карбонатную породу происходит образование фильтрационных каналов различных по геометрии – конических и разветвленных каналов, а также червоточин. Экспериментально установлены расходы фильтрации (скорости подачи) вязких кислотных растворов в пласт, при которых происходит формирование червоточин – каналов растворения, которые обеспечивают максимальное извлечение углеводородов из пласта, при наименьших затратах кислотного раствора [61,64].

По результатам фильтрационных испытаний вязких растворов HCl предложены физико-химические основы процесса проведения кислотной обработки низкотемпературного карбонатного пласта.

4.1. Гидродинамика фильтрации растворов HCl различной вязкости через модель карбонатного пласта

Фильтрация растворов соляной кислоты различной вязкости (табл. 4.1) проведена через образцы керна карбонатного состава трещинно-каверно-порового строения. Цилиндрические образцы керна насыщенные высокоминерализованной водой ($C_{NaCl} = 150$ г/л) имели газопроницаемость по гелию в интервале $K = 0,061-0,171$ мкм², пористость $\phi = 10,68-22,47$ %, размеры длины и диаметра $d = l = 3$ см. Модель пласта составлялась из 3 образцов. Скорость подачи (расход фильтрации) растворов в модели пласта составляла $Q = 0,25$ см³/мин.

Фильтрация растворов кислот проведена по следующей методике: на первом этапе через модель карбонатного пласта прокачена модель пластовой нефти и определена проницаемость по нефти (K_1), после чего в модель пласта закачен фильтрат бурового раствора и определена фазовая проницаемость по нефти после обработки фильтратом бурового раствора (K_2). На следующем этапе проведена кислотная обработка, определение проницаемости модели пласта по нефти (K_3) и расчет коэффициента повышения проницаемости относительно фильтрата бурового раствора $(K_3/K_2-1) \cdot 100\%$.

На рис. 4.1. показано изменение градиента давления по длине и на боковом порте модели карбонатного пласта, при поочередной фильтрации через него нефти, фильтрата бурового раствора и х. ч. 12 мас. % раствора соляной кислоты.



Рис. 4.1. Изменение градиента давления по длине и на боковом порте модели пласта при поочередной фильтрации через него флюидов различного химического состава.

При закачке раствора HCl (12 мас. %, х. ч.) в модель карбонатного пласта наблюдалось повышение градиента давления, что связано со снижением проницаемости керна (рис. 4.1). Микроагрегаты карбонатного коллектора, отрывающиеся от скелета горной породы при закачке раствора, осаждались в поровом пространстве. Происходила частичная коагуляция коллектора, что

привело к увеличению градиента давления. При дальнейшей закачке кислоты, микроагрегаты карбонатного состава растворялись, канал растворения расширялся, как следствие происходило снижение градиента давления. На последнем этапе кислотной обработки происходило образование сквозного канала фильтрации. Результатом от обработки карбонатной породы раствором HCl (12 мас. %, х. ч.) явилось формирование 1-2 неразветвленных каналов фильтрации (рис. 4.2), на образование которых затрачено $V = 1,17$ ед. кислоты (табл. 4.1). Также наблюдалось частичное разрушение торца керн и образование каверны (рис. 4.2). Предполагаемая форма канала фильтрация – коническая.

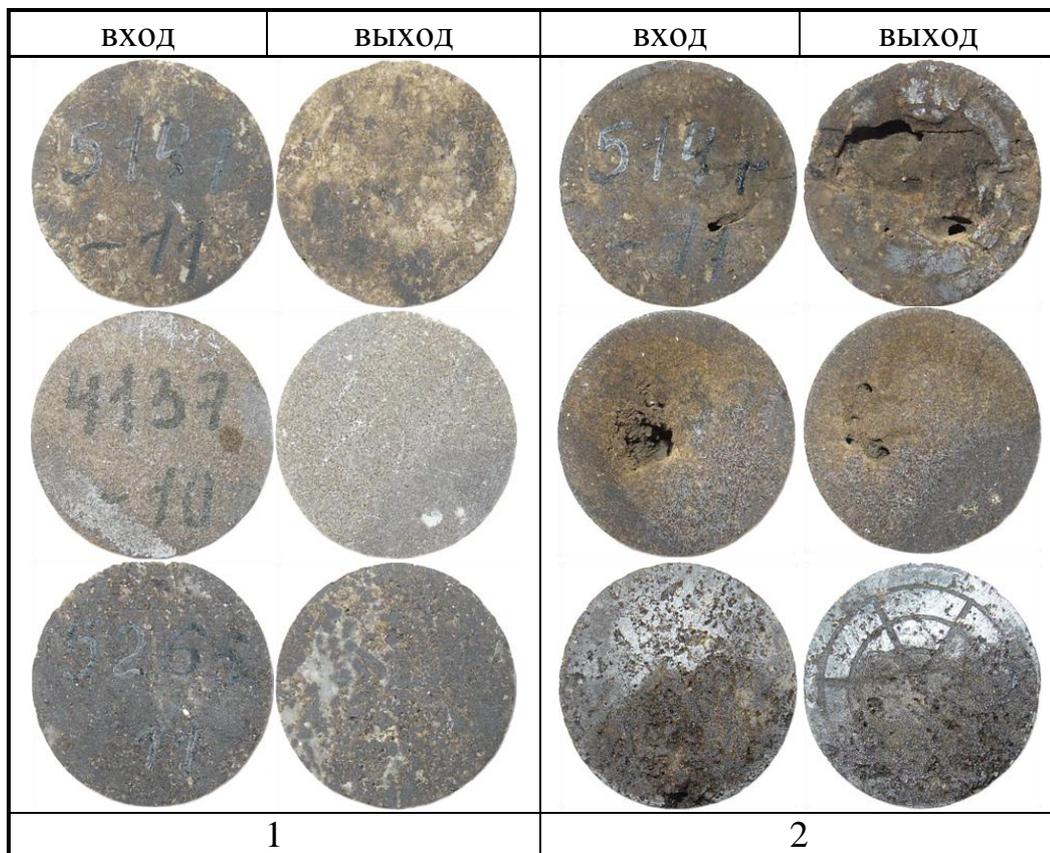


Рис. 4.2. Торцы образцов керн, слагавшие модель пласта, до (1) и после (2) воздействия на него раствором соляной кислоты ($C_{\text{HCl}} = 12$ мас. %, х. ч.).

Гидродинамика фильтрации раствора технологии СКО ($C_{\text{HCl}} = 12$ мас. %) + ПАВ ($C_{\text{Неонол РХП-20}} = 3$ мас. %) (рис. 4.3) и растворов соляной кислоты с повышенной вязкостью подобна гидродинамике фильтрации раствора HCl (12 мас. %, х. ч.), однако поровые объёмы и сформировавшиеся фильтрационные каналы оказались различны.

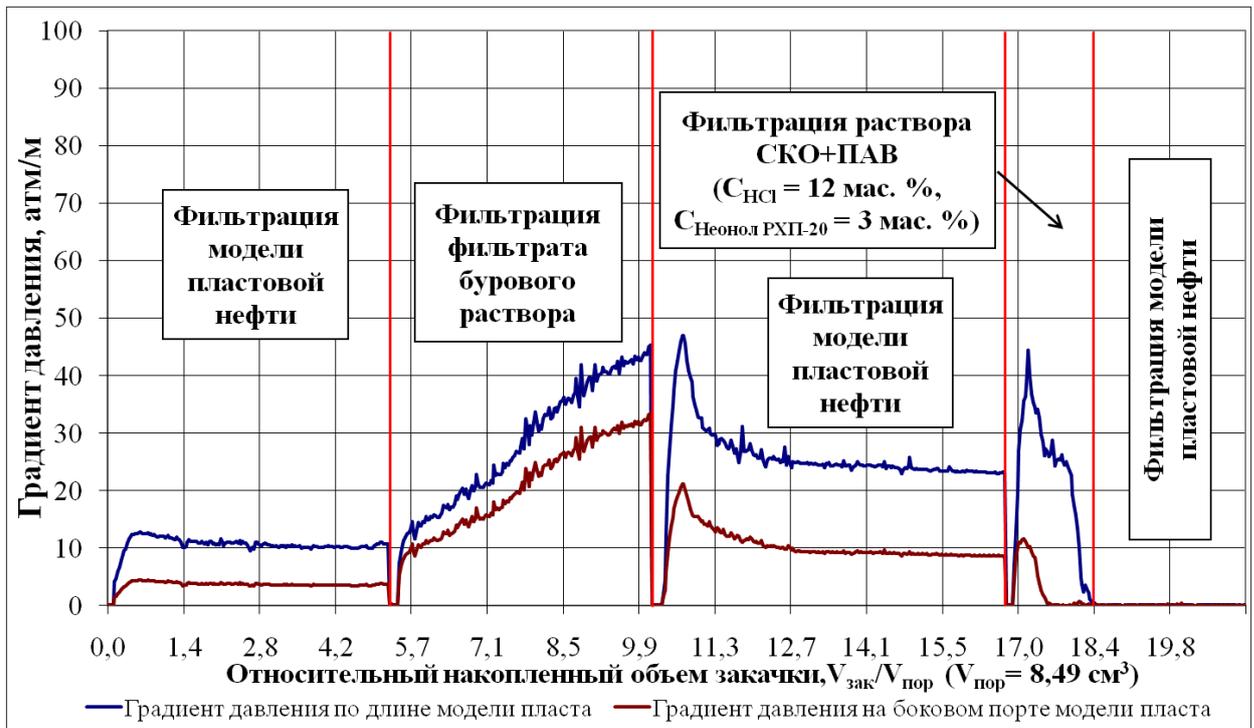


Рис. 4.3. Изменение градиента давления по длине и на боковом порте модели пласта при поочередной фильтрации через него флюидов различного химического состава.

При фильтрации раствора СКО + ПАВ наблюдалось формирование 2-3 высокопроводящих каналов фильтрации (рис. 4.4). Образование большего числа фильтрационных каналов, по сравнению с раствором HCl (12 мас. %, х. ч.), объясняется пониженной скоростью реакции кислотного раствора СКО + ПАВ с карбонатом. Объем прокаченного раствора составил $V = 1,48$ ед. (рис. 4.3).

Закачка в модель пласта раствора соляной кислоты повышенной вязкости HCl (12 мас. %) + Склероглюкан (0,5 мас. %) привела к увеличению градиента давления по длине модели пласта до $GradP = 120$ атм/м (рис. 4.5). Первоначальное затухание фильтрации объясняется высокой вязкостью кислотного раствора и низкой скоростью кислотно-карбонатного взаимодействия. По истечению прокачки через модель пласта кислотного раствора в объеме более $V = 4$ ед., перепад давления постепенно снижался и в конечном итоге достиг нулевых значений (рис. 4.5).

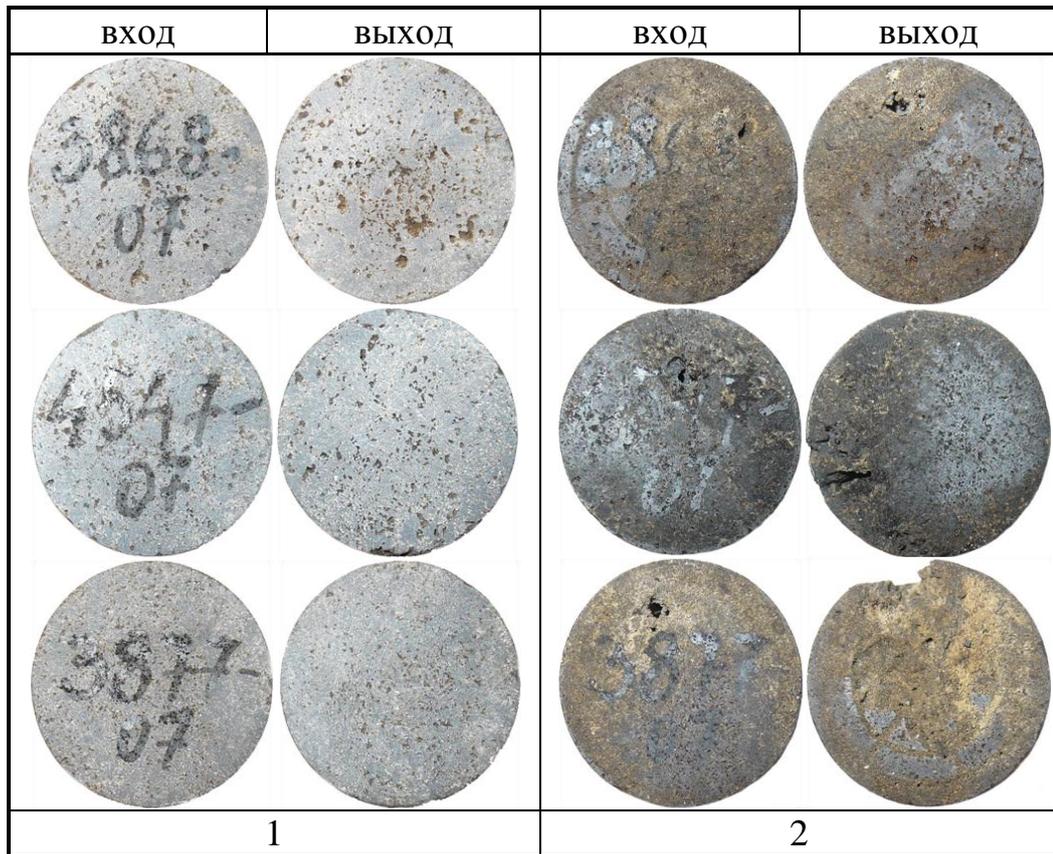


Рис. 4.4. Торцы образцов керна, слагавшие модель пласта, до (1) и после (2) воздействия на него раствором технологии СКО + ПАВ.

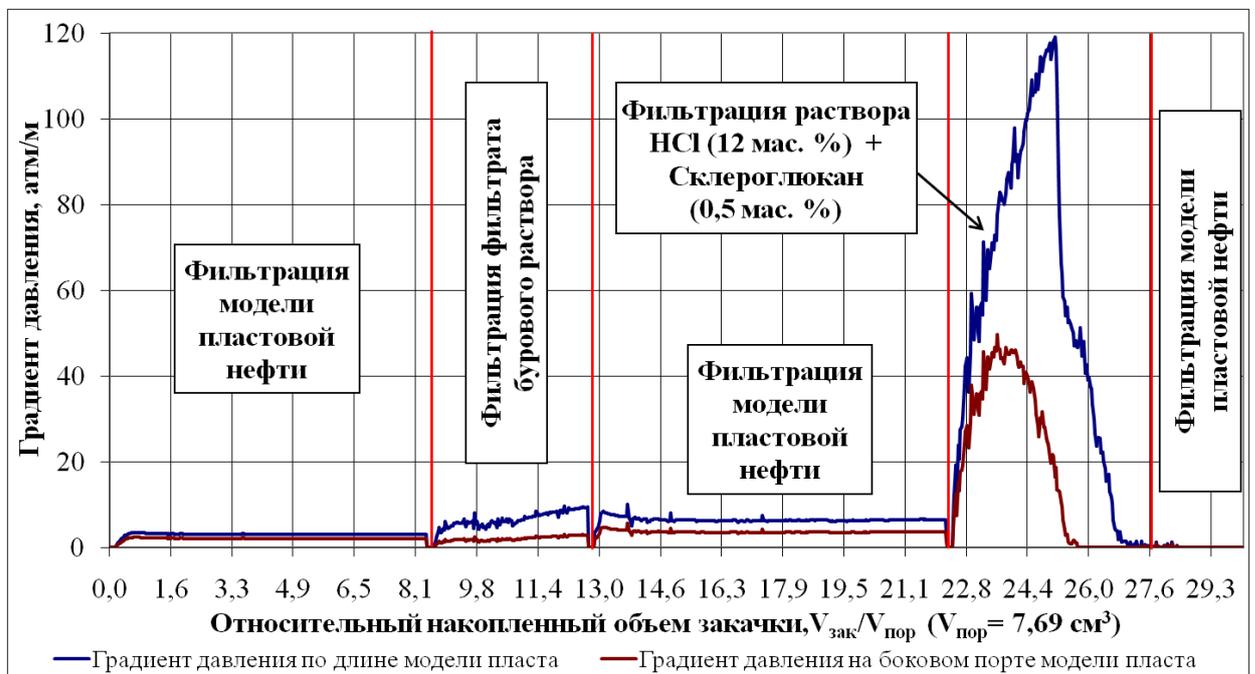


Рис. 4.5. Изменение градиента давления по длине и на боковом порте модели пласта при поочередной фильтрации через него флюидов различного химического состава.

