

**С.М. Рудий**

канд. техн. наук

**Ю.Д. Качмар**

канд. техн. наук

**М.І. Рудий**

канд. техн. наук

НДПІ ПАТ «Укрнафта»

## Взаємодія силікатних порід із глинокислотними розчинами в термобаричних умовах пласта. Ч. I. Вплив тиску на розчинність породи

УДК 622.276

*Розглянуто особливості розчинення кожної зі складових оксидів (кремнію, алюмінію, заліза, кальцію і магнію) бентонітового глинопорошку глинокислотним розчином із підвищенням тиску. Встановлено, що залежність розчинення зразка глинистого мінералу кислотами від тиску є складовою сумою розчинності кожного з оксидів металу. При цьому розчинення оксидів кремнію і алюмінію з підвищенням тиску зростає, а інших оксидів, навпаки, знижується.*

*Рассмотрены особенности растворения каждой из составляющих оксидов (кремния, алюминия, железа, кальция и магния) бентонитового глинопорошка глинокислотным раствором с повышением давления. Установлено, что зависимость растворения образца глинистого минерала кислотами от давления является составляющей суммой растворимости каждого из оксидов металла. При этом растворение оксидов кремния и алюминия с повышением давления возрастает, а других оксидов, наоборот, снижается.*

*The paper examines dissolution properties of each component of oxides (silicon, aluminum, iron, calcium and magnesium) of Alta-Mud by acid-cut clay mud with increasing pressure. Dissolution of clay mineral sample by acids depending on pressure is an amount of dissolution of each metal oxide. In this case, dissolution of silicon and aluminum oxides with raising pressure increases and concerning other oxides it decreases.*

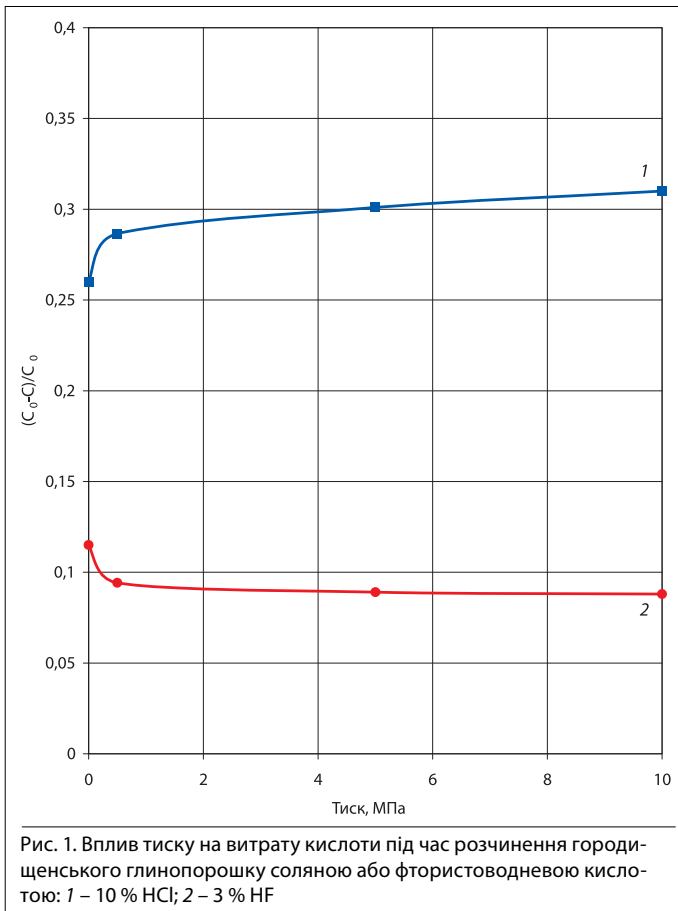
Для отримання максимального технологічного ефекту від використання глинокислотних розчинів (ГКР) на основі хлористоводневої та фтористоводневої кислот під час діяння на теригенні породи необхідно враховувати механізм взаємодії суміші кислот зі складовими компонентами породи. Під час проектування технології глинокислотного діяння потрібно враховувати ступінь розчинення породи ГКР, що залежить від температури та тиску, і можливість утворення водонерозчинних продуктів гетерогенної реакції, від наявності яких у поровому просторі залежить зростання проникності продуктивного пласта.

Недостатньо вивченим на сьогодні є вплив тиску під час взаємодії кислотного розчину з силікатною породою. Якщо реакція нейтралізації кислоти проходить без виділення газоподібних вуглекислого газу ( $\text{CO}_2$ ) та фториду кремнію ( $\text{SiF}_4$ ), то тиск практично не впливає на швидкість реакції. Якщо ж реакція проходить із виділенням газоподібних продуктів, то збільшення тиску призводить до сповільнення реакції. Наприклад, час напіврозпаду (зменшення концентрації кислоти вдвоє) соляної кислоти за взаємодії з карбонатом кальцію (мармуром) збільшується у 8–9 разів при тиску 5–9 МПа і температурах, менших за 37 °С, порівняно з атмосферними умовами [1].

