

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Антонова Сергея Михайловича «Взаимодействие вязких растворов HCl с карбонатной породой и их фильтрация в модели пласта», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Отзыв на диссертацию Антонова С.М. составлен в соответствии с п. 23 «Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842, на основе изучения диссертации, автореферата и опубликованных соискателем работ по теме диссертации.

### Актуальность избранной темы

В настоящее время происходит активное освоение нефтяных месторождений Восточной Сибири, особенностью которых является сложное гидрогеологическое строение карбонатных пород, высокая минерализация пластовых вод ( $C_{\text{NaCl}} = 150$  г/л), аномально низкие термобарические параметры ( $P_{\text{пл}}=10-12$  МПа,  $t_{\text{пл}}=12-14^\circ\text{C}$ ). В литературе по технологии нефтедобычи имеется много работ, рекомендующих закачку в призабойную зону растворов кислот или кислотообразующих реагентов, обеспечивающих эффективную обработку карбонатного пласта. Установлены физико-химические характеристики кислотных растворов, способствующих формированию каналов оптимальной геометрической формы, обеспечивающих максимальное извлечение углеводородов из пласта (соответствуют числу Дамкелера 0,2-0,6). Однако, известные модели и методики не содержат сведений о влиянии минерализации на физико-химические свойства растворов кислот, не описывают особенностей технологического процесса обработки

призабойной зоны при высокой концентрации в пластовых водах хлорида натрия ( $C_{\text{NaCl}} = 150$  г/л).

Известно, что применяемые технологии связаны со значительной потерей рабочих растворов, определяемой высокой степенью нейтрализации кислот карбонатными минералами в непосредственной близости от призабойной зоны пласта, образованием массивных каверн и высокопроницаемых трещин. Потери кислот могут быть снижены за счет увеличения вязкости растворов при дополнительном введении синтетических или природных полимеров, растворов ПАВ и нефтяных эмульсий. Кинетика процесса растворения карбонатных минералов в кислотных растворах высокой вязкости мало изучена, не определены коэффициенты массопередачи  $K_m$ , энергии активации  $E_a$  кислотно-карбонатного взаимодействия при низких температурах и высокой минерализации растворов. Таким образом, несомненный теоретический и практический интерес представляет системное изучение физико-химических процессов, лежащих в основе новых технологий, оптимизирующих процесс добычи при разработке засоленных карбонатных коллекторов.

В связи с изложенным тема диссертационной работы Антонова С.М., посвященная изучению физико-химических основ взаимодействия вязких растворов хлороводородной кислоты с карбонатной породой и их фильтрации в модели пласта, безусловно является актуальной и согласуется с «Приоритетными направлениями развития науки, технологий и техники РФ».

### **Степень обоснованности научных положений, выводов, сформулированных в диссертации**

Научная обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, подтверждаются

полученными соискателем научными результатами, которые приведены в главах 1-4 диссертации.

В **первой главе** (литературный обзор) представлен подробный анализ современной литературы (161 источник, из которых 62 составляют иностранные). В главе 1 описаны особенности минерального и геологического строения карбонатных коллекторов, химизм и кинетика взаимодействия растворов HCl с минералами, приведены условия и критерии успешности проведения кислотной обработки, характеристика эффективности формирования червоточин (число Дамкелера), зависимость напряжения сдвига, приложенного к жидкости, от скорости ее деформации для ньютоновских и неньютоновских жидкостей, реологических характеристики растворов кислот при применении полимеров.