Результаты воздействия на модель пласта раствором соляной кислоты с повышенной вязкостью HCl (12 мас. %) + Склероглюкан (0,5 мас. %) показаны на рис. 4.6. Фильтрация вязкого кислотного раствора привела к образованию одного доминирующего высокопроницаемого канала фильтрации и более 5 менее проницаемых. Предполагаемая форма, системы образовавшихся высокопроницаемых каналов фильтрации – разветвленная.

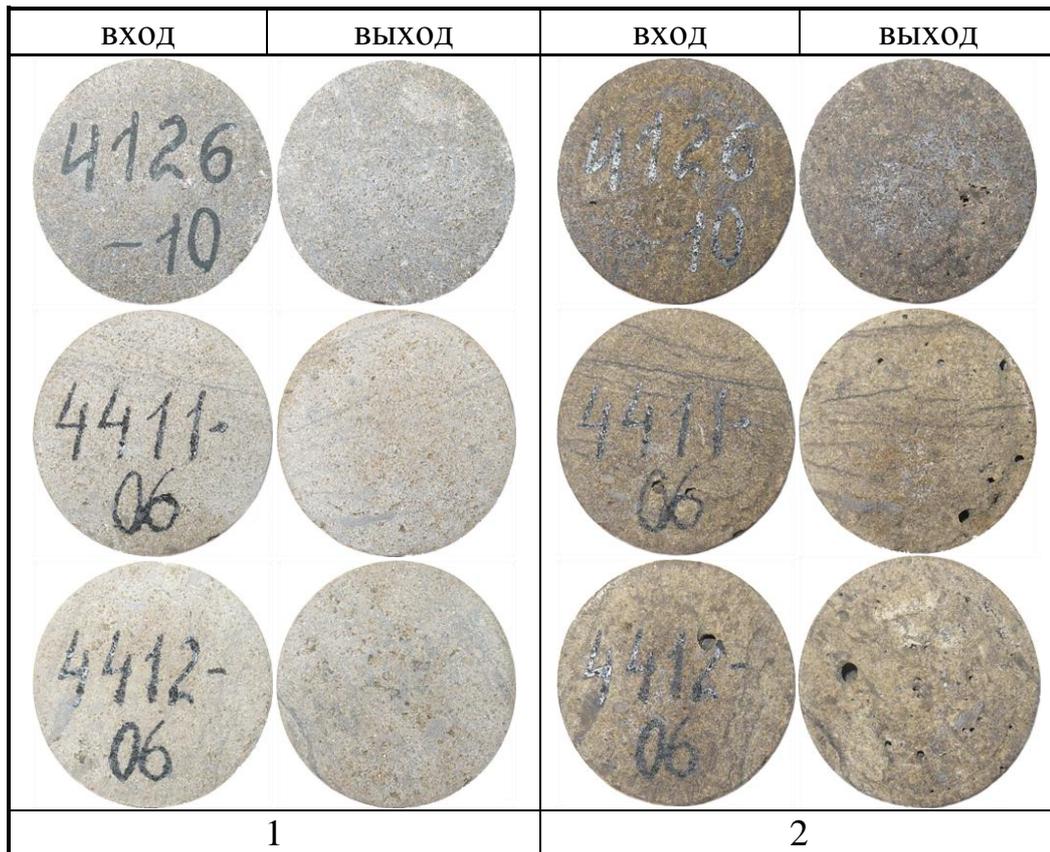


Рис. 4.6. Торцы образцов керн, слагавшие модель пласта, до (1) и после (2) воздействия на него раствором HCl (12 мас. %) + Склероглюкан (0,5 мас. %).

Фильтрация раствора соляной кислоты с повышенной вязкостью HCl (12 мас. %) + Ксантан (0,5 мас. %) через модель пласта во многом схожа с фильтрацией кислотного раствора HCl (12 мас. %) + Склероглюкан (0,5 мас. %) (рис. 4.7). Однако затраченный поровый объем раствора до образования сквозного канала фильтрации оказался меньше – $V = 1,9$ ед. (табл. 4.1). Торцы образцов керн, составлявших модель пласта, до и после воздействия раствором соляной кислоты с повышенной вязкостью HCl (12 мас. %) + Ксантан (0,5 мас. %) показаны на рис. 4.8.

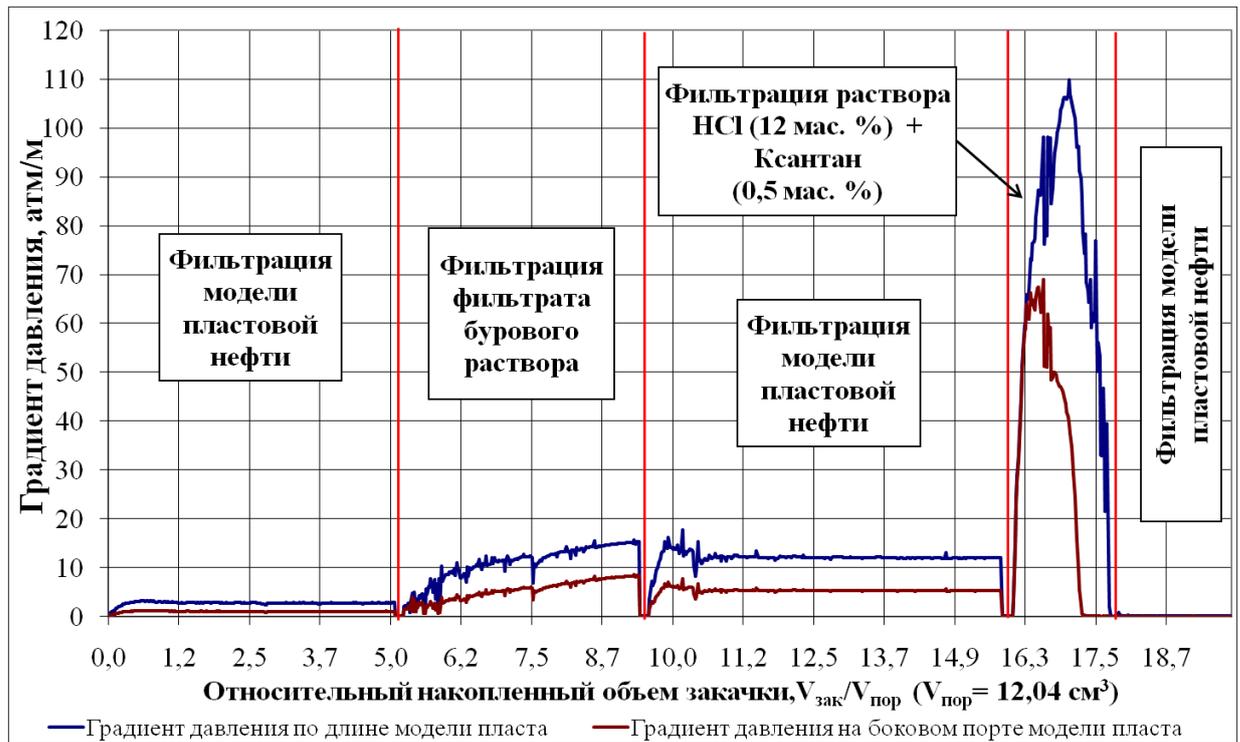


Рис. 4.7. Изменение градиента давления по длине и на боковом порте модели пласта при поочередной фильтрации через него флюидов различного химического состава.

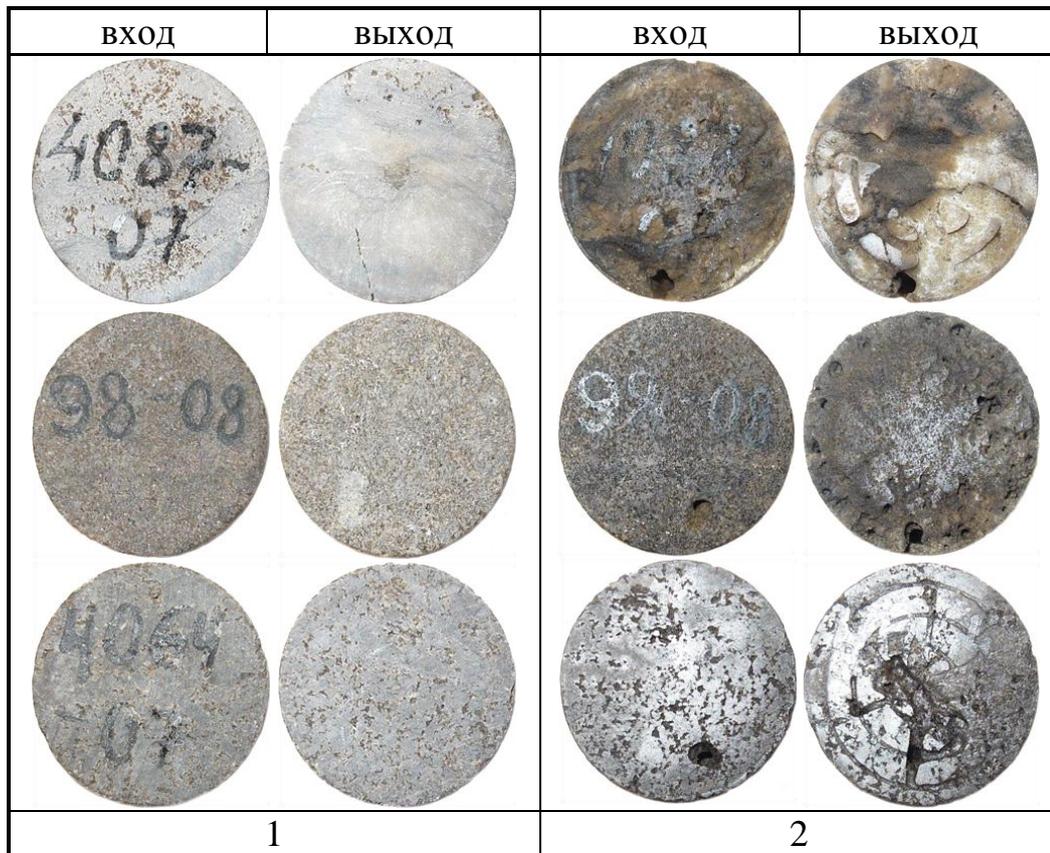


Рис. 4.8. Торцы образцов керн, слагавшие модель пласта, до (1) и после (2) воздействия на него раствором HCl (12 мас. %) + Ксантан (0,5 мас. %).

Отмечено появление одного доминирующего высокопроницаемого канала фильтрации и множества менее проницаемых. Предполагается, что менее проницаемые каналы являются ответвлениями доминирующего канала фильтрации. Из чего сделано предположение, что прокачка раствора HCl (12 мас. %) + Ксантан (0,5 мас. %) через модель карбонатного пласта привела к образованию канала растворения с геометрией червоточины.

При закачке раствора соляной кислоты с повышенной вязкостью HCl (12 мас. %) + Карбоксибетаин (6,5 мас. %) в модель карбонатного пласта отмечен невысокий перепад давления (рис. 4.9), сравнимый с градиентами давления, создаваемыми стандартными растворами HCl. Однако объем раствора затраченный на формирование сквозного канала фильтрации оказался высок – $V = 5,93$ ед. (табл. 4.1).

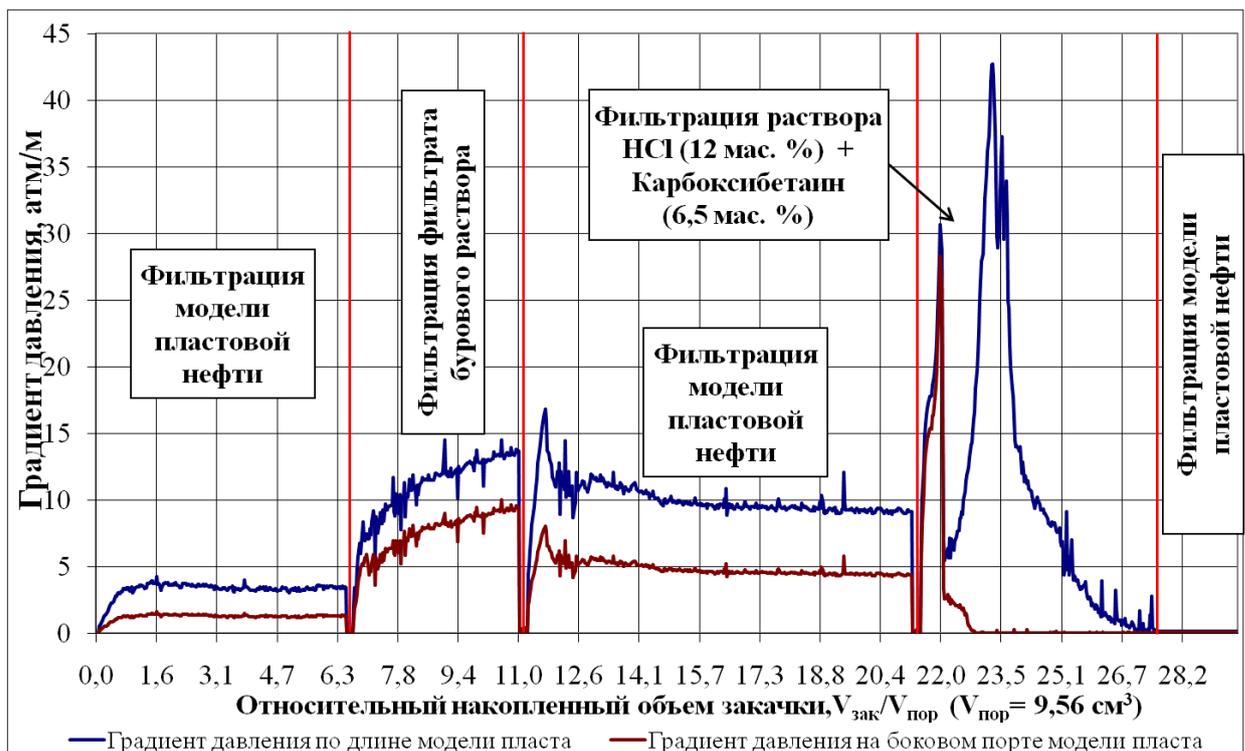


Рис. 4.9. Изменение градиента давления по длине и на боковом порте модели пласта при поочередной фильтрации через него флюидов различного химического состава.

Малый градиент давления, создаваемый кислотным раствором HCl (12 мас. %) + Карбоксибетаин (6,5 мас. %) объясняется следующим фактором. Динамическая вязкость раствора непостоянна, а увеличивается при нейтрализации минералами модели карбонатного пласта. Это приводит к

эффективному отклонению последующих оторочек закачиваемого раствора от прямолинейного движения. Результатом такого воздействия является доминирующий высокопроницаемый канал фильтрации и несколько менее проницаемых (рис. 4.10). Предполагаемая геометрия системы каналов – червоточина.