Пропоноване дослідження є продовженням робіт

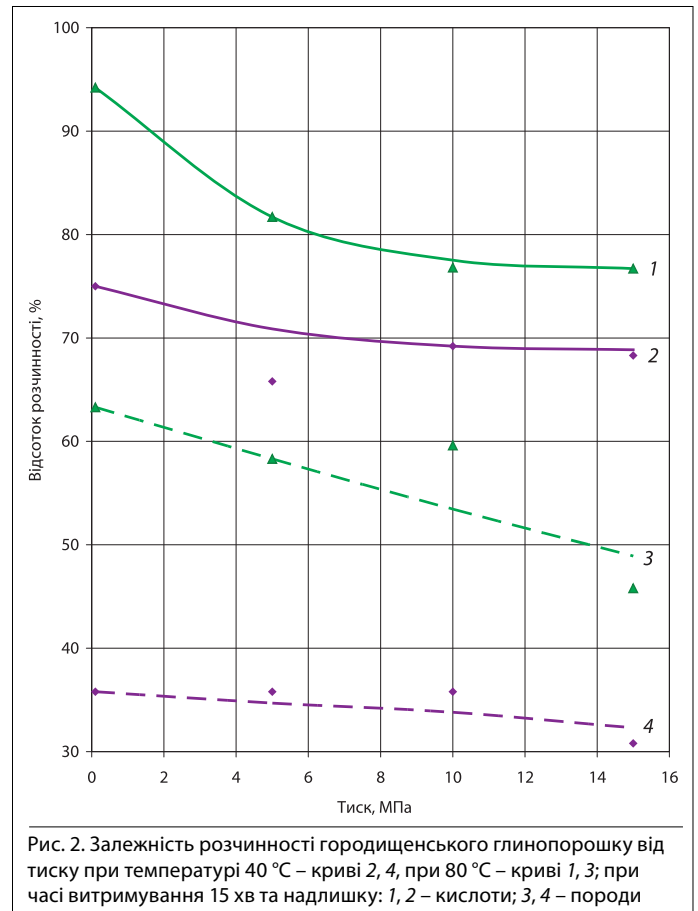
щодо вивчення механізму взаємодії ГКР (10 %  $\text{HCl}$ +1 %  $\text{HF}$ ) із силікатними породами Прикарпаття (подрібненими глинисто-карбонатними пісковиками та городищенським глинопорошком) при атмосферному тиску і залежно від температури в діапазоні 40–80 °С. Вказані дослідження було проведено за атмосферного тиску та температури, більшої за критичну, при якій виділяються газоподібні продукти реакції. Зазначені умови не відповідають умовам взаємодії ГКР із пластом під час глинокислотного діяння (ГКД), при яких пластовий тиск є значно більшим за атмосферний [2]. Тому для розуміння процесу взаємодії силікатних порід із ГКР та вивчення особливостей гетерогенної реакції необхідно проводити експерименти з перемішуванням фаз за одночасної дії тиску і температури, тобто в термобаричних умовах, наближених до пластових.

Дослідження провадили шляхом одночасного впливу температури і тиску на розчинення взірців силікатних порід і визначали порядок винесення з них оксидів металів. Взаємодію різних кислотних розчинів (10 % розчин  $\text{HCl}$ , 3 % розчин  $\text{HF}$ , ГКР на основі суміші 10 %  $\text{HCl}$  та 1 %  $\text{HF}$ ) із городищенським бентонітовим глинопорошком вивчали в автоклаві при температурах 40 і 80 °С та тиску 5, 10 і 15 МПа [3]. Для розчинення використовували бентонітовий глинопорошок із городищенського кар'єру, що містить 0,667 г  $\text{SiO}_2$ , 0,124 г  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0,056