Во **второй главе** диссертации описаны современные приборы и оборудование, используемые в работе, методики проведения экспериментов. Динамическая вязкость кислотных растворов определялась на 17-ти скоростном герметизированном динамическом вискозиметре НТНР-5550. Межфазное натяжение на границах нефть – растворы HCl различной вязкости оценивалось на тензиометре IFT-820-R. Установление фазового состава карбонатных образцов осуществлялось на дифрактометрах Дрон-7 и Rigaku Ultima IV. Соотношение оксидов кальция CaO и магния MgO в доломите устанавливалось с помощью установки Setsys Evolution 1750 (TGA – DSC 1600). Микроструктурный анализ был проведен на растровом электронном микроскопе TOPCON SM-150. Размеры мицелл определялись на лазерном анализаторе Microtrac Zetatrac. Фильтрационно-емкостные характеристики керн оценивались на пермеамetre-порозиметре AP-608. Фильтрация химически чистой соляной кислоты и растворов соляной кислоты с повышенной вязкостью осуществлялась через модель карбонатного пласта с использованием

лабораторного комплекса ACRS-831Z. Изображение флюидопроводящих каналов после проведения кислотной обработки было получено на рентген-микротомографе SkyScan 1172.

В третьей главе представлены физико-химические характеристики вязких растворов HCl при термобарических параметрах ( $t = 12-16$  °C,  $P = 10-12$  МПа), приближенных к пластовым условиям нефтяных карбонатных пластов месторождений Юго-Западной Якутии. Определены реологические характеристики растворов хлороводородной кислоты с добавлением биополимеров: ксантан, склероглюкан, полиакриламида и карбоксибетаина. Установлен характер влияния загустителей на межфазное натяжение на границах нефть-кислотные растворы. В сравнении изучено растворение кальцита и доломита в стандартных и вязких растворах, определены скорости взаимодействия кислот с породой  $V_p$ , коэффициенты массопередачи  $K_m$ , энергии активации  $E_a$  реакций кислотно-карбонатного взаимодействия. Оценена динамическая вязкость растворов ( $C_{HCl} = 12$  мас. %) с добавками карбоксибетаина (6,5 мас.%), а также изучен характер изменения размеров мицелл по мере нейтрализации карбонатными минералами.

В четвертой главе диссертации приведены результаты фильтрационных исследований растворов соляной кислоты различной вязкости на моделях карбонатного пласта 3 образцов в термобарических условиях залегания нефтяного пласта ( $t_{пл} = 12-14$  °C,  $P_{пл} = 10$  МПа). Определены коэффициенты повышения проницаемости модели карбонатного пласта после воздействия на них растворами HCl (12 мас.%). Показано, что при воздействии растворами кислот на карбонатную породу происходит образование фильтрационных конических и разветвленных каналов, а также червоточин. Экспериментально установлены расходы фильтрации (скорости подачи) вязких кислотных растворов в пласт, при которых происходит формирование червоточин, обеспечивающих максимальное извлечение



углеводородов из пласта, при наименьших затратах кислотного раствора. По результатам фильтрационных испытаний вязких растворов HCl научно обоснованы физико-химические основы кислотной обработки карбонатного пласта при низких температурах, условия оптимизации процесса. В работе обобщены впервые полученные сведения для вязких растворов HCl, продемонстрированы преимущества технологии применения растворов с ксантаном (0,5%), склероглюканом (0,5%) и карбоксибетаином (6,5%).

### **Достоверность полученных результатов**

Диссертационная работа имеет экспериментальный характер. Все научные результаты получены при обработке прямых экспериментальных данных. Достоверность защищаемых положений обеспечена использованием современного научного оборудования, градуированного по стандартным методикам. При обработке результатов измерений на высокотехнологичном оборудовании применено специализированное программное обеспечение, поставляемое с оборудованием. По данным дифрактометрии фазовый состав образцов установлен с использованием программного комплекса PDWin 4.0, POWDER 2.0.

Выполнено необходимое количество параллельных опытов, результаты экспериментов полностью воспроизводятся.