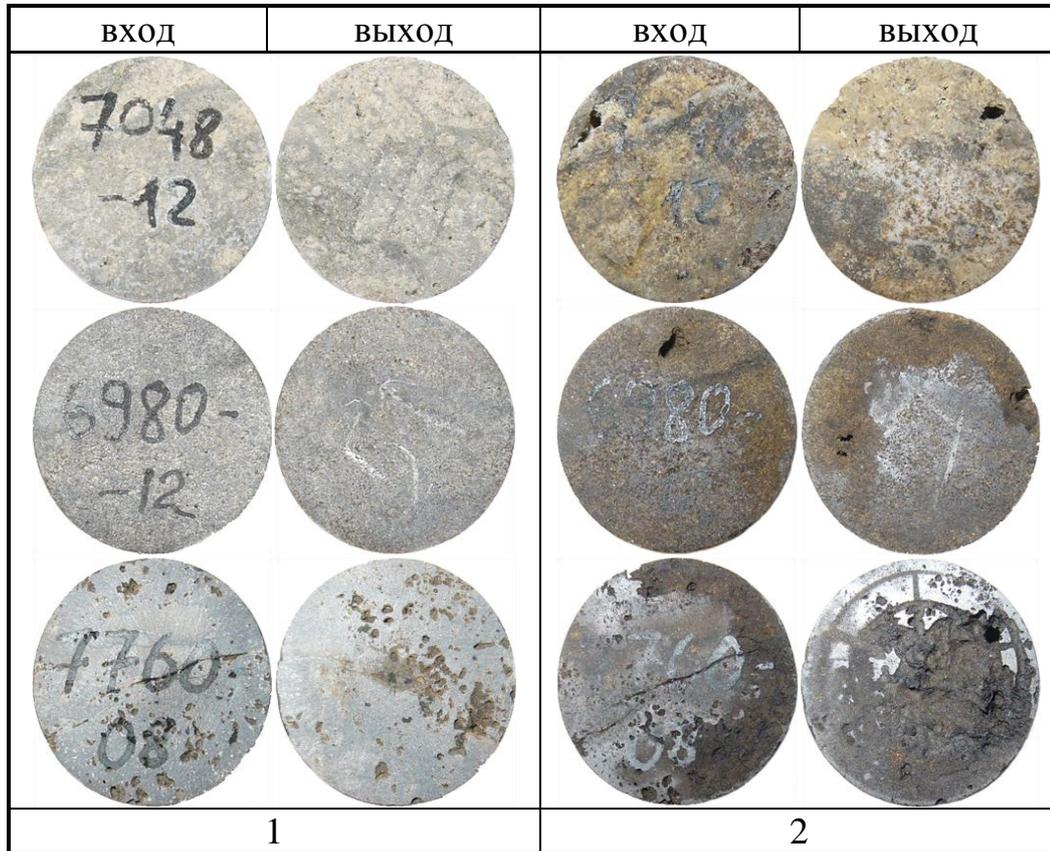


Рис. 4.10. Торцы образцов керна, слагавшие модель пласта, до (1) и после (2) воздействия на него раствором HCl (12 мас. %) + Карбоксибетаин (6,5 мас. %).

Фильтрация раствора соляной кислоты с повышенной вязкостью HCl (12 мас. %) + ПАА (0,8 мас. %) показана на рис. 4.11. При закачке кислотного раствора в модель карбонатного пласта наблюдалось значительное увеличение градиента давления (до более чем $GradP = 700$ атм/м) и остановка насоса (рис. 4.11). Предполагается, что кольматация коллектора происходила негидролизированными макромолекулами ПАА, которые образовались при взаимодействии полимера с минерализованной водой. Измерение проницаемости модели пласта по нефти после закачки кислотного раствора показало ухудшение проводимости коллектора более чем в 200 раз.

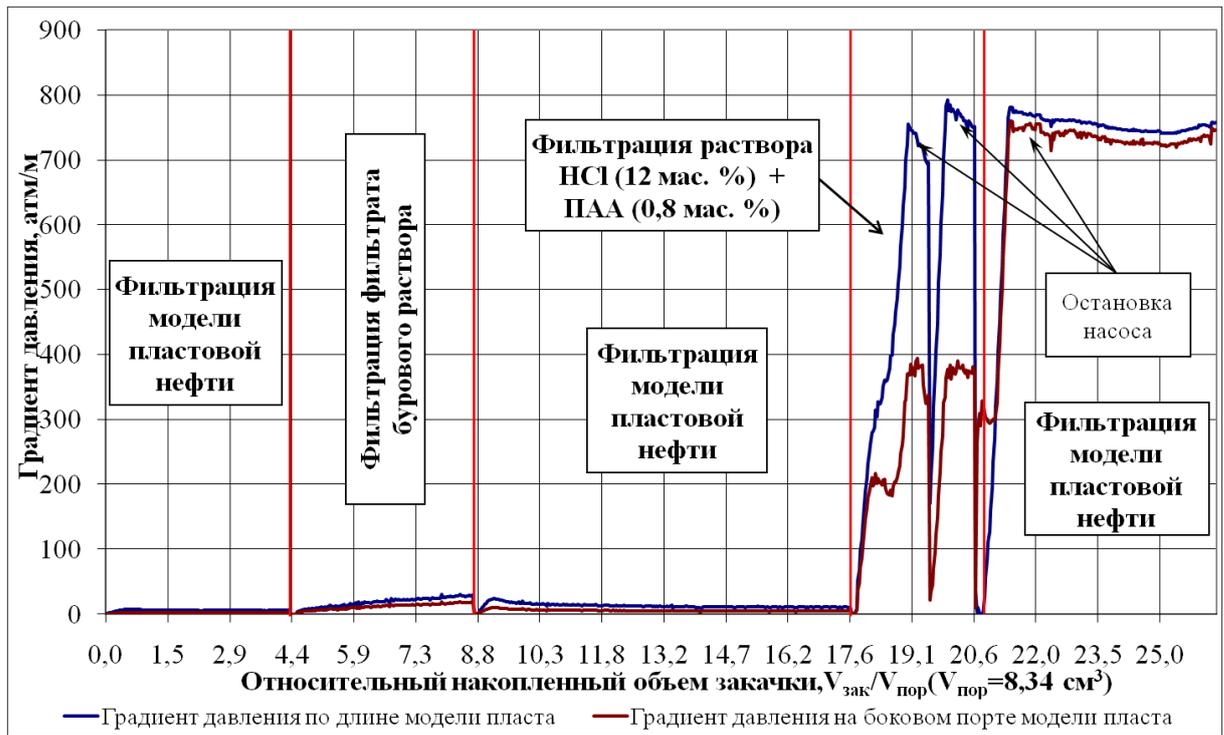


Рис. 4.11. Изменение градиента давления по длине и на боковом порте модели пласта при поочередной фильтрации через него флюидов различного химического состава.

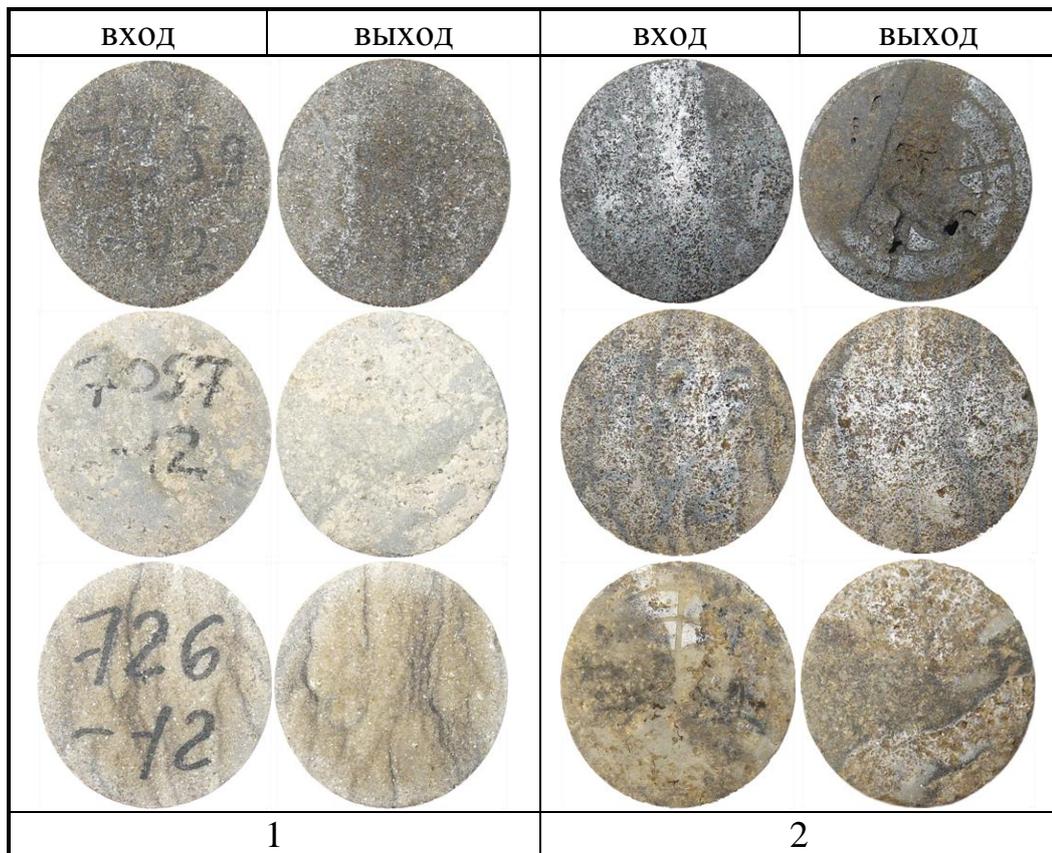


Рис. 4.12. Торцы образцов керна, слагавшие модель пласта, до (1) и после (2) воздействия на него раствором HCl (12 мас. %) + ПАА (0,8 мас. %).

Таблица 4.1

Результаты определения проницаемостей моделей пласта до и после фильтрации растворов кислот с различной вязкостью

№ раствора	Состав кислотного раствора, мас. %	Газопроницаемость, 10^{-3} мкм ²	Пористость, %	Прониц. модели пласта по нефти до обработки, $K_1 \cdot 10^{-3}$, мкм ²	Прониц. модели пласта по нефти после обработки фильтратом бур.раствора, $K_2 \cdot 10^{-3}$, мкм ²	Кол-во прокачанных поровых объемов кислотного раствора, ед.	Прониц. модели пласта по нефти после обработки кислотным раствором, $K_3 \cdot 10^{-3}$, мкм ²	Коэфф. повышения прониц. модели пласта относительно фильтрата бур.раствора, $(K_3/K_2-1) \cdot 100$, %	Скорость подачи раствора, Q , см ³ /мин
1	HCl (12) + Ксантан (0,5)	162,14	20,06	88,01	20,27	1,89	>1000	>100	0,25
2	HCl (12) + Склероглюкан (0,5)	150,37	12,46	81,29	37,05	4,42	>1000	>100	0,25
3	HCl (12) + Карбоксибетаин (6,5)	169,00	15,78	68,99	26,81	5,93	>1000	>100	0,25
4	HCl (12) + ПАА (0,8)	71,96	12,98	38,11	21,62	1,26	<0,1	-216,2	0,25
5	СКО+ПАВ ($C_{HCl} = 12$, $C_{ПАВ} = 3$)	62,30	13,19	23,38	10,46	1,46	>1000	>100	0,25
6	HCl (12, х. ч.)	70,37	14,94	32,57	11,36	1,17	>1000	>100	0,25

Фильтрация кислотного раствора HCl (12 мас. %) + ПАА (0,8 мас. %) не привела к образованию сквозного канала фильтрации. При этом проницаемость модели карбонатного пласта ухудшилась. При фильтрации остальных кислотных растворов проницаемости моделей карбонатного пласта увеличились значительно (табл. 4.1).

Проницаемости моделей пласта после кислотного воздействия измерить невозможно, поскольку отсутствуют условия фильтрации жидкостей в поровом пространстве в соответствии с законом Дарси. Однако приблизительные численные значения проницаемостей керна возможно рассчитать, взяв за основу приложения законов Пуазейля и Дарси к поровому пространству для ламинарного движения потока флюида в трубке с постоянным внутренним диаметром капилляра [72, 73]. Если предположить, что каналы фильтрации имеют радиус $r = 0,1-5$ мм, то численные значения проницаемостей моделей карбонатного пласта по нефти составляют $K = 3-70$ мкм². Таким образом, проницаемости образцов керна увеличиваются многократно по сравнению с начальными значениями.

4.2. Особенности геометрии каналов фильтрации, образованных кислотными растворами в моделях карбонатного пласта

При визуальном осмотре моделей карбонатного пласта, после взаимодействия с растворами кислот, были сделаны предположения о формировании каналов фильтрации различных по форме и разветвленности. Для установления формы сформированных каналов растворами соляной кислоты различной вязкости в моделях пласта, образцы керна проанализированы с помощью исследовательского комплекса на базе рентген-микротомографа SkyScan 1172.

Для сравнения форм каналов фильтрации выбраны образцы керна после взаимодействия с растворами № 1, № 2, № 3, № 6 (табл. 4.1.). Модели пласта после взаимодействия с растворами № 4 и № 5 не проанализированы, поскольку при закачке раствора № 4 в модель пласта не произошло формирование сквозного канала фильтрации. Канал фильтрации образованный раствором № 5 в модели

карбонатного пласта схож с фильтрационным каналом, формируемым раствором № 6. Результаты рентгеновской томографии образцов керна представлены на рис. 4.13.