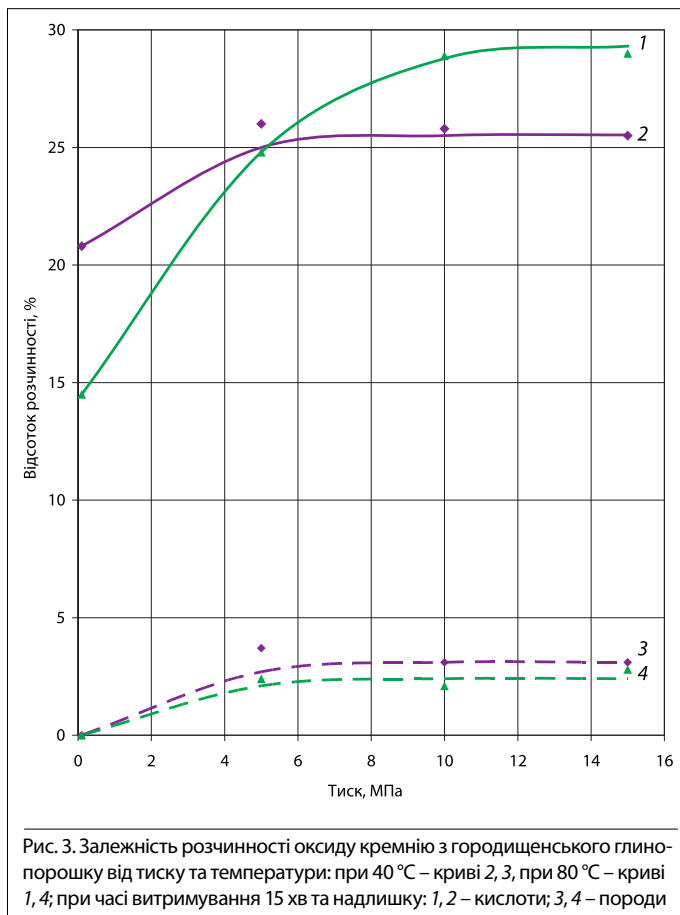
г Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,014 г СаО та 0,012 г MgO в одному грамі навязки. Використання гордищенського глинопорошку дає змогу застосувати для порівняння попередньо отримані результати досліджень [2]. Площа поверхні глинопорошку, визначена методом седиментаційного аналізу, становить 0,08 м<sup>2</sup>/г. Отже, відношення об'єму кислоти до зовнішньої поверхні породи знаходиться в межах від 20 до 310·10<sup>-4</sup> см<sup>3</sup>/см<sup>2</sup>, що відповідає відношенню об'єму кислотного розчину до поверхні циліндричного каналу з радіусом 40–620 мкм. Описана методика проведення досліджень забезпечила створення умов перебігу реакції розчинення, подібних до пластових. Аналіз хімічного складу глинопорошку та нерозчиненого залишку проводили згідно зі стандартною методикою аналізу силікатних порід [4, 5]. Визначення загальної кислотності початкового фільтрату кислотного розчину здійснюють за методикою [6], що передбачає визначення вільної кислоти за наявності солей алюмінію та заліза.

Привибійну зону пласта від стовбура свердловини до фронту руху активної кислоти в поровому середовищі під час кислотного діяння можна розділити на дві великі зони. Перша – це зона надлишку кислоти над породою, що характеризується високою залишковою кислотністю розчину (від 99 % на вході в перфораційні отвори до 10 % на певній віддалі від стовбура свердловини). Друга – це зона надлишку породи над кислотою, що характеризується



ся або незначною кислотністю розчину (до 10 %), або повною нейтралізацією кислотного розчину та можливістю випадіння осаду малорозчинних і нерозчинних продуктів реакції. Вказана зона знаходиться ближче до фронту руху активної кислоти. Тому експериментальні дослідження розчинності породи необхідно проводити як для умов надлишку кислоти над породою, так і надлишку породи над кислотою. Відношення об'єму кислоти до маси глинопорошку вибирали таким чином, щоби змодельювати зазначені протилежні умови: надлишок кислоти створювали за співвідношення 2 г породи на 50 см<sup>3</sup> кислотного розчину, а надлишок породи – співвідношення 10 см<sup>3</sup> ГКР на 5,5 г породи. Час витримання кислотних розчинів для вивчення розчинності породи становив 15 хв. Це пов'язано з таким. Раніше встановлено, що нейтралізація глинокислотного розчину в поровому середовищі відбувається протягом перших хвилин його нагнітання, що забезпечує розчинення 85 % розчинних компонентів силікатного мінералу протягом 15 хв [7]. Відповідно, показник витримання (15 хв) є достатньо інформативним та визначальним для розуміння механізму взаємодії кислотного розчину з компонентами породи в початковий період нагнітання кислоти в пласт.

Розчинність бентонітового глинопорошку з гордищенського кар'єру при різних тисках вивчали як в окремих розчинах хлористоводневої та фтористоводне-



вої кислот, так і в глинокислотній суміші. Розчинність глинопоршку в 10 % розчині HCl або 3 % розчині HF визначали при температурі 80 °С і під час витримування протягом 30 хв за співвідношення наважки до об'єму кислоти як 1 г до 50 см<sup>3</sup> (умова надлишку кислоти над породою). Отримані результати наведено на рис. 1. Вони свідчать про те, що збільшення тиску до 10 МПа спричиняє зростання використання фтористоводневої кислоти приблизно на 20 % та сповільнення ступеня нейтралізації соляної кислоти на 30 %. У результаті цього розчинність бентоніту зменшується з 10,7 до 7,7 % під час використання тільки соляної кислоти. У випадку з фтористоводневою кислотою розчинність бентоніту зі зростанням тиску до 10 МПа збільшується з 56 до 75 %. При цьому найбільший вплив тиску спостерігається в інтервалі від 0,1 до 1 МПа, а подальше його підвищення практично не впливає на зміну витрати однієї чи іншої кислоти.