### **Новизна полученных результатов**

Новизна научных результатов, полученных автором, не вызывает сомнения. Автором установлены реологические характеристики (динамическая вязкость, показатель неньютоновского поведения жидкости) растворов HCl (12 мас. %) с добавлением биополимеров ксантана и склероглюкана, раствора ПАВ карбоксибетаина, синтетического полимера полиакриламида (ПАА) при давлении  $P = 10$

МПа и температуре  $t = 12$  °С. Определены значения межфазного натяжения на границах нефть-кислотные растворы. Построены экспериментальные зависимости убыли масс кальцита  $\text{CaCO}_3$  и доломита  $\text{Ca}_{1.16}\text{Mg}_{0.84}(\text{CO}_3)_2$  в растворах кислот при  $t = 10-25$  °С. Зависимости убыли масс аппроксимированы кинетическими уравнениями. Рассчитаны кажущиеся энергии активации реакций взаимодействия кальцита  $\text{CaCO}_3$  и доломита  $\text{Ca}_{1.16}\text{Mg}_{0.84}(\text{CO}_3)_2$ , которые для раствора  $\text{HCl}$  (12 мас. %) с добавлением ксантана (0,5 мас. %) составили 14,7 кДж и 11,7 кДж, раствора  $\text{HCl}$  (12 мас.%) с добавлением склероглюкана (0,5 мас. %) 13,8 кДж и 13,2 кДж, раствора  $\text{HCl}$  (12 %) с добавлением карбоксибетаина (6,5 %) 10,3 кДж и 11,5 кДж соответственно. Исследованы характеристики процесса фильтрации растворов  $\text{HCl}$  различной вязкости на моделях карбонатного пласта в условиях его залегания ( $P_{\text{пл}}=10$  МПа,  $P_{\text{гор}}=27$  МПа,  $t_{\text{пл}}=10-12$ °С). По результатам измерений каналов фильтрации рассчитаны числа Дамкелера, позволяющие охарактеризовать процесс, обосновать условия его оптимизации. Определены условия соизмеримости расхода прокачки реагентов и их эффективностью взаимодействия с карбонатной породой, которые обеспечивают образование червоточин – каналов, приближенных по форме к линейным.

### **Теоретическая и практическая значимость полученных результатов**

Определены энергии активации  $E_a$  и коэффициенты массопередачи  $K_m$  реакций взаимодействия карбонатных минералов с минерализованными растворами  $\text{HCl}$  (12 мас. %) низкой и высокой вязкости. Полученные результаты могут использоваться в качестве справочных данных. Предложены составы вязких водных растворов  $\text{HCl}$  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 червоточины при наименьших затратах вязких кислотных растворов. Даны рекомендации по применению в промысловых 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.

### **Общие замечания по диссертационной работе**

К недостаткам в содержании работы на наш взгляд можно отнести следующее:

1. Не представлен материал изучения кинетики растворения минералов, выражающей концентрацию вещества, растворенного при данных условиях в единице массы или объема растворителя, в зависимости от времени растворения. Следует отметить, что попытки количественно характеризовать растворимость наиболее последовательно внедрялись в Государственной Фармакопее СССР, в других областях науки и техники количественная оценка растворимости не получила широкого распространения. В диссертационной работе кинетические данные графически представлены в координатах убыли массы минерала (%) от времени растворения, что также объективно отражает закономерности кислотно-карбонатного взаимодействия кальцита и доломита и позволяет установить взаимосвязь состава кислотного раствора и эффективности растворения.
2. В диссертации не обсуждается механизм гелеобразующего действия сложных углеводов (ксантана, склероглюкана), которые при более низких концентрациях (0,5 масс %) обеспечивают более высокую динамическую

вязкость в сравнении с карбоксибетаином и полиакриламидом. Действие полиоз в качестве загустителей, как известно, обусловлено взаимодействием многочисленных гидроксильных групп с солями кальция, что дополнительно структурирует растворы. Ряд природных полисахаридов (пектин, альгинат) используют как загустители в пищевой и кондитерской промышленности, в присутствии солей кальция гелеобразование усиливается. Таким образом, кальцит и доломит, составляющие минеральную основу породы, реагируют не только с HCl, но и углеводами, что увеличивает вязкость и эксплуатационные свойства растворов.