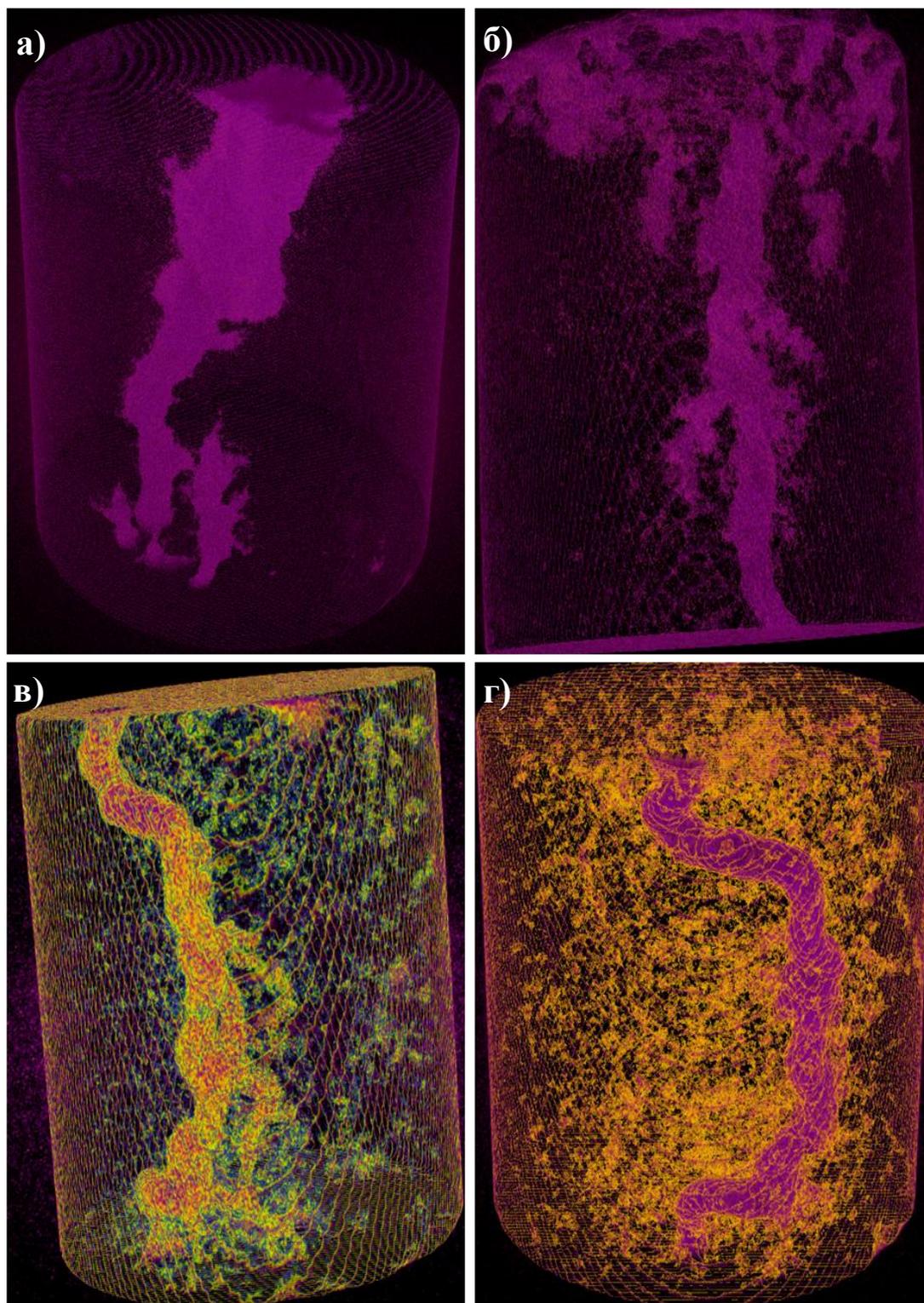


Рис. 4.13. Изображения каналов фильтрации сформированных в моделях пласта раствором х. ч. 12 мас. % соляной кислоты (а) и раствором HCl с добавлением: б) 0,5 мас. % ксантана; в) 0,5 мас. % склероглюкана; г) 6,5 мас. % карбоксибетаина.

Подтверждено формирование различных каналов фильтрации при взаимодействии х. ч. раствора соляной кислоты ($C_{\text{HCl}} = 12$ мас. %) и растворов соляной кислоты с повышенной вязкостью с моделями карбонатного пласта. Высокая интенсивность взаимодействия раствора № 6 с карбонатной породой привела к образованию каверны и одного неразветвленного канала фильтрации (рис. 4.13а). Форма данного канала – коническая. Образование червоточины произошло при взаимодействии раствора № 1 с моделью карбонатного пласта (рис. 4.13б), вследствие низкой скорости кислотно-карбонатной реакции и высокой вязкости кислотного раствора. Форма канала фильтрации, образованного при взаимодействии раствора № 2 с карбонатной породой, характерна для геометрии разветвленного канала. Предполагается, что доминирующий канал образован слиянием множества микроскопических каналов. Точную геометрию канала, сформированного при взаимодействии раствора № 3 с моделью карбонатного пласта, установить затруднительно. Доминирующий канал не имеет ответвлений в данном образце керна. Однако при визуальном осмотре торцов остальных образцов составной модели пласта отмечено наличие микроскопических каналов фильтрации. Из этих данных, можно сделать предположение, что данный канал имеет геометрию конуса, по форме приближенную к червоточине.

4.3. Расчет числа Дамкелера для каналов фильтрации, образованных кислотными растворами в моделях карбонатного пласта

Керновый материал, после проведения кислотного воздействия и рентгеновской томографии, подвержен продольному распилу. Проведено измерение длины и диаметра каналов фильтрации, образованных кислотными растворами. Числа Дамкелера N_{Da} для каналов растворения, сформированных растворами кислот различной вязкости в моделях пласта, рассчитаны по следующей формуле:

$$N_{Da} = \frac{\pi d l k}{Q} \quad (4.1)$$

где k – константа скорости реакции, см/мин; Q – скорость подачи флюида, см³/мин; l – длина канала растворения, см; d – диаметр червоточины, см.

Данное соотношение позволяет подбирать условия для формирования каналов растворения с определенной структурой. Известно, что каналам растворения, обеспечивающим наибольший приток флюида из пласта, при минимальных затратах кислотного раствора – червоточинам, соответствуют значения чисел Дамкелера в пределах $N_{Da} = 0,2-0,6$. Для конических каналов, образующихся при высокой скорости реакции кислоты с горной породы и низкой скорости подачи раствора в коллектор, число Дамкелера $N_{Da} > 0,6$. При противоположных условиях – низкая скорость реакции кислоты с породой и высокая скорость подачи раствора в коллектор, характерно образование разветвленных каналов фильтрации, для которых значение числа Дамкелера $N_{Da} < 0,2$ [52, 64].

Закачка раствора HCl (12 мас. %, х. ч.) в модель карбонатного пласта привела к образованию канала растворения с размерами длины $l = 8,9$ см и диаметра $d = 1,1$ см. Рассчитанное число Дамкелера для данного канала составило $N_{Da} = 1,16$. Исходя из условий интервалов чисел Дамкелера N_{Da} , подтверждено предположение о формировании раствором HCl (12 мас. %, х. ч.) канала фильтрации со структурой конуса (рис. 4.14). Число Дамкелера рассчитанное для фильтрационного канала образованного в модели пласта кислотным раствором СКО ($C_{HCl} = 12$ мас. %) + ПАВ ($C_{\text{Неонол РХП-20}} = 3$ мас. %) составило $N_{Da} = 0,91$, канал фильтрации также имеет геометрию конуса.

Взаимодействие раствора соляной кислоты повышенной вязкости HCl (12 мас. %) + Ксантан (0,5 мас. %) с карбонатной породой привело к формированию канала фильтрации с размерами длины $l = 9$ см и диаметра $d = 0,3$ см. Рассчитанное число Дамкелера для данного канала составило $N_{Da} = 0,32$, следовательно, скорость подачи раствора $Q = 0,25$ см³/мин является приемлемой для фильтрации кислотного раствора.

Для канала, образованного раствором HCl (12 мас. %) + Склероглюкан (0,5 мас. %) в модели пласта число Дамкелера $N_{Da} = 0,08$, что говорит об образовании

разветвленного канала растворения. Для фильтрационного канала образованного в модели пласта раствором соляной кислоты повышенной вязкости HCl (12 мас. %) + Карбоксибетаин (6,5 мас. %) рассчитанное число Дамкелера составило $N_{Da} = 0,71$. Канал фильтрации имеет форму конуса близкую к геометрии червоточкины.

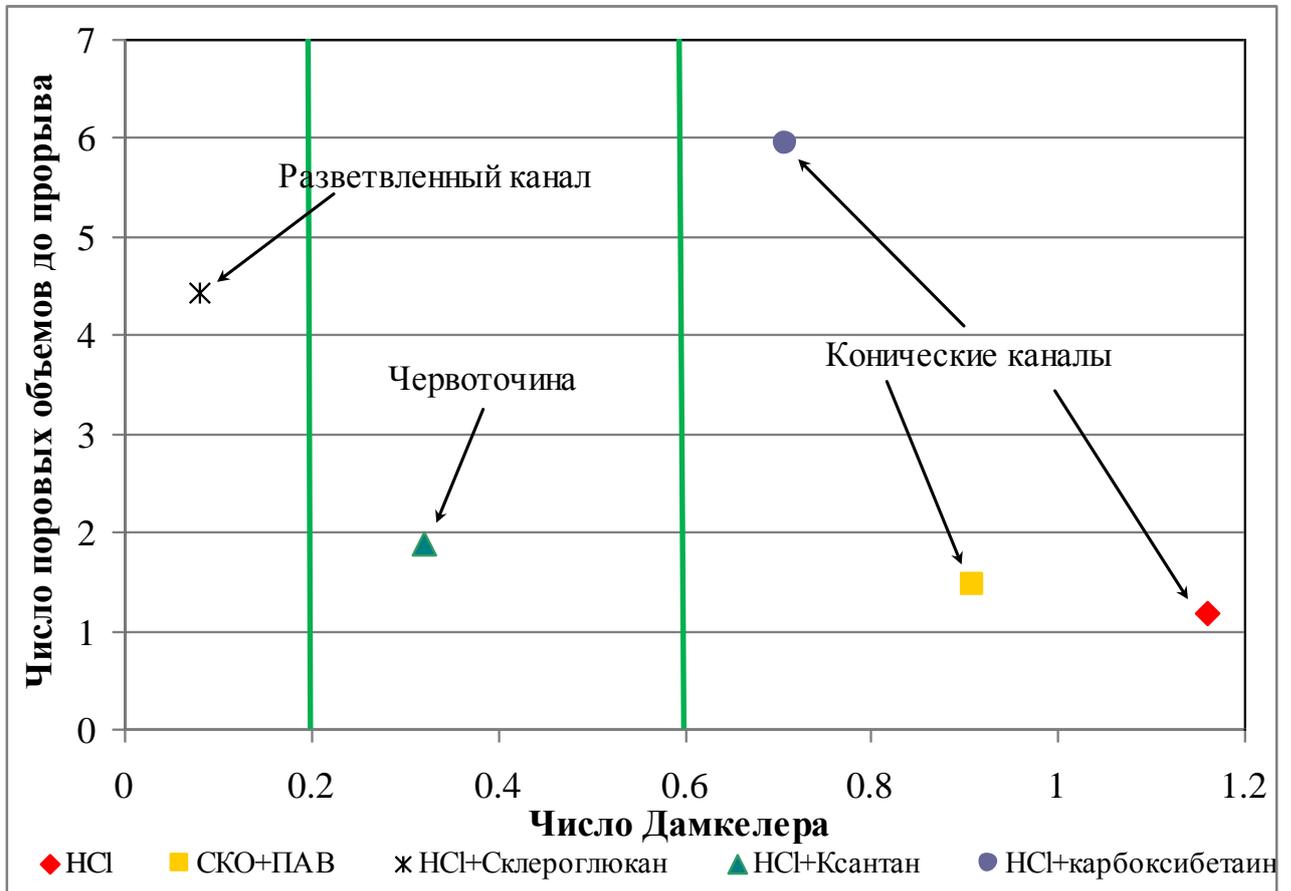


Рис. 4.14. Зависимость поровых объемов растворов кислот до прорыва от числа Дамкелера N_{Da} .

4.4. Влияние скорости подачи и скорости сдвига кислотных растворов на геометрию каналов фильтрации

Одной из главных задач при кислотной обработке карбонатных коллекторов является формирование в продуктивной части пласта каналов растворения с геометрией червоточкины. Задачей является подбор таких значений, при которых образующиеся каналы фильтрации обеспечивали бы наибольший приток углеводородов из пласта при наименьших затратах кислотного раствора на проведение воздействия. Без проведения лабораторных исследований подобрать условия образования червоточин кислотными растворами в карбонатном пласте весьма затруднительно.

При фильтрации растворов соляной кислоты с повышенной вязкостью, через модели пласта со скоростью $Q = 0,25 \text{ см}^3/\text{мин}$, отмечено образование различных по геометрии каналов фильтрации. Поскольку приоритетной задачей при проведении кислотной обработки является формирование червоточин, сделан вывод о необходимости экспериментального подбора приемлемых скоростей подачи вязких кислотных растворов в пласт.

С целью формирования червоточин кислотными растворами в моделях карбонатного пласта, проведено 3 серии опытов по фильтрации растворов соляной кислоты ($C_{\text{HCl}} = 12 \text{ мас. \%}$) с добавлением биополимера ксантан (0,5 мас. %), биополимера склероглюкан (0,5 мас. %) и раствора АПАВ карбоксибетаин (6,5 мас. %). Скорости подачи кислотных растворов в модели карбонатного пласта составляли $Q = 0,01-1,25 \text{ см}^3/\text{мин}$.

Фильтрация кислотных растворов проведена через модель пласта, сформированную из образцов керна карбонатного состава, при внутриворонном давлении $P_{\text{пор}} = 10 \text{ МПа}$, всестороннем давлении обжима $P_{\text{гор}} = 27 \text{ МПа}$, температуре $t = 12 \text{ }^\circ\text{C}$, минерализации воды $C_{\text{NaCl}} = 150 \text{ г/л}$. Начальная проницаемость керна по газу составила $K = 0,068-0,171 \text{ мкм}^2$, пористость $\phi = 11,31-20,19 \text{ \%}$. Главным показателем эффективности проведения кислотных обработок моделей пласта являлось формирование фильтрационных каналов с геометрией червоточины.

В табл. 4.2-4.4 представлены результаты фильтрации вязких кислотных растворов. Для каждого кислотного раствора, в зависимости от скорости его подачи в модель пласта, наблюдалось образование различных по геометрии каналов фильтрации. Определены условия фильтрации для всех кислотных растворов, при которых в моделях пласта формируются червоточины.

Фильтрация раствора соляной кислоты повышенной вязкости HCl (12 мас. %) + Карбоксибетаин (6,5 мас. %) через модель карбонатного пласта со скоростью подачи $Q = 0,05-0,25 \text{ см}^3/\text{мин}$ привела к образованию конических каналов фильтрации. Рассчитанные числа Дамкелера для данных каналов составили $N_{\text{Da}} = 0,97-0,91$ (табл. 4.2). На формирование сквозного канала фильтрации затрачено не

менее $V = 5$ ед. поровых объемов кислотного раствора. При повышении скорости подачи кислотного раствора до $Q = 0,5$ см³/мин результаты от воздействия на породу существенно изменились. На формирование сквозного канала фильтрации затрачен наименьший объем кислотного раствора $V = 3,87$ ед. (рис. 4.15а). При этом образуется червоточина, для которой число Дамкелера составило $N_{Da} = 0,49$. Данная скорость подачи является приемлемой для проведения воздействия на карбонатный пласт раствором соляной кислоты ($C_{HCl} = 12$ мас. %) с добавлением 6,5 мас. % карбоксибетаина. Повышение скоростей подачи раствора в модель карбонатного пласта до $Q = 0,8-1,00$ см³/мин привело к увеличению объема кислотного раствора для формирования сквозного канала фильтрации до $V = 6,04-6,98$ ед. Рассчитанные числа Дамкелера составили $N_{Da} = 0,13-0,09$, что говорит об образовании разветвленных каналов фильтрации.

Вязкие кислотные растворы являются неньютоновскими жидкостями. Вязкость ньютоновских жидкостей в поровом пространстве породы одинакова в независимости от скорости подачи жидкости в пласт. Для неньютоновских жидкостей вязкость различна, поэтому возможно отображение зависимости поровых объемов от скорости их сдвига в поровом пространстве породы. На рис. 4.10б показана зависимость поровых объемов для формирования сквозного фильтрационного канала от скорости сдвига растворов в моделях пласта.

Скорость сдвига в поровом пространстве растворов соляной кислоты повышенной вязкости рассчитана для каждой модели пласта по следующей формуле:

$$\dot{\gamma} = \frac{u}{\phi L}, \quad (4.2)$$

где $\dot{\gamma}$ – скорость сдвига, с⁻¹; ϕ – пористость; L – характеристическая длина, м, которая находится, как $L = 0,05k_k^{0,5}$, где k_k – проницаемость керна, $\cdot 10^{-3}$ мкм²; u – скорость фильтрации, м/с, которая находится, как $u = Q/A$, где Q – скорость подачи кислотного раствора в модель пласта, м/с, A – средняя площадь поперечного сечения поры, м², $A = 1,1 \cdot 10^{-7}$ м² [161].