Вивчення процесу розчинення городищенського бентонітового глинопоршку в суміші соляної та фтористоводневої кислот в різних умовах (температура 40 та 80 °С, надлишок кислоти чи породи) показує, що зростання тиску з 0,1 до 15 МПа у разі короточасного витримування (0,25 год) практично не впливає на розчинність зрізця – вона стабілізується на певному рівні (рис. 2). Отримані результати свідчать про те, що досліджен-

ня розчинної здатності бентонітових глин у різних кислотних розчинах для спрощення методики досліджень можна проводити при атмосферному тиску, оскільки максимальне відхилення від істинного значення при заданому тиску на цьому матеріалі не перевищує 10 % (що знаходиться у межах похибки досліду). На інші зрізці силікатних порід, для яких можливий значний вплив тиску на розчинну здатність, зазначений виняток не поширюється (для кожного конкретного мінералу необхідно провести відповідні дослідження).

Кількість отриманих результатів є недостатньою для визначення впливу тиску на розчинну здатність кислотних розчинів для силікатних матеріалів. Такі чинники, як зростання температури, тривалість витримування та співвідношення об'єму кислоти до поверхні породи, забезпечують зростання більшою чи меншою мірою розчинності глинопоршку в суміші соляної та фтористоводневої кислот. Найбільш впливовими чинниками щодо зростання швидкості розчинення є співвідношення об'єму кислоти до поверхні породи та зростання температури. Встановлено, що маса розчиненої породи на один грам її початкової маси проби за 15 хв взаємодії при надлишку кислоти (криві 1, 2, рис. 2), порівняно з надлишком породи (криві 3, 4, рис. 2), збільшується утричі (від 0,1–0,12 г/г до 0,34–0,36 г/г). Відповідно, збільшення температури з 40 до 80 °С меншою мірою, але також забезпечує зростання розчинності глинопоршку в кислотній суміші.

Визначальним для розуміння механізму впливу тиску на швидкість розчинення силікатних порід є розчинність базових оксидів, які становлять основу бентонітового глинопоршку (рис. 3–7). Попередніми дослідженнями виявлено, що у разі надлишку породи за 15 хв витримування при температурі 80 °С та атмосферному тиску найбільші показники розчинення у оксиду кальцію (64 % від вмісту в пробі глинопоршку), оксиду магнію (60 %) та оксиду заліза (62 %). Оксид алюмінію при цьому виноситься на 30 %, а оксид кремнію взагалі не розчиняється. Збільшення тиску з 0,1 до 15 МПа спричиняє до часткового (на 5–10 %) зниження винесення оксидів кальцію, магнію та заліза й до зростання на 2–3 % винесення оксиду кремнію у разі надлишку породи і на 5–15 % при надлишку кислоти (рис. 3) та оксиду алюмінію на 3–15 % від їх вмісту у пісковику (рис. 4). Таке зростання кількості розчинених оксидів Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та SiO<sub>2</sub> пов'язано з покращенням умов проникнення обох кислот (але передусім фтористоводневої, що впливає з рис. 1) до центра кремнистих тетраедрів, де переважно розміщені іони кремнію та алюмінію. Зниження температури взаємодії з 80 до 40 °С спричиняє до зменшення кількості всіх винесених оксидів на 5–10 %.

У разі надлишку породи процес розчинення оксиду алюмінію зі збільшенням тиску має тенденцію до зростання (рис. 4), що інтенсифікується зі збільшенням температури. У цих же умовах під час розчинення оксиду заліза зі збільшенням тиску, навпаки, спостерігається тенденція до зниження (рис. 5), а збільшення температури забезпечує зростання розчинності оксиду. У разі