3. В разделе материал и методы исследований не указаны товарные марки используемых реагентов, что может создать трудности их поиска при внедрении результатов работы в технологию нефтедобычи.
4. Устойчивость полиакриламида зависит от его молекулярной массы. К сожалению, в диссертации отсутствует информация о молекулярной массе выбранного полимера.
5. К недостаткам работы можно также отнести недостаточное апробирование вязких растворов соляной кислоты. Не представлены результаты воздействия предложенными кислотными растворами на реальные объекты.
6. В тексте диссертации имеется ряд «компьютерных» ошибок (слова, слитные с предлогом, повтор абзаца) стр. 34, стр. 49, стр. 54, стр. 55, стр. 60, стр. 74.
7. Почти все рисунки в автореферате слишком уменьшены, в связи с этим подписи на шкалах – практически нечитаемые.

Отмеченные выше недостатки не умаляют достоинства работы, не влияют на общую высокую оценку ее качества, ценности и значимости основных теоретических и практических результатов исследования.



## **Оценка содержания диссертации, ее завершенность**

Диссертация Антонова С.М. является завершенным научным исследованием, содержит научно обоснованные теоретические, технические решения поставленных в работе задач. Достоверность результатов не вызывает сомнения. Диссертация обладает внутренним единством, содержит новые научные результаты и положения, выносимые для публичной защиты, и свидетельствующие о личном вкладе автора. Изложение материала ясное и логичное, диссертация написана хорошим языком, представленные в ней рисунки и схемы наглядны.

Основные результаты диссертации опубликованы в 14 работах, том числе в четырех статьях научных изданий перечня ВАК. В материалах региональных, всероссийских и международных конференций издано 10 тезисов докладов, результаты доложены на 9 научных конференциях разного уровня.

### **Соответствие автореферата основному содержанию диссертации**

В автореферате отражены основные результаты, полученные в работе. Автореферат соответствует содержанию диссертации, полученным выводам и рекомендациям.

**Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным Положением о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842**

Диссертация соответствует критериям Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. по пп. 10, 11, 14.

Пункту 10: диссертация Антонова С.М. на соискание ученой степени кандидата наук выполнена и написана автором самостоятельно, обладает внутренним единством, содержит новые, научно-обоснованные решения, внедрение которых имеет существенное значение для развития страны.

Пункту 11: основные научные результаты диссертации опубликованы в рецензируемых научных изданиях (4 статьи), 10 тезисов докладов.

Пункту 14: в диссертации соискатель ученой степени приводит ссылки на литературные источники. Указываются соавторы в списке опубликованных статей, отмечаются исследования, выполненные совместно с научным руководителем.

#### **Заключение о соответствии диссертации п.9 «Положения о присуждении ученых степеней»**

Диссертация представляет собой законченную научно-исследовательскую работу, выполненную автором самостоятельно на высоком уровне. В работе впервые определены физико-химические характеристики вязких минерализованных растворов HCl, кинетические характеристики их взаимодействия с кальцитом и доломитом, фильтрация в моделях карбонатных пластов с образованием червоточин. Новые научные результаты, полученные диссертантом, и их практическое применение имеют значение для химической науки и практики.

Диссертация соответствует шифру специальности 02.00.04 – физическая химия. Считаю, что диссертационная работа представляет собой законченное научное исследование и удовлетворяет требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г №842 с изменениями от 21 апреля 2016 г. № 335, а ее автор Антонов Сергей

Михайлович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04- физическая химия.

**Официальный оппонент**

Сторожок Надежда Михайловна  
доктор химических наук (03.00.02 – Биофизика), профессор  
профессор кафедры химии  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования «Тюменский государственный медицинский  
университет»  
Министерства здравоохранения Российской Федерации  
625023, г. Тюмень, ул. Одесская, 54  
тел.: +7 (3452) 20-74-21  
e-mail: tgmu.tyumsmu.ru

  
\_\_\_\_\_ Н.М. Сторожок

Дата 27.02.2018 г.

**Подпись Н.М. Сторожок заверяю**

Ученый Секретарь Совета \_\_\_\_\_ С.В. Платицина