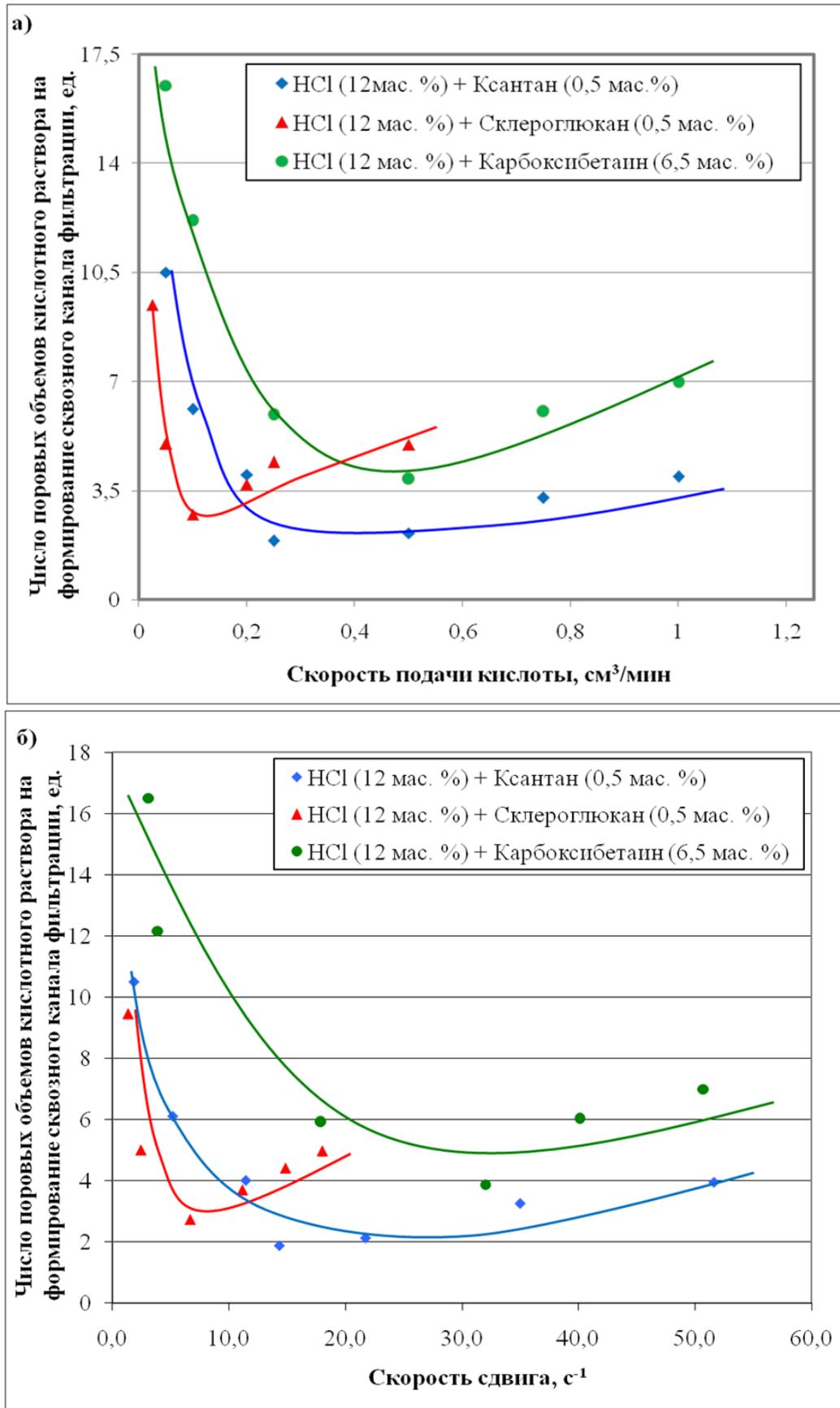


Рис. 4.15. Зависимости числа поровых объемов кислотных растворов до образования сквозного канала фильтрации в моделях карбонатного пласта от скорости подачи кислотных растворов в модель пласта (а) и скорости сдвига растворов в поровом пространстве породы (б).

При скорости подачи $Q = 0,05 \text{ см}^3/\text{мин}$ вязкого кислотного раствора HCl (12 мас. %) + Карбоксибетаин (6,5 мас. %) в модель пласта, скорость сдвига в поровом пространстве составила $\dot{\gamma} = 3 \text{ с}^{-1}$. Увеличение скорости подачи кислотного раствора до $Q = 1 \text{ см}^3/\text{мин}$ привело к увеличению скорости сдвига раствора в поровом пространстве до $\dot{\gamma} = 50,7 \text{ с}^{-1}$ (рис. 4.15б). При скорости сдвига $\dot{\gamma} = 32 \text{ с}^{-1}$ затрачен наименьший объем кислотного раствора ($V = 3,87 \text{ ед.}$) на формирование сквозного канала фильтрации в модели пласта.

Зависимости поровых объемов до образования сквозных каналов фильтрации в моделях пласта кислотными растворами HCl (12 мас. %) + Ксантан (0,5 мас. %) и HCl (12 мас. %) + Склероглюкан (0,5 мас. %) от скорости подачи растворов в пласт и скорости сдвига жидкостей в поровом пространстве породы подобны зависимостям раствора HCl (12 мас. %) + Карбоксибетаин (6,5 мас. %), однако значения различны (рис. 4.15). Скорость подачи раствора HCl (12 мас. %) + Ксантан (0,5 мас. %), при которой в модели пласта сформировалась червоточина, составила $Q = 0,25 \text{ см}^3/\text{мин}$. Скорость сдвига жидкости в поровом пространстве при данной скорости подачи составила $\dot{\gamma} = 11,9 \text{ с}^{-1}$. На проведение кислотной обработки в данных условиях, затрачен наименьший объем кислотного раствора $V = 1,89 \text{ ед.}$ Увеличение скорости подачи кислотного раствора до $Q = 0,5-1 \text{ см}^3/\text{мин}$ привело к образованию разветвленных каналов фильтрации, число Дамкелера для которых составило $N_{Da} = 0,11-0,009$. При этом скорость сдвига кислотного раствора в поровом пространстве модели пласта увеличилась до $\dot{\gamma} = 21,7-51,6 \text{ с}^{-1}$. Снижение скорости подачи раствора до $Q = 0,05-0,2 \text{ см}^3/\text{мин}$ привело к частичному разрушению торцевой поверхности керна модели карбонатного пласта. Поровый объем кислоты для формирования сквозного канала фильтрации возрос до $V = 10,51 \text{ ед.}$ Скорости сдвига раствора HCl (12 мас. %) + Ксантан (0,5 мас. %) в поровом пространстве, при данном интервале скоростей подачи, составили $\dot{\gamma} = 1,6-5,2 \text{ с}^{-1}$. При этом наблюдалось формирование конических каналов фильтрации, для которых число Дамкелера составило $N_{Da} = 1,26-0,76$ (табл. 4.3).

Таблица 4.2

Результаты определения фазовой проницаемости для моделей пласта карбонатного месторождения
до и после фильтрации кислотного раствора HCl (12 мас. %) + Карбоксибетаин (6,5 мас. %)

№ опыта	Газопроницаемость, $\cdot 10^{-3}$ мкм ²	Пористость, %	Прониц. модели пласта по нефти до обработки, $K_1 \cdot 10^{-3}$ мкм ²	Прониц. модели пласта по нефти после обработки фильтратом бур.раствора, $K_2 \cdot 10^{-3}$, мкм ²	Скорость подачи раствора, Q , см ³ /мин	Скорость сдвига кислотного раствора в коллекторе, $\dot{\gamma}$, с ⁻¹	Кол-во прокаченных поровых объемов кислотного раствора, ед.	Прониц. модели пласта по нефти после обработки кислотным раствором, $K_3 \cdot 10^{-3}$, мкм ²	Кэфф. повышения прониц. модели пласта относительно фильтрата бур.раствора, $(K_3/K_2-1) \cdot 100$, %	Безразмерное число Дамкелера, N_{Da}
1	140,87	14,63	81,79	36,12	0,05	3,1	16,50	>1000	>100	0,97
2	89,13	18,47	30,26	9,01	0,1	3,9	12,16	>1000	>100	0,85
3	169,00	13,78	68,99	26,81	0,25	17,9	5,93	>1000	>100	0,71
4	159,11	12,35	72,86	28,74	0,5	32,0	3,87	>1000	>100	0,49
5	118,46	15,41	54,35	19,62	0,75	40,1	6,04	>1000	>100	0,13
6	117,64	16,21	49,14	14,76	1,00	50,7	6,98	>1000	>100	0,09

Таблица 4.3

Результаты определения фазовой проницаемости для моделей пласта карбонатного месторождения
до и после фильтрации кислотного раствора HCl (12 мас. %) + Ксантан (0,5 мас. %)

№ опыта	Газопроницаемость, мк $\text{м}^2 \cdot 10^{-3}$	Пористость, %	Прониц. модели пласта по нефти до обработки, $K_1 \cdot 10^{-3}$, мкм ²	Прониц. модели пласта по нефти после обработки фильтратом бур.раствора, $K_2 \cdot 10^{-3}$, мкм ²	Скорость подачи раствора, Q , см ³ /мин	Скорость сдвига кислотного раствора в коллекторе, $\dot{\gamma}$, с ⁻¹	Кол-во прокачен- ных поровых объемов кислотного раствора, ед.	Прониц. модели пласта по нефти после обработки кислотным раствором, $K_3 \cdot 10^{-3}$, мкм ²	Коэфф. повышения прониц. модели пласта относительно фильтрата бур.раствора, $(K_3/K_2-1) \cdot 100$, %	Безразмер- ное число Дамкелера, N_{Da}
1	68,45	16,74	22,61	8,54	0,05	1,9	10,51	>1000	>100	1,26
2	159,61	18,42	78,54	32,49	0,1	5,2	6,12	>1000	>100	0,94
3	91,25	12,63	47,16	11,73	0,2	11,5	4,02	>1000	>100	0,76
4	115,37	14,19	65,01	20,27	0,25	14,3	1,89	>1000	>100	0,32
5	124,59	19,46	51,95	21,09	0,5	21,7	2,14	>1000	>100	0,11
6	107,11	16,81	52,37	19,16	0,75	35,0	3,27	>1000	>100	0,06
7	142,86	17,55	61,20	24,97	1	51,6	3,96	>1000	>100	0,009

Таблица 4.4

Результаты определения фазовой проницаемости для моделей пласта карбонатного месторождения
до и после фильтрации кислотного раствора HCl (12 мас. %) + Склероглюкан (0,5 мас. %)

№ опыта	Газопроницаемость, мк $\text{м}^2 \cdot 10^{-3}$	Пористость, %	Прониц. модели пласта по нефти до обработки, $K_1 \cdot 10^{-3}$, мкм ²	Прониц. модели пласта по нефти после обработки фильтратом бур.раствора, $K_2 \cdot 10^{-3}$, мкм ²	Скорость подачи раствора, Q , см ³ /мин	Скорость сдвига кислотного раствора в коллекторе, $\dot{\gamma}$, с ⁻¹	Кол-во прокачен- ных поровых объемов кислотного раствора, ед.	Прониц. модели пласта по нефти после обработки кислотным раствором, $K_3 \cdot 10^{-3}$, мкм ²	Кэфф. повышения прониц. модели пласта относительно фильтрата бур.раствора, $(K_3/K_2-1) \cdot 100$, %	Безразмер- ное число Дамкелера, N_{Da}
1	78,93	12,48	22,04	8,72	0,025	1,3	9,46	>1000	>100	0,91
2	146,18	18,71	68,46	14,85	0,05	2,4	5,01	>1000	>100	0,74
3	171,64	14,86	79,61	21,43	0,1	6,7	2,74	>1000	>100	0,26
4	162,51	17,29	86,27	30,11	0,2	11,2	3,71	>1000	>100	0,12
5	98,37	12,63	31,29	7,05	0,25	14,9	4,42	>1000	>100	0,08
6	82,32	19,05	37,51	10,06	0,5	18,0	4,98	>1000	>100	0,01

При скорости подачи $Q = 0,2-0,5 \text{ см}^3/\text{мин}$ кислотного раствора HCl (12 мас. %) + Склероглюкан (0,5 мас. %) в модели карбонатного пласта формировались разветвленные каналы фильтрации, рассчитанные числа Дамкелера не превышали $N_{Da} = 0,12-0,01$ (табл. 4.4). Скорости сдвига кислотного раствора в поровом пространстве составили $\dot{\gamma} = 18-11,2 \text{ с}^{-1}$. Снижение скорости подачи раствора HCl (12 мас. %) + Склероглюкан (0,5 мас. %) до $Q = 0,1 \text{ см}^3/\text{мин}$ и скорости сдвига жидкости до $\dot{\gamma} = 6,8 \text{ с}^{-1}$ привело к образованию червоточины, число Дамкелера для которой составило $N_{Da} = 0,26$. На формирование сквозного канала фильтрации израсходован наименьший объем кислотного раствора $V = 2,74$. Дальнейшее снижение скоростей подачи до $Q = 0,05-0,025 \text{ см}^3/\text{мин}$ и скоростей сдвига до $\dot{\gamma} = 2,4-1,3 \text{ с}^{-1}$ привело к значительному увеличению объема раствора на формирование сквозного канала фильтрации $V = 5,01-9,46$ (табл. 4.4). При данных условиях проведения кислотной обработки наблюдалось образование конических каналов фильтрации.

4.5. Физико-химические основы процесса кислотной обработки низкотемпературного карбонатного пласта вязкими растворами HCl

В настоящее время на территории Непско-Ботуобинской антеклизы открыто 22 месторождения нефти и газа. Самые крупные месторождения (Чаяндинское, Верхнечонское, Талаканское) располагаются в сводовой части антеклизы. Данные месторождения образуют основную долю извлекаемых запасов нефти категорий C_1+C_2 и определяют значимость зоны как крупной базы нефтегазодобывающей промышленности региона. Основными разрабатываемыми пластами являются B_1, B_{10} . Температуры пластов составляют $t_{пл} = 10-12 \text{ }^\circ\text{C}$, давления $P_{пл} = 10-12 \text{ МПа}$, минерализация пластовых вод превышает 150 г/л NaCl . Продуктивные отложения представлены известняками и доломитами. Тип коллектора – трещинно-каверно-поровый [2].

Область ПЗП пород-коллекторов, в отличие от других участков пласта, наиболее подвержена физико-химическим и термодинамическим изменениям. Как в процессе строительства скважин (крепление ствола скважины и освоение,

вскрытие залежи бурением), так и в процессе их эксплуатации (запланированные и аварийные ремонтные работы) происходит значительное снижение проницаемости коллектора. Вследствие ухудшения проницаемости ПЗП происходит потеря большей части энергии, необходимой для движения углеводородных флюидов при разработке залежей.

Основным методом восстановления и увеличения низкой проницаемости ПЗП является кислотная обработка коллектора. Сущность кислотной обработки заключается в закачке раствора в область ПЗП при давлении ниже давления разрыва пласта. При выборе растворов кислот для проведения процесса кислотной обработки особенно важным является знание недостатков и преимуществ кислотных растворов. Выбор кислотного раствора с определенными физико-химическими характеристиками, позволяет не только очистить ПЗП от утяжелителей технологических жидкостей, привнесенных взвесей, шлама, но и увеличить охват пласта кислотным воздействием, создать каналы фильтрации, которые способствуют наибольшему притоку углеводородов из пласта при наименьших затратах кислотного раствора на проведение обработки.

Для кислотной обработки призабойной зоны нагнетательных и добывающих скважин низкотемпературных засоленных карбонатных пластов выбраны растворы соляной кислоты ($C_{HCl} = 12$ мас. %) с добавлением раствора АПАВ карбоксибетаин (6,5 мас. %), биополимеров ксантан (0,5 мас. %) и склероглюкан (0,5 мас. %).