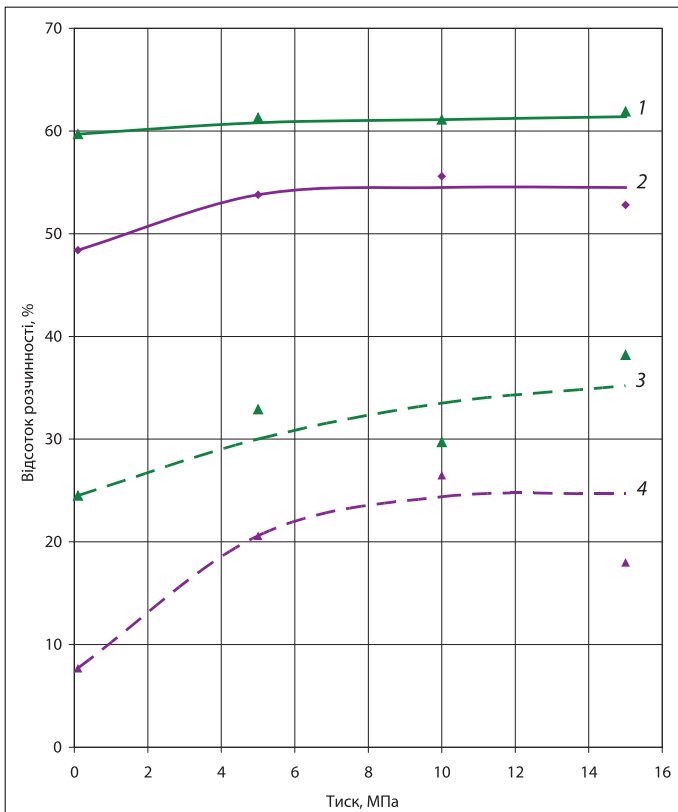


Рис. 4. Залежність розчинності оксиду алюмінію з городищенського глинопорошку від тиску та температури: при 40 °С криві – 2, 4, при 80 °С – криві 1, 3; при часі витримування 15 хв та надлишку: 1, 2 – кислоти; 3, 4 – породи

надлишку породи розчинення оксиду кальцію (рис. 6) та оксиду магнію (рис. 7) зі збільшенням тиску має тенденцію до зниження, а збільшення температури забезпечує зростання розчинності оксидів.

Надлишок кислоти (умови, що створюються за фронтом руху перших порцій кислоти і характерні для більшості глинокислотного розчину) сприяє більш повному винесенню досліджених оксидів, особливо оксиду кремнію. Для оксиду кремнію таке зростання становить 7–10 разів, а для інших оксидів – тільки 1,5–2 рази порівняно з показниками, характерними для умови надлишку породи над кислотою. При цьому також необхідно враховувати, що в умовах надлишку кислоти за короткий час (15 хв) взаємодії розчиняються практично всі оксиди дво- та тривалентних металів і частково оксиди кремнію, що входять до складу силікатного мінералу (оксиди кремнію у вигляді кварцу кислотній дії взагалі не піддаються). Збільшення тиску з 0,1 до 15 МПа спричиняє часткове (на 5–15 %) зниження винесення оксидів кальцію, магнію та алюмінію, незначну зміну кількості оксиду заліза та зростання винесення оксиду кремнію на 5–15 % від їх вмісту в породі. Тобто зростання тиску в умовах надлишку кислоти спрацює як чинник зниження розчинності більшості оксидів силікатних мінералів. У разі надлишку кислоти процес розчинення оксиду алюмінію зі збільшенням тиску має тенденцію до зростання (рис.

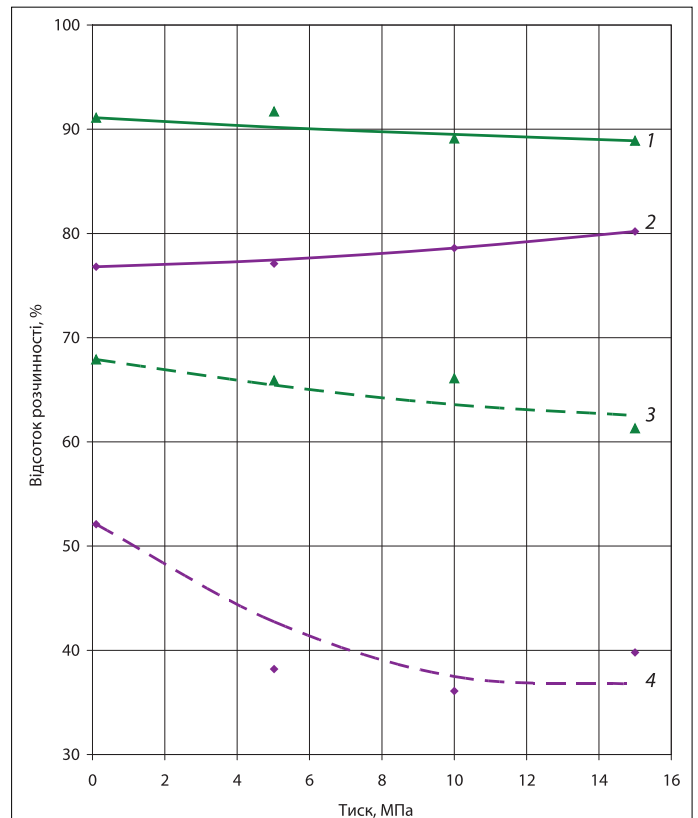


Рис. 5. Залежність розчинності оксиду заліза з городищенського глинопорошку від тиску та температури: при 40 °С криві – 2, 4, при 80 °С – криві 1, 3; при часі витримування 15 хв та надлишку: 1, 2 – кислоти; 3, 4 – породи

4). Надлишок кислоти під час розчинення оксиду заліза зі збільшенням тиску має тенденцію до зниження (рис. 5), окрім випадку короточасного витримування розчину з породою при температурі 40 °С. У разі надлишку кислоти розчинення оксиду кальцію (рис. 6) та оксиду магнію (рис. 7) зі збільшенням тиску має тенденцію до зниження. Оскільки основну частку під час розчинення бентоніту становлять оксиди алюмінію та заліза і меншою мірою оксиди кальцію та магнію, то зі збільшенням тиску спостерігається або зниження розчинності взірця глинопорошку, або стабілізація розчинності на певному рівні (тобто збільшення розчинності оксиду кремнію не компенсує зменшення розчинності більшості базових оксидів глинопорошку).

Проведені дослідження розчинності городищенського бентонітового глинопорошку в суміші 10 % соляної та 1 % фтористоводневої кислот за підвищених тисків свідчать про те, що збільшення тиску взаємодії з атмосферного до 15 МПа призводить або до зниження розчинності взірця глинопорошку, або до стабілізації розчинності на певному рівні у разі використання 10 % розчину соляної кислоти чи глинокислотного розчину на основі суміші 10 % HCl та 1 % HF. У разі самостійного використання 3 % розчину HF зі збільшенням тиску, навпаки, спостерігається зростання розчинності бентонітового глинопорошку. Такий складний характер залежності

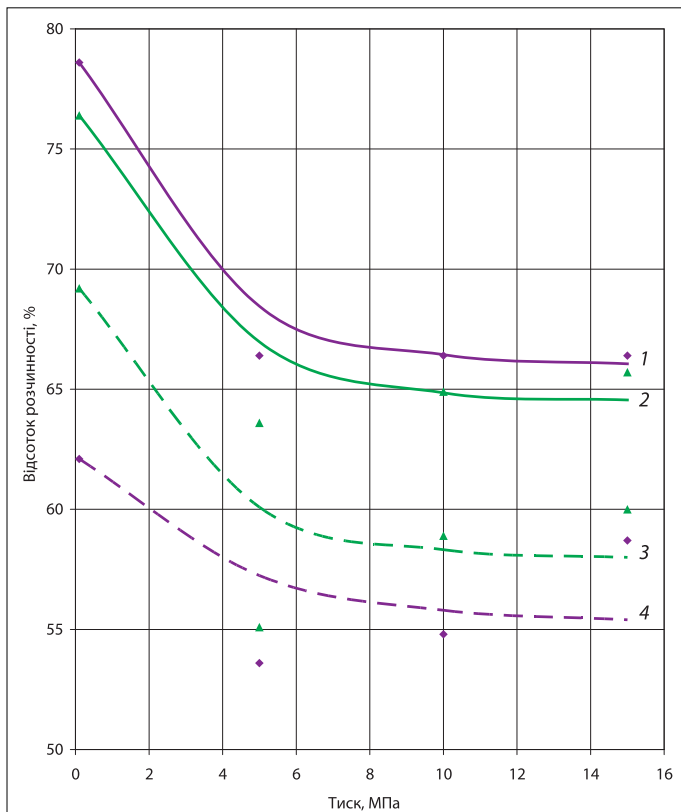


Рис. 6. Залежність розчинності оксиду кальцію з городищенського глинопорошку від тиску та температури: при 40 °С – криві 1, 4, при 80 °С – криві 2, 3; при часі витримування 15 хв та надлишку: 1, 2 – кислоти; 3, 4 – породи

розчинності силікатних порід та мінералів кислотами від тиску взаємодії можна пояснити тільки залежністю від кількісного складу карбонатних та силікатних компонентів в теригенній породі. При цьому зі збільшенням тиску взаємодії оксиди кремнію та алюмінію забезпечують збільшення розчинності взірців теригенних порід, а оксиди заліза, кальцію та магнію – навпаки, зниження розчинності взірців.

Таким чином, під час взаємодії будь-якого взірця силікатного мінералу з кислотним розчином різного складу його розчинність є сумою розчинності всіх базових оксидів металів цього взірця. Відповідно, залежність загального показника розчинності від різних чинників буде залежати від їх впливу на розчинність кожного конкретного оксиду та його частки в загальній кількості розчиненого матеріалу. Цей механізм взаємодії можуть пояснити раніше отримані результати щодо впливу тиску на розчинність різних взірців порід. Так, якщо самостійно використовувати соляну кислоту, то розчиняються переважно карбонатні компоненти і частково оксиди заліза та алюмінію. У зв'язку з розчиненням трьох із чотирьох оксидів зі сповільненим характером зі зростанням тиску для загальної розчинності бентонітового глинопорошку спостерігається зниження ступеня нейтралізації соляної кислоти на 30 %. Зі збільшенням частки карбонатних компонентів