Перед проведением процесса кислотного воздействия на ПЗП карбонатного пласта осуществляется обустройство территории возле скважины для приготовления вязких кислотных растворов. Приготовление вязких кислотных растворов проводится на кусте скважины, или на растворном узле. Рабочий раствор готовится посредством постепенного добавления загустителя в раствор HCl (12 мас. %) при постоянном перемешивании методом круговой циркуляции. Перемешивание прекращают после полной гомогенизации раствора.

Процесс воздействия на ПЗП вязкими кислотными растворами включает комплекс мероприятий, который выполняется в определенной

последовательности. Комплекс мероприятий включает в себя подготовительные работы, проведение процесса воздействия на ПЗП вязкими кислотными растворами и освоение скважин после обработки. Качественное проведение всех работ обеспечивает высокую успешность воздействия на ПЗП и, как следствие, повышение производительности скважин.

Подготовительные работы осуществляются в следующей последовательности: шаблонирование эксплуатационной колонны и НКТ, проведение промыслово-геофизических и гидродинамических исследований скважин, измерение показателей работы скважины (определение затрубного и линейного давлений, дебита), доставка на скважину оборудования, агрегатов, а также необходимого количества реагентов и продавочной жидкости.

Воздействие на призабойную зону низкотемпературного засолоненного карбонатного коллектора проводят в несколько этапов. На первом этапе производится обессолевание коллектора. Для этого в скважину закачивается пресная вода в объеме 3-4 м³ на 1 м перфорированной мощности пласта [36]. Затем проводится воздействие на ПЗП вязкими кислотными растворами HCl (12 мас. %) в объеме 0,6 м³ на 1 м перфорированной мощности пласта, со временем выдержки на реакцию 8-12 часов. После чего скважина промывается для очищения от продуктов реакции, которые поступают в емкость с технической водой. Затем производится откачка из емкости в систему нефтесбора.

Для эффективного воздействия вязкими растворами HCl (12 мас. %) в нагнетательных скважинах при глубине залегания менее 2000 м, мощность интервала до водонефтяного контакта должна быть не менее 2 м, средняя амплитуда более 0,6. При обработках добывающих скважин с глубиной залегания менее 2000 м мощность интервала до водонефтяного контакта должна составлять не менее 3 м, нефтенасыщенная толщина не менее 2 м, средняя амплитуда более 0,6.

4.6. Выводы по четвертой главе

1. Воздействие на модели карбонатного пласта х. ч. раствором соляной кислоты ($C_{\text{HCl}} = 12$ мас. %) и раствором СКО ($C_{\text{HCl}} = 12$ мас. %) + ПАВ ($C_{\text{Неонол РХП-20}} = 3$ мас. %) в термобарических условиях ($P = 10$ МПа, $t = 12$ °С) со скоростью подачи $Q = 0,25$ см³ привело к формированию одного канала фильтрации конической формы. При фильтрации растворов соляной кислоты ($C_{\text{HCl}} = 12$ мас. %) с добавлением загустителей (0,5 мас. % ксантана, 0,5 мас. % склероглюкана, 6,5 мас. % карбоксибетаина) произошло формирование различных каналов фильтрации – разветвленного, червоточины, конического.

2. Формы образовавшихся каналов фильтрации установлены на базе рентген-микротомографа SkyScan 1172. Рассчитаны числа Дамкелера N_{Da} для всех каналов фильтрации, сформированных в моделях пласта растворами соляной кислоты различной вязкости. Проведена корреляция между полученными значениями чисел Дамкелера N_{Da} и формой каналов фильтрации.

3. Построены зависимости объемов растворов соляной кислоты ($C_{\text{HCl}} = 12$ мас. %) с добавлением 0,5 мас. % биополимеров ксантан, склероглюкан и 6,5 мас. % раствора АПАВ карбоксибетаин затраченных на образование сквозных каналов растворения в моделях пласта от скорости их подачи и скорости сдвига растворов в пласте. Установлены условия, при которых в модели карбонатного пласта формируются червоточины.

4. По результатам экспериментальных исследований выданы рекомендации по проведению процесса кислотной обработки призабойных зон добывающих и нагнетательных скважин низкотемпературных карбонатных пластов с высокой минерализацией пластовых вод.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Определены реологические показатели растворов соляной кислоты ($C_{\text{HCl}} = 12$ мас. %) с добавлением 0,1-1,5 мас. % биополимеров ксантан и склероглюкан, 0,1-3 мас. % синтетического полимера ПАА, 1-10 мас. % раствора АПАВ карбоксибетаин при температуре $t = 12$ °С и давлении $P = 10$ МПа. Динамическая вязкость и показатель неньютоновского поведения жидкости при оптимальных концентрациях загустителей составили $\eta = 131,51-62,52$ мПа·с и $n = 0,378$ для раствора HCl (12 мас. %) + Ксантан (0,5 мас. %), $\eta = 107,51-48,60$ мПа·с и $n = 0,424$ для HCl (12 мас. %) + Склероглюкан (0,5 мас. %), $\eta = 99,05-46,37$ мПа·с и $n = 0,449$ для HCl (12 мас. %) + Карбоксибетаин (6,5 мас. %), $\eta = 112,89-58,53$ мПа·с и $n = 0,547$ HCl (12 мас. %) + ПАА (0,8 мас. %) при скорости сдвига $\dot{\gamma} = 25-100$ с⁻¹. Вязкость раствора HCl (12 мас. %) + ПАА (0,8 мас. %) снижается до $\eta = 23,85-13,00$ мПа·с при увеличении минерализации до $C_{\text{NaCl}} = 150$ г/л. При добавлении загустителей межфазное натяжение раствора соляной кислоты ($C_{\text{HCl}} = 12$ мас. %) на границе с нефтью снижается в 2,7-128,2 раз.

2. По результатам растворения образцов кальцита CaCO_3 и доломита $\text{Ca}_{1,16}\text{Mg}_{0,84}(\text{CO}_3)_2$ в растворах соляной кислоты различной вязкости, построены кинетические кривые зависимости убыли масс карбонатов от времени растворения. Подобрано кинетическое уравнение для вычисления коэффициентов массопередач K_M при реакциях кальцита CaCO_3 и доломита $\text{Ca}_{1,16}\text{Mg}_{0,84}(\text{CO}_3)_2$ с растворами соляной кислоты с различной вязкостью. Рассчитаны скорости реакций V_p взаимодействия карбонатных минералов с раствором соляной кислоты ($C_{\text{HCl}} = 12$ мас. %, х. ч.) и растворами HCl с добавлением загустителей. По уравнению Аррениуса определены энергии активации реакций E_a взаимодействия растворов кислот с карбонатными минералами для интервала температур $t = 10-25$ °С, при минерализации воды $C_{\text{NaCl}} = 150$ г/л. Отмечено значительное увеличение вязкости раствора HCl (12 мас. %) + Карбоксибетаин (6,5 мас. %), что связано с изменением размеров мицелл ПАВ. В нейтрализованном растворе размеры мицелл составили более 2000-7000 нм, в то время как при концентрации HCl 12 мас. % более 60 % мицелл раствора имели размер в пределах 1-10 нм.

3. Установлены характеристики фильтрации растворов соляной кислоты различной вязкости ($C_{\text{HCl}} = 12$ мас. %) при их движении в пором пространстве моделей карбонатного пласта при $t = 12$ °С, $P = 10$ МПа. Воздействие растворами кислот привело к повышению проницаемостей моделей пласта до $K = 3-70$ мкм², однако образующиеся каналы растворения оказались различны по геометрии. Фильтрации маловязких растворов HCl при скорости подачи $Q = 0,25$ см³ привели к формированию неразветвленных фильтрационных каналов конической формы. При воздействии на модель пласта растворами соляной кислоты с повышенной вязкостью произошло формирование различных каналов фильтрации – разветвленного, червоточины, конического. Вычислены числа Дамкелера N_{Da} для каждого фильтрационного канала сформированного растворами кислот в моделях пласта.

4. Экспериментально определены скорости подачи растворов соляной кислоты ($C_{\text{HCl}} = 12$ мас. %) с добавлением загустителей, при которых в моделях пласта образовались каналы растворения со структурой червоточины. Скорость подачи для формирования червоточины для вязкого кислотного раствора HCl (12 мас. %) + Ксантан (0,5 мас. %) составила $Q = 0,25$ см³/мин, для раствора HCl (12 мас. %) + Склероглюкан (0,5 мас. %) $Q = 0,2$ см³/мин, для раствора HCl (12 мас. %) + Карбоксибетаин (6,5 мас. %) $Q = 0,5$ см³/мин.

По результатам лабораторных исследований физико-химических и фильтрационных характеристик растворов соляной кислоты с повышенной вязкостью **выданы рекомендации** по проведению кислотного воздействия на призабойные зоны добывающих и нагнетательных скважин низкотемпературных засоленных карбонатных пластов.

Перспективы дальнейшей разработки темы заключаются в исследовании физико-химических свойств растворов соляной кислоты с повышенной вязкостью при комплексировании загустителей (биополимеров и вязкоупругих ПАВ) и оценке их взаимодействия с карбонатными породами в термобарических (палстовых) и атмосферных условиях.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Геополитические приоритеты энергетической стратегии России / А. Г. Коржубаев, В. И. Курилов, А. Б. Левинталь, И. И. Меламед // Азиатско-Тихоокеанский регион. – 2012. – № 1. – С. 7-19.
2. Месторождения нефти и газа центральной части Непско-Ботубинской антеклизы / В. Н. Воробьев, С. А. Моисеев, В. А. Топешко, В. С. Ситников // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. – 2006. – № 7. – С. 4-17.
3. Перспективные технологии разработки и вовлечения запасов низкопроницаемых доломитовых коллекторов Восточной Сибири / С. Ю. Паньков, Р. А. Мухутдинов, А. М. Хайдар [и др.] // Нефтяное хозяйство. – 2012. – № 11. – С. 48-51.
4. Глущенко, В.Н. Нефтепромысловая химия: изд. в 5 т. / В. Н. Глущенко, М. А. Силин. – М.: Интерконтакт Наука, 2010. – Т. 4. – 703 с.
5. Кислотные обработки: составы, механизмы реакций, дизайн / В. Н. Глущенко [и др.]. – Уфа: АН РБ, Гилем, 2010. – 392 с.
6. Новые кислотные составы для селективной обработки карбонатных порово-трещиноватых коллекторов / А. И. Шипилов, Е. В. Крутихин, Н. В. Кудреватых, А. И. Миков // Нефтяное хозяйство. – 2012. – № 2. – С.80-83.
7. Diversion and Cleanup Studies of Viscoelastic Surfactant-Based Self-Diverting Acid / V. Lungwitz, C. Fredd, M. Brady et al. // Society of Petroleum Engineers: Production and Operation. – 2007. – Vol. 22, N 1. – P. 121-127.
8. Yang, J. Viscoelastic Wormlike Micelles and Their Applications / J. Yang // Current Opinion in Colloid and Interface Science. – 2002. – Vol. 7, N 5. – P. 276-281.
9. Рудый, М. И. Загущенные кислотные растворы на основе биополимеров / М. И. Рудый // Оборудование и технологии для нефтегазового комплекса. – 2010. – № 5. – С. 28-30.
10. Ермаков, Д. М. Применение биополимеров в нефтедобыче / Д. М. Ермаков // Нефть. Газ. Новации. – 2012. – № 7. – С. 34-36.
11. Taylor, K. C. Laboratory Evaluation of In-Situ Gelled Acids for Carbonate Reservoirs / K. C. Taylor, H. A. Nasr-El-Din // Society of Petroleum Engineers Journal. – 2003. – Vol. 4, N 8. – P. 426-434.
12. Силин, М. А. Исследование и разработка составов вязкоупругих технологических жидкостей на основе ПАВ / М. А. Силин, Л. А. Магадова, В. В. Пономарева // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2010. – № 10. – С. 30-34.
13. Исследование ксантановых загустителей, применяемых в технологиях кислотного гидравлического разрыва пласта / М. А. Силин, Л. А. Магадова, В. В. Пономарева [и др.] // Технологии нефти и газа. – 2010. – № 2. – С. 25-28.

14. Максимов, Е. М. Литология природных резервуаров нефти и газа: учеб. пособие / Е. М. Максимов. – М. : ЦентрЛитНефтеГаз, 2008. – 432 с.
15. Al-Anzi, E. Positive reactions in carbonate reservoir stimulation / E. Al-Anzi, M. Al-Mutawa, N. Al-Habib // Schlumberger Oilfield Review. – 2004. – Vol. 5, N 3. – P. 28-45.
16. Геология и геохимия нефти и газа: учебник / О. К. Баженова [и др.]. – М. : Издательство Московского университета, 2012. – 432 с.
17. Wayne, M. A. Geology of carbonate reservoirs / M. A. Wayne. – Texas : Wiley, 2008. – 296 p.
18. Кристиан, М. Увеличение продуктивности и приемистости скважин / М. Кристиан, С. Сокол, А. Константинеску. – М. : Недра, 1985. – 185 с.
19. Солодовников, А. О. Формирование червоточин кислотообразующими реагентами в модели карбонатного пласта / А. О. Солодовников, О. В. Андреев, К. В. Киселев // Нефть и газ. Известия вузов. – 2012. – № 6. – С. 59-63.
20. Солодовников, А. О. Взаимодействие растворов кислотообразующих реагентов с минералами карбонатных коллекторов / А. О. Солодовников, О. В. Андреев, К. В. Киселев // Вестник Тюменского государственного университета. – 2011. – № 5. – С. 149-156.
21. Солодовников, А. О. Влияние скорости закачки растворов кислотообразующих реагентов на структуру каналов фильтрации / А. О. Солодовников, О. В. Андреев, К. В. Киселев // Башкирский химический журнал. – 2013. – № 1. – С. 135-137.
22. Бурдынь, Т. А. Химия нефти, газа и пластовых вод / Т. А. Бурдынь, Ю. Б. Закс. – М. : Недра, 1978. – 277 с.
23. Сургучев, М. Л. Методы извлечения остаточной нефти / М. Л. Сургучев, А. Т. Горбунов, Д. П. Забродин. – М. : Недра, 1991. – 347 с.
24. Солодовников, А. О. Применение CO₂-содержащих составов для повышения нефтеотдачи пластов / А. О. Солодовников, О. В. Андреев // Нефть и газ. Известия вузов. – 2012. – № 5. – С. 69-74.
25. Розовский, А. Я. Кинетика топохимических реакций / А. Я. Розовский. – М. : Химия, 1974. – 224 с.
26. Липчинский, К. Н. Физико-химические основы создания модифицированных кислотных растворов и их фильтрация в терригенных породах (пласт ЮС₂): дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Константин Николаевич Липчинский. - Тюмень, 2010. - 172 с.
27. Гусева, А. Ф. Твердофазные реакции при получении и эксплуатации неорганических материалов: учеб. пособие для студентов / А. Ф. Гусева, А. Я. Нейман, И. Е. Анимица. – Екатеринбург : Мин-во образования и науки РФ, Уральский гос. университет им. А. М. Горького, 2005. – 42 с.