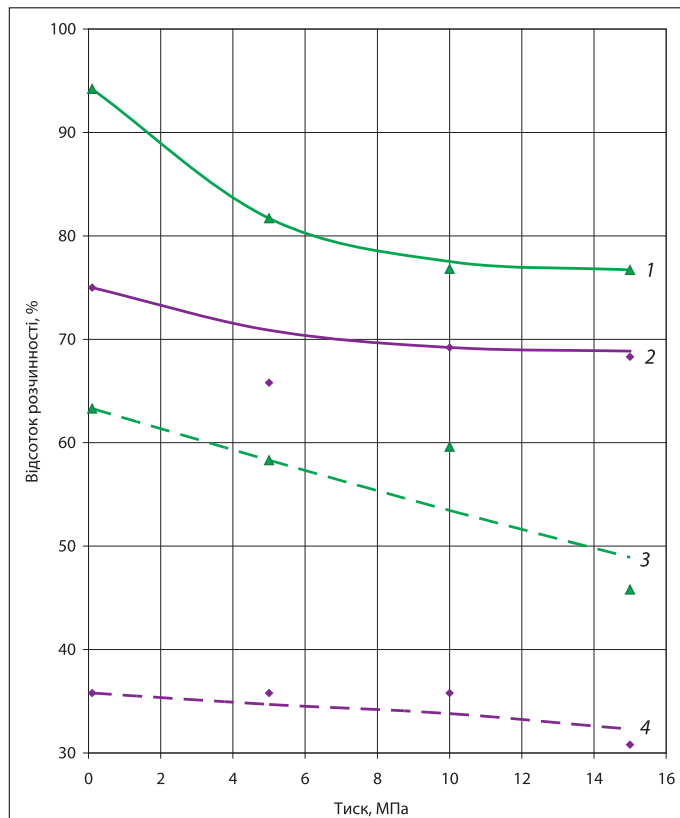


Рис. 7. Залежність розчинності оксиду магнію з городищенського глинопорошку від тиску та температури: при 40 °С – криві 2, 4, при 80 °С – криві 1, 3; при часі витримування 15 хв та надлишку: 1, 2 – кислоти; 3, 4 – породи

у породі (наприклад, у карбонатному пісковнику до 15 %) швидкість розчинення сповільнюється у 1,5–2 рази [3]. У разі самостійного використання фтористоводневої кислоти переважає розчинення оксидів кремнію, заліза та алюмінію. У зв'язку з розчиненням двох із трьох базових оксидів із прискореним характером зі збільшенням тиску для загальної розчинності бентонітового глинопорошку спостерігається зростання ступеня нейтралізації HF на 20 %.

Якщо використовувати ГКР, то можемо спостерігати розчинення всіх п'яти оксидів бентонітового глинопорошку, тому загальну розчинність взірця визначаємо як їх суму. Оскільки загальна розчинність бентоніту зі зростанням тиску зменшується, то це свідчить про те, що розчинність оксидів заліза, кальцію та магнію переважає розчинність оксидів кремнію та алюмінію. Відповідно, загальна розчинність бентоніту в таких умовах є незначною і становить максимум 10 %. За певних умов (короткий час взаємодії, надлишок породи над кислотою) зростання розчинності оксидів кремнію та алюмінію є порівнянним зі зниженням розчинності оксидів заліза, кальцію та магнію, тому загальна розчинність взірця зі зростанням тиску стабілізується на певному рівні.

Отримані результати експериментальних досліджень розчинності бентонітового глинопорошку з го-

родищенського кар'єру в кислотних розчинах різного складу дають змогу зробити такі висновки. Моделювання умов перебігу взаємодії кислотних розчинів із силікатною породою вперше проведено за відношення об'єму кислоти до поверхні породи, що відповідає поровим каналам розміром 40–620 мкм, у динамічних (під час перемішування) та термобаричних (температура 40–80 °С, тиск від 0,1 до 15 МПа) умовах пласта, а також за надлишку та недостачі кислоти. Це допомогло вивчити механізм взаємодії кислотного розчину з породою в різних частинах привибійної зони пласта: від стовбура свердловини до фронту руху активної кислоти, де значення кислотності розчину є достатньо високим (від 99 до 10 %), та на фронті руху перших порцій кислоти, де значення кислотності розчину не перевищує 10 % або розчин повністю нейтралізований, і відповідно у пласті створюються умови надлишку породи та існує можливість випадання малорозчинних продуктів нейтралізації.