28. Дельмон, Б. Кинетика гетерогенных реакций / Б. Дельмон. – М. : Мир, 1972. – 552 с.
29. Фазовые равновесия в системах сульфидов 3d-, 4-f-элементов / О. В. Андреев [и др.] – Екатеринбург : РИО УрО РАН, 2015. – 312 с.
30. Фазовые равновесия, синтез, структура фаз в системах сульфидов 3d-, 4-f-элементов / О. В. Андреев [и др.]. – Тюмень : Издательство ТюмГУ, 2014. – 512 с.
31. Получение, структура, физико-химические характеристики соединений $ALnBS_3$ (A = Sr, Eu; Ln = La-Lu; B = Cu, Ag) / О. В. Андреев [и др.]. – Екатеринбург : РИО УрО РАН, 2014. – 192 с.
32. Браун, М. Реакции твердых тел / М. Браун, Д. Доллимор, А. Галвей. – М. : Мир, 1983. – 360 с.
33. Комплексный подход к увеличению эффективности кислотных обработок скважин в карбонатных коллекторах / Телин А. Г. [и др.] // Нефтяное хозяйство. – 2001. – № 8. – С. 26-74.
34. Липчинский, К. Н. Взаимодействие спиртокислотных составов с горной породой месторождений со сложным геологическим строением / К. Н. Липчинский, О. В. Андреев, К. В. Киселев // Известия вузов. Нефть и газ. – 2007. – № 6. – С. 48-55.
35. Пестриков, А. В. Самоотклоняющиеся кислотные системы на основе вязкоупругих ПАВ: эксперимент и модель / А. В. Пестриков, М. Е. Политов // Нефтегазовое дело. – 2013. – № 4. – С. 529-562.
36. Солодовников, А. О. Взаимодействие растворов кислотообразующих реагентов с карбонатными породами и их фильтрация в модели пласта: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Антон Олегович Солодовников. - Тюмень, 2013. - 143 с.
37. Экспериментальное определение констант скорости реакции карбонатных пород с кислотными жидкостями для гидроразрыва пласта / Р. Р. Ибатуллин, В. Г. Салимов, А. В. Насыбуллин, О. В. Салимов // Нефтяное хозяйство. – 2013. – № 2. – С. 66-69.
38. Lund, K. Acidization – I. The Dissolution of Dolomite in Hydrochloric Acid / K. Lund, H. S. Fogler, C. C. McCune // Chemical Engineering Science. – 1973. – Vol. 28, N 3. – P. 691-700.
39. Taylor, K. C. Measurement of Acid Reaction Rates with the Rotating Disk Apparatus / K. C. Taylor, H. A. Nasr-El-Din // SPE Canadian International Petroleum Conference. – Canada, Calgary, Alberta. – 2007. – 8 P.
40. Newman, J. Schmidt Number Correction for the Rotating Disk. / J. Newman // Journal of Physical Chemistry. – 1966. – Vol. 70, N 4. – P. 1327-1328.
41. Hansford, G. S. Mass Transport from a Rotating Disk into Power Law Liquids / G. S. Hansford, M. Litt // Chemical Engineering Science. – 1968. – N 23. – P. 849-864.

42. Левич, В. Г. Физико-химическая гидродинамика / В. Г. Левич. – М. : Гос. изд-во физико-математической литературы, 1959. – 699 с.
43. Коутецкий, Я. А. Применение вращающегося дискового электрода к изучению электрохимической кинетики и электролитических процессов / Я. А. Коутецкий, В. Г. Левич // Журнала физической химии. – 1958. – Т. 32. – С. 1565-1575.
44. Acidization – II. The Dissolution of Calcite in Hydrochloric Acid / K. Lund, H. S. Fogler, C. C. McCune, J. W. Ault // Chemical Engineering Science. – 1975. – Vol. 30, N 8. – P. 825-835.
45. Экспериментальное изучение скорости растворения карбонатных пород в кислотных жидкостях для гидроразрыва пласта / В. Г. Салимов, Р. Р. Ибатуллин, А. В. Насыбуллин [и др.] // Нефтяное хозяйство. – 2013. – № 1. – С. 68-71.
46. Значительное увеличение дебита скважин благодаря созданию каналов с помощью кислоты / В. Эспина, М. Гверреро, О. Колменарес [и др.] // Нефтегазовые технологии. – 2011. – № 2. – С. 33-36.
47. Храмов, Р. А. Разработка и эксплуатация нефтяных месторождений ОАО «Оренбургнефть» / Р. А. Храмов, М. Н. Персиянцев. – М. : ООО «Недра-Бизнесцентр», 1999. – 527 с.
48. Методика выбора кислотной композиции для проведения успешной обработки низкопроницаемых карбонатных и терригенных коллекторов / Н. А. Медведева, С. Г. Уваров, А. Н. Береговой [и др.] // Оборудование и технологии для нефтегазового комплекса. – 2015. – № 5. – С. 21-24.
49. Григорьева, В. Н. Разработка технологических жидкостей с использованием ПАВ и биополимерных реагентов для интенсификации добычи нефти: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.11 / Виктория Валерьевна Григорьева. - Москва, 2011. - 111 с.
50. Определение оптимальной скорости закачки кислотных составов по результатам исследований на кернах / Г. П. Хижняк, И. Н. Пономарева, А. М. Амиров, В. Н. Глущенко // Нефтяное хозяйство. – 2014. – № 6. – С. 52-54.
51. Fredd, C. N. Influence of Transport and Reaction on Wormhole Formation in Porous Media / C. N. Fredd, H. S. Fogler // American Institute of Chemical Engineers Journal. – 1998. – Vol. 44, N 9. – P. 1933-1949.
52. From Porescale to Wellbore Scale: Impact of Geometry on Wormhole Growth in Carbonate Acidization / C. E. Cohen, D. Ding, M. Quintard, B. Bazin // Chemical Engineering Science. – 2008. – Vol. 63, N 12. – P. 3088-3099.

53. Understanding Wormholes in Carbonates: Unprecedented Experimental Scale and 3D Visualization / D. McDuff, S. Jackson, C. Shuchart, D. Postl // *Journal of Petroleum Technology*. – 2010. – Vol. 62, N 10. – P. 78-81.
54. Izgec, O. Numerical and Experimental Investigation of Acid Wormholing during Acidization of Vuggy Carbonate Rocks / O. Izgec, D. Zhu, A. D. Hill // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2010. – Vol. 74, N 1. – P. 51-66.
55. Kalia, N. Modeling and Analysis of Wormhole Formation in Reactive Dissolution of Carbonate Rocks / N. Kalia, V. Balakotaiah // *Chemical Engineering Science*. – 2007. – Vol. 62, N 4. – P. 919-928.
56. Kalia, N. Effect of Medium Heterogeneities on Reactive Dissolution of Carbonates / N. Kalia, V. Balakotaiah // *Chemical Engineering Science*. – 2009. – Vol. 64, N 2. – P. 376-390.
57. 3-D Simulation and Analysis of Reactive Dissolution and Wormhole Formation in Carbonate Rocks / P. Maheshwari, R. R. Ratnakar, N. Kalia, V. Balakotaiah // *Chemical Engineering Science*. – 2013. – Vol. 90. – P. 258-274.
58. Жучков, С. Ю. Обзор методов моделирования кислотных обработок карбонатного пласта / С. Ю. Жучков // *Нефтепромысловое дело*. – 2013. – № 2. – С.29-33.
59. Каневская, Р. Д. Моделирование солянокислотного воздействия на карбонатные пласты / Р. Д. Каневская // *Нефтяное хозяйство*. – 2009. – № 7. – С. 97-99.
60. Смирнов, А. С. Математическое моделирование процесса закачки кислоты в карбонатный пласт с учетом формирования «червоточин»: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.02.05 / Александр Сергеевич Смирнов. - Тюмень, 2011. - 25 с.
61. Лабораторные и теоретические исследования матричной кислотной обработки карбонатов / Г. Т. Булгакова, А. Р. Шарифуллин, Р. Я. Харисов [и др.] // *Нефтяное хозяйство*. – 2010. – № 5. – С. 75-79.
62. Bazin, B. From Matrix Acidizing to Acid Fracturing: a Laboratory Evaluation of Acid/Rock Interactions / B. Bazin // *Society of Petroleum Engineers: Production and Facilities*. – 2001. – Vol. 16, N 1. – P. 22-29.
63. Options for High-Temperature Well Stimulation / S. Al-Harthy, O. A. Bustos, M. S. Still et al. // *Oilfield review*. – 2008. – N 4. – P. 52-62.
64. Hoefner, M. L. Pore Evolution and Channel Formation during Flow and Reaction in Porous Media / M. L. Hoefner, H. S. Fogler // *American Institute of Chemical Engineers Journal*. – 1988. – N 1. – P. 44-54.
65. Fredd, C. N. The Kinetics of Calcite Dissolution in Acetic Acid Solutions / C. N. Fredd, H. S. Fogler // *Chemical Engineering Science*. – 1998. – Vol. 53, N 22. – P. 38-63.

66. Panga, M. K. R. Two-scale Continuum Model for Simulation of Wormholes in Carbonate Acidization / M. K. R. Panga, M. Ziauddin, V. Balakotaiah // American Institute of Chemical Engineers Journal. – 2005. – Vol. 51, N 12. – P. 3231-3248.
67. Fredd, C. N. Alternative Stimulation Fluids and Their Impact on Carbonate Acidizing / C. N. Fredd, H. S. Fogler // Society of Petroleum Engineers Journal. – 1998. – N 3. – P. 34-41.
68. Шрамм, Г. Основы практической реологии и реометрии. / Г. Шрамм, В. Г. Куличихин. – М. : КолосС, 2003. – 312 с.
69. Хасанов, М. М. Нелинейные и неравновесные эффекты в реологически сложных средах: монография / М. М. Хасанов, Г. Т. Булгакова. – Ижевск : Институт компьютерных исследований, 2003. – 288 с.
70. Андреев, О. В. Материаловедение: учебное пособие / О. В. Андреев, А. А. Вакулин, К. В. Киселева. – Тюмень : Издательство ТюмГУ, 2013. – 632 с.
71. Маскет, М. Течение однородных жидкостей в пористой среде / М. Маскет. – М. : Регулярная и хаотическая динамика, 2004. – 628 с.
72. Тиаб, Дж. Петрофизика: теория и практика изучения коллекторских свойств горных пород и движения пластовых флюидов / Дж. Тиаб, Э. Ч. Доналдсон. – М. : ООО «Премиум инжиниринг», 2009. – 868 с.
73. Баренблатт, Б. И. Движение жидкостей и газов в природных пластах / Б. И. Баренблатт, В. М. Ентов, В. М. Рыжик. – М. : Недра, 1984. – 211 с.
74. Ильина, Г. Ф. Методы и технологии повышения нефтеотдачи для коллекторов Западной Сибири: учебное пособие / Г. Ф. Ильина, Л. К. Алтунина. – Томск : Издательство ТПУ, 2006. – 166 с.
75. Рузин, Л. М. Методы повышения нефтеотдачи пластов (теория и практика): учебное пособие / Л. М. Рузин, О. А. Морозюк. – Ухта : Издательство УГТУ, 2014. – 127 с.
76. Дизайн и реализация технологии воздействия на карбонатный коллектор с использованием "замедлителя" / В. Е. Андреев, Г. С. Дубинский, К. М. Федоров, А. В. Андреев // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2014. – № 2. – С. 5-14.
77. Мельникова, Е. В. Повышение эффективности освоения скважин на месторождениях Восточной Сибири / Е. В. Мельникова, В. И. Нифантов // Территория нефтегаз. – 2015. – № 2. – С. 19-25.
78. Харламов, К. Н. Изучение химизма взаимодействия кислотных растворов с горной породой низкопродуктивных залежей нефти / К. Н. Харламов, О. В. Андреев, К. В. Киселев // Известия вузов. Нефть и газ. – 2005. – № 2. – С. 43-48.
79. Рудый, М. И. Загущенные кислотные растворы на основе эфиров целлюлозы / М. И. Рудый // Оборудование и технологии для нефтегазового комплекса. – 2009. – № 3. – С. 25-28.

80. Рудый, М. И. Загущенные кислотные растворы на основе неионогенных поверхностно-активных веществ / М. И. Рудый // Оборудование и технологии для нефтегазового комплекса. – 2011. – № 2. – С. 48-52.
81. Рудый, М. И. Загущенные кислотные растворы на основе водорастворимых спиртов / М. И. Рудый // Оборудование и технологии для нефтегазового комплекса. – 2012. – №5. – С. 35-38.
82. Hill, A. D. Fluid Placement Diversion in Matrix Acidizing / A. D. Hill, W. R. Rossen // SPE Centennial Petroleum Engineering Symposium. – USA, Oklahoma, Tulsa. – 1994. – 11 P.
83. Chang, F. A Novel Self-Diverting Acid Developed for Matrix Stimulation of Carbonate Reservoirs / F. Chang, Q. Qu, W. Frenier // SPE International Symposium on Oilfield Chemistry – USA, Texas, Houston. – 2001. – 6 P.
84. Chatterji, J. Applications of Water-Soluble Polymers in the Oil Field / J. Chatterji, J. K. Borchardt // Journal of Petroleum Technology. – 1981. – Vol. 33, N 11. – P. 2042-2056.
85. Pat. 4515700 USA, 252/8.55 R, Int. Cl. C 09 K 3/00. Gelled Acid Composition / Hitzman O. D. ; assignee Phillips Petroleum Company. – No. 487367; filed 21.04.1983; date of patent 07.05.1985. – 4 P.
86. Pat. 6855672 USA, 507/225, Int. Cl. E 21 B 43/16. Copolymers Useful for Gelling Acids / Poelker D. J. , McMahon J. , Harkey D. ; assignee Baker Hughes Inc. – No. 10/045,221; filed 07.11.2001; date of patent 15.02.2005. – 6 P.
87. Church, O. C. Field Evaluation of Gelled Acid for Carbonate Formations / O. C. Church, J. L. Quisenberry, K. B. Fox // Journal of Petroleum Technology. – 1981. – Vol. 33, N 12. – P. 2471-2474.
88. Norman, L. R. Temperature-Stable Acid-Gelling Polymers: Laboratory Evolution and Field Results / L. R. Norman, M. W. Conway, J. M. Wilson // Journal of Petroleum Technology. – 1984. – Vol. 36, N 12. – P. 2011-2018.
89. Crosslinked Acid Gel / A. K. Deysarkar, J. C. Dawson, L. P. Sedillo, S. K. Davis // Journal of Canadian Petroleum Technology. – 1984. – Vol. 23, N 1. – P. 26-32.
90. Шефтель, В. О. Миграция вредных химических веществ из полимерных материалов / В. О. Шефтель, С. Е. Катаева. – М. : Химия, 1978. – 168 с.
91. Jones, A. T. Improving the Efficiency of Matrix Acidizing with a Succinoglycan Viscosifier / A. T. Jones, M. Durvle, D. R. Davies // Society of Petroleum Engineers: Production and Facilities. – 1996. – Vol. 11, N 3. – P. 144-149.
92. Pat. 7621334 USA, 166/305.1, Int. Cl. E 21 B 43/16. Acidic Treatment Fluids Comprising Scleroglucan and/or Diutan and Associated Methods / Welton T. D. , Pauls R. W. , Robb

I. D. ; assignee Halliburton Energy Services, Inc. – No. 11/118,028; filed 29.04.2005; date of patent 24.11.2009. – 14 P.

93. Pat. 7727937 USA, 507/213, Int. Cl. C 09 K 8/60. Acidic Treatment Fluids Comprising Xanthan and Associated Methods / Pauls R. W. , Welton T. D. ; assignee Halliburton Energy Service, Inc. – No. 11/891,542; filed 10.08.2007; date of patent 01.01.2010. – 14 P.

94. Тагер, А. А. Физико-химия полимеров. / А. А. Тагер. – М. : Научный мир, 2007. – 576 с.

95. Башкатова, С. Т. Теоретические основы использования полимеров в нефтегазовой отрасли: учеб. пособие / С. Т. Башкатов, А. С. Казанская, В. А. Винокуров. – М. : ФГУП Изд-во “Нефть и газ” РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2005. – 58 с.

96. Зуев, В. В. Физика и химия полимеров: учебное пособие / В. В. Зуев, М. В. Успенская, А. О. Олехнович. – СПб. : СПбГУ ИТМО, 2010. – 45 с.

97. Влияние свойств полимеров на условия их набухания в воде и водных растворах / Н. Б. Феррапонтов, М. Г. Токмачев, А. Н. Гагарин [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2014. – Т. 14, № 5. – С. 795-812.

98. Crowe, C. W. Evolution of Acid-Gelling Agents for Use in Well Stimulation / C. W. Crowe, R. S. Martin, A. M. Michaelis // Society of Petroleum Engineers Journal. – 1981. – Vol. 21, N 4. – P. 415-424.

99. Taylor, K. C. Effect of Additives on the Acid Dissolution Rates of Calcium and Magnesium Carbonates / K. C. Taylor, A. H. Al-Ghamdi, H. A. Nasr-El-Din // Society of Petroleum Engineers: Production and Facilities. – 2004. – Vol. 19, N 3. – P. 122-127.

100. Reaction of Gelled Acid with Calcite / H. A. Nasr-El-Din, A. M. Mohammad, A. D. Al-Aamri, O. A. Al-Fuwaires // Society of Petroleum Engineers: Production and Operation. – 2008. – Vol. 23, N 3. – P. 353-361.

101. Мещерин, А. Грация, новация! / А. Мещерин // Нефтегазовая вертикаль. – 2014. – № 16. – С. 62-65.

102. Мокрушин, А. А. Повышение эффективности кислотных обработок в условиях поздней стадии разработки месторождений с карбонатным коллектором / А. А. Мокрушин // Нефть. Газ. Новации. – 2010. – № 7. – С.43-45.

103. Глущенко, В. Н. Нефтепромысловая химия: изд. в 5-ти т. / В. Н. Глущенко, М. А. Силин. – М. : Интерконтакт Наука, 2010. – Т. 2. – 549 с.

104. Clear Fracturing Fluids for Increased Well Productivity / B. Chase, W. Chmilowsky, Y. Dang et al. // Oilfield Review. – 1997. – Vol. 9, N 3. – P. 20-33.

105. Молчанов, В. С. Растворы с контролируруемыми вязкоупругими свойствами на основе олеата калия и модифицированного полиакриламида: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук: 02.00.06 / Вячеслав Сергеевич Молчанов. - Москва, 2008. - 24 с.
106. Zero-Damaging Stimulation and Diversion Fluid: Field Cases From the Carbonate Formations in North Kuwait / M. Al-Mutawa, E. Al-Auzi, M. Jemmali et al. // Society of Petroleum Engineers: Production and Facilities. – 2005. – Vol. 20, N 2. – P. 94-105.
107. Pat. 8496061, 166/307, Int. Cl. E 21 B 43/27. VDA/Acid System for Matrix Acid Stimulation / Al-Taq A. A. et al. ; assignee Saudi Arabian Oil Comp. – No. 13/009,055; filed 19.01.2011; date of patent 30.07.2013. – 4 p.
108. Pat. 2005/0137095, 507/240, Int. Cl. E 21 B 43/00. Acidizing Stimulation Method Using Viscoelastic Gelling Agent / Cawiezel K. E. , Devine C. S. ; assignee BJ Services Comp. – No. 11/012,572; filed 15.12.2004; date of patent 23.01.2005. – 7 p.
109. Pat. 2007/0256835, 166/282, Int. Cl. E 21 B 43/27. Self Diverting Matrix Acid / Fu D. et al. ; assignee none. – No. 11/769,123; filed 27.01.2007; date of patent 08.11.2007. – 6 p.
110. Pat. 7774183, 703/10, Int. Cl. G 06 F 7/48. Flow of Self-Diverting Acids in Carbonate Reservoirs / Tardy P. , Lecerf B. ; assignee Schlumberger Technology Corp. – No. 11/456,778; filed 11.07.2006; date of patent 10.08.2010. – 20 p.
111. Pat. 7753123, 166/307, Int. Cl. E 21 B 43/22. Method for Treating a Subterranean Formation / Fuller M. J. ; assignee Schlumberger Technology Corp. – No. 11/567,604; filed 06.12.2006; date of patent 13.07.2010. – 14 p.
112. Комплексные лабораторные исследования технологии кислотной обработки терригенного и карбонатного коллекторов, в том числе с применением самоотклоняющихся кислотных составов / Н. Н. Барковский, В. В. Плотников, О. И. Якимов // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. – 2016. – № 7. – С. 36-43.
113. Polymer-Free Self-Diverting Acid Stimulates Kuwaiti Wells / M. Al-Mutawa, E. H. Al-Anzi, M. Jemmali, M. Samuel // Oil and Gas Journal. – 2002. – Vol. 100, N 31. – P. 39-42.
114. A New Effective Stimulation Treatment for Long Horizontal Wells Drilled in Carbonate Reservoirs / H. A. Nasr-El-Din, N. S. Al-Habib, A. A. Al-Munem et al. // Society of Petroleum Engineers: Production and Operation. – 2006. – Vol. 21, N 3. – P. 330-338.
115. Комплексный подход к интенсификации добычи газа из низкотемпературного неоднородного карбонатного коллектора с применением ГНКТ / В. И. Днистрянский, А. Н. Мокшаев, О. М. Богатырев [и др.] // Время колтюбинга. – 2011. – № 6. – С. 36-41.
116. Поляков, А. Т. MaxCO₃ AcidSystem – повышение продуктивности скважин в карбонатных коллекторах. Первый опыт применения в России / А. Т. Поляков, И. В. Кунавин, Р. Е. Зонтов // Время колтюбинга. – 2011. – № 1. – С. 11-15.

117. Комплексный подход и опыт проведения кислотной обработки в сложных условиях карбонатных коллекторов Волго-Уральского региона / Р. Каюмов, А. Конченко, А.Клюбин [и др.] // *Время колтюбинга*. – 2015. – № 1. – С. 24-39.
118. Мокрушин, А. А. Применение самоотклоняющейся системы при проведении большеобъемных кислотных обработок на объектах ОАО "Самаранефтегаз" / А. А. Мокрушин // *Разработка, эксплуатация и обустройство нефтяных месторождений*. – Самара : Нефть. Газ. Новации, 2012. – С. 169-176.
119. Коллоидные поверхностно-активные вещества. Физико-химические свойства: пер. с англ. / К. Шинода [и др.]. – М. : Мир, 1966. – 319 с.
120. Буканова, Е. Ф. Коллоидная химия ПАВ. Мицеллообразование в растворах ПАВ: учеб. пособие / Е. Ф. Буканова. – М. : Издательство МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2006. – 80 с.
121. Плетнева, В. А. Влияние частиц магнетита и ассоциирующего полимера на реологические свойства растворов мицеллярных цепей ионогенных поверхностно-активных веществ: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 02.00.06, 01.04.07 / Вера Анатольевна Плетнева. - Москва, 2015. - 134 с.
122. Щукин, Е. Д. Коллоидная химия: учеб. для студентов вузов / Е. Д. Щукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина. – М. : Высшая школа, 2006. – 444 с.
123. Куряшов, Д. А. Структура и вязкоупругие свойства смешанных мицеллярных растворов олеиламидопропилбетаина и анионного ПАВ: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.11 / Дмитрий Александрович Куряшов. - Казань, 2009. - 19 с.
124. Dreiss, C. A. Wormlike Micelles: Where Do We Stand? Recent Developments, Linear Rheology and Scattering Techniques / C. A. Dreiss // *Soft Matter*. – 2007. – V. 3. – P. 956-970.
125. Фоломеев, А. Е. Об оптимизации кислотных составов для применения в геолого-технологических условиях месторождений ОАО АНК «Башнефть» / А. Е. Фоломеев, А. С. Вахрушев, А. Г. Михайлов // *Нефтяное хозяйство*. – 2013. – № 11. – С. 108-112.
126. Cates, M. E. Rheology of Giant Micelles / M. E. Cates, S. M. Fielding // *Advances in Physics*. – 2006. – V. 55, N 7. – P. 799-879.
127. Гаджиев, Г. К. Повышение эффективности обработки призабойной зоны пласта микроэмульсиями / Г. К. Гаджиев // *Нефтепромысловое дело*. – 2016. – № 2. – С. 33-35.
128. Волков, В. А. Коллоидная химия. Поверхностные явления и дисперсные системы: учеб. для студ. высш. учеб. заведений / В. А. Волков. – М. : Лань, 2015. – 672 С.
129. Сумм, Б. Д. Основы коллоидной химии: учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / Б. Д. Сумм. - М. : Академия, 2007. – 240 с.

130. Применение многофункциональных поверхностно-активных реагентов для нефтедобычи и транспорта / М. И. Курбанбаев, В. Я. Мирошников, С. И. Толоконский, Л. Д. Толоконская // Нефть. Газ. Новации. – 2010. – № 10. – С. 33-38.
131. Rosen, M. J. *Surfactants and Interfacial Phenomena* / M. J. Rosen. – New York: Wiley-Interscience, 2004. – 500 p.
132. Совершенствование технологии кислотных обработок / А. А. Хакимов, Р. И. Сатаров, А. В. Качурин, А. В. Акимкин // Нефтяное хозяйство. – 2012. – № 3. – С. 53-54.
133. Исследование коллоидно-химических свойств ПАВ, используемых в эмульсионных методах повышения нефтеотдачи пластов / А. Н. Шакиров, О. З. Исмагилов, В. Г. Козин [и др.] // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. – 2003. – № 11. – С. 39-42.
134. Киселев, К. В. Физические и химические процессы взаимодействия кислотных растворов с горной породой низкопродуктивных залежей нефти: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Константин Владимирович Киселев. - Тюмень, 2004. - 142 с.
135. Глущенко, В. Н. Нефтепромысловая химия: изд. в 5 т. / В. Н. Глущенко. – М. : Интерконтакт Наука, 2010. – Т. 4. – 650 с.
136. Петров, Н. А. Синтез анионных и катионных ПАВ для применения в нефтяной промышленности: учеб. пособие / Н. А. Петров, В. М. Юрьев, А. И. Хисаева. – Уфа : УГНТУ, 2008. – 54 с.
137. 5550 Manual. Tulsa, Oklahoma, USA, 2007. – 64 p.
138. Pendant Drop Interfacial Tension Cell. Model IFT-820-P. Instruction Manual. – Tulsa, Oklahoma, USA, 2007. – 17 p.
139. Многофункциональный рентгеновский дифрактометр ДРОН-7. [Электронный ресурс] // Режим доступа: <http://www.bourestnik.ru/products/rentgenodifraktsionnyy-analiz/dron-7m/> (Дата обращения: 10.11.2017).
140. Sm–Sm₂Se₃ Phase Diagram and Properties of Phases / N. Y. Fainberg, O. V. Andreev, V. B. Kharitontsev et al. // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2016. – Vol. 61, N 1. – P. 93-98.
141. Compositions of Phases in the Interaction of Rare-Earth Metals with Selenium / O. V. Andreev, V. B. Kharitontsev, A. V. Elyshev et. al. // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2013. – Vol. 58, N 8. – P. 910-914.
142. Standard Preparing Procedure for Users “Rigaku Ultima IV X-Ray Diffractometer”. [Электронный ресурс] // Систем. требования: Adobe acrobat reader. Режим доступа: https://www.ohio.edu/engineering/ceer/upload/SOP_XRD.pdf (Дата обращения: 10.11.2017).

143. SEM Introduction: an Overview of Scanning Electron Microscope. [Электронный ресурс] // Режим доступа: <https://www.understanding-cement.com/sem-introduction.html> (Дата обращения: 15.11.2017).
144. Khritokhin, N. A. Thermodynamics of Phase Transitions in the MgS-Ln₂S₃ (Ln = La, Gd, Dy) Systems / N. A. Khritokhin, O. V. Andreev, E. A. Olennikov et. al. // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2002. – Vol. 47, N 1. – P. 123-125.
145. Plantz, P. E. Explanation of Data Reported by Microtrac Instruments: Applications Note / P. E. Plantz. – Largo, FL, USA, 2008. – 7 p.
146. ГОСТ 26450.0-85 – 26450.2-85 Породы горные. Методы определения коллекторских свойств. М. : Изд-во стандартов, 1985. - 21 с.
147. ОСТ 39-181-85 Нефть. Метод лабораторного определения пористости углеродосодержащих пород. М. : Изд-во стандартов, 1986. - 21 с.
148. Phase Diagram of the Y–Y₂Se₃ System, Enthalpies of Phase Transformations / O. V. Andreev, V. B. Kharitontsev, A. A. Polkovnikov, et. al. // Journal of Solid State Chemistry. – 2015. – V. 230. – P. 186-190.
149. Enthalpies of Melting of LnSF Compounds (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm) / P. O. Andreev, O. G. Mikhalkina, O. V. Andreev, et al. // Russian Journal of Physical Chemistry. – 2002. – V. 89, N 5. – P. 731-736.
150. Русейкина, А. В. Дифференциальный термический анализ и калориметрия: Лабораторный практикум / А. В. Русейкина, О. В. Андреев. – Тюмень : Издательство ТюмГУ, 2008. – 128 с.
151. Yu, M. Propagation and Retention of Viscoelastic Surfactants in Carbonate Cores: dis. ... doctor of philosophy: petroleum engineering / Meng Yu. – Texas A&M University, 2011. – 150 p.
152. Антонов, С. М. Установление физико-химических характеристик гелированных растворов HCl применительно к условиям залегания низкотемпературного засоленного карбонатного коллектора / С. М. Антонов, Б. Т. Бижанов, К. В. Киселев // Вестник ТюмГУ. – 2014. – № 5. – С. 145-153.
153. Чилингар, Дж. Карбонатные породы. Генезис, распространение, классификация / Дж. Чилингар, Г. Биссел, Р. Фейрбридж. – М. : Мир, 1970. – 395 с.
154. Andreev, O. V. Kinetics of Reaction between Gelled HCl and Dolomite Ca_{1,16}Mg_{0,84}(CO₃)₂ and Filtration of Gelled Acid in a Reservoir Core Sample/ O. V. Andreev, S. M. Antonov, K. V. Kiselev // International Journal of Oil, Gas and Coal Technology. – 2017. – Vol. 14, N 4. – P. 369-379.
155. Чураев, Н. В. Физико-химия процессов массопереноса в пористых телах / Н. В. Чураев. – М. : Химия, 1990. – 272 с.

156. Шервуд, Д. Массопередача. / Д. Шервуд, Р. Пигфорд, И. Уилки. – М. : Химия, 1982. – 696 с.
157. Эмануэль, М. Н. Курс химической кинетики / М. Н. Эмануэль, Д. Г. Кноре. – М. : Высш. шк., 1984. – 463 с.
158. Глущенко, В. Н. Нефтепромысловая химия: изд. в 5 т. / В. Н. Глущенко, М. А. Силян. – М. : Интерконтакт Наука, 2009. – Т. 1. – 588 с.
159. Бацанов, С. С. Структурная химия. Факты и зависимости / С. С. Бацанов. – М. : Диалог-МГУ, 2000. – 292 с.
160. Андреев, О. В. Взаимодействие вязких растворов HCl с кальцитом и доломитом в условиях высокой минерализации / О. В. Андреев, С. М. Антонов, К. В. Киселев // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета. – 2016. – Т. 3, № 61. – С. 321-330.
161. Rojas, M. R. Shear Rheology and Porous Media Flow of Wormlike Micelle Solutions Formed by Mixtures of Surfactants of Opposite Charge / M. R. Rojas, A. J. Muller, A. E. Saez // Journal of Colloid Interface Science. – 2008. – N 326. – P. 221-226.