Значною мірою розчинність бентонітового глинопорошку при підвищених тисках залежить від складу кислотного розчину. Так, у разі використання соляної кислоти, як і для карбонатних порід, розчинність глинопорошку зі збільшенням тиску сповільнюється. Якщо ж використовувати фтористоводневу кислоту, то розчинність глинопорошку зі збільшенням тиску, навпаки, зростає. У випадку застосування глинокислотної суміші на основі 10 % HCl та 1 % HF розчинність глинопорошку зі збільшенням тиску за короткий час взаємодії або не змінюється, або сповільнюється. Відповідно, експериментальні дослідження з вивчення розчинності бентонітів у кислотних розчинах різного складу можна проводити за спрощеною методикою – при атмосферному тиску, оскільки це полегшує проведення самих досліджень і дає змогу отримувати значення, характерні для пластових умов.

Порядок розчинення оксидів за абсолютною величиною зі складу бентонітового глинопорошку в умовах надлишку кислоти за 15 хв витримання при тисках від 0,1 до 15 МПа практично відповідає їх початковому розподілу в пробі породи (розчиняються практично всі оксиди  $R_2O_3$  і RO та частково  $RO_2$ ). В умовах надлишку породи відбувається вибіркоче розчинення оксидів ( $R_2O_3 > RO > RO_2$ ).

Установлено, що розчинність будь-якого силікатного взірця кислотним розчином різного складу за підвищеного тиску є сумою розчинності всіх його базових оксидів металів. При цьому оксиди кремнію та алюмінію зі збільшенням тиску взаємодії забезпечують збільшення розчинності взірців теригенних порід, а оксиди заліза, кальцію та магнію зі збільшенням тиску – зниження розчинності взірців. Оскільки мінералогічний склад силікатних мінералів є різним, то залежність їх розчинності в глинокислотних розчинах за термобаричних умов може відрізнятися від отриманої залежності для алюмосилікату (бентонітового глинопорошку). Тому зазначені дослідження необхідно продовжити хоча б для основних класів силікатних мінералів.

#### Список літератури

1. **Блюм Р.Г.** Влияние нефтенасыщенности карбонатной породы на скорость взаимодействия ее с соляной кислотой / Р.Г. Блюм, М.Ф. Путилов // Нефтепромышленное дело. – 1968. – № 11. – С. 20–22.
2. **Качмар Ю.Д.** Исследование процесса разложения силикатных пород глинокислотой / Ю.Д. Качмар, Н.М. Ватаманюк, М.М. Падва // Нефтепромышленное дело. – 1971. – № 8. – С. 11–13.
3. **Качмар Ю.Д.** Дослідження розчинення поверхні піщано-алевролітових порід кислотними розчинами / Ю.Д. Качмар, Д.О. Єгер // Проблеми нафтогазової промисловості: зб. наук. праць. – 2006. – Вип. 3. – С. 149–155.
4. **Пономарев А.И.** Методы химического анализа силикатных и карбонатных горных пород. – М.: Изд-во АН СССР, 1961. – 346 с.
5. **ГОСТ 3594.1-77** Глины формовочные. Методы определения содержания двуокси кремния. – М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1982.
6. **Кольтоф И.М.** Объемный анализ / И.М. Кольтоф, В.Н. Стенглер. – М.: Химия, 1952. – 538 с.
7. **Качмар Ю.Д.** Кислотна обробка силікатних колекторів: механізм і кінетика глинокислотної дії / Ю.Д. Качмар // Нафт. і газова пром-сть. – 1994. – № 1. – С. 29–32.

#### Автори статті



#### **Рудий Сергій Мирославович**

Кандидат технічних наук. Працює в Центральній науково-дослідній лабораторії (нині Науково-дослідний і проектний інститут) ПАТ «Укрнафта». Закінчив Інститут природничих наук Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Наукові інтереси пов'язані з дослідженням та розробкою нових рецептур активних розчинів для інтенсифікації видобутку нафтових флюїдів.



#### **Качмар Юрій Дмитрович**

Провідний інженер Науково-дослідного і проектного інституту ПАТ «Укрнафта», гірничий інженер, кандидат технічних наук, старший науковий співробітник, академік Української нафтогазової академії. Серед наукових інтересів – дослідження кислотної обробки низькопроникних слабокарбонатних колекторів. Результати досліджень Ю. Д. Качмара опубліковані в 13 монографіях, 135 наукових статтях і захищено 23 авторськими свідоцтвами і патентами, а комп'ютерні програми для моделювання продуктивності свердловини та проектування ГПП захищено свідоцтвами про авторські права.



#### **Рудий Мирослав Іванович**

Кандидат технічних наук, член-кореспондент УНГА. Працює в Центральній науково-дослідній лабораторії (нині Науково-дослідний і проектний інститут) ПАТ «Укрнафта». Коло наукових та виробничих інтересів – розробка нових та вдосконалення традиційних технологій інтенсифікації на базі нових хімічних реагентів і впровадження розроблених методів на родовищах ПАТ «Укрнафта» з метою стабілізації видобутку нафти і газу на пізній стадії розробки вуглеводневих покладів.