

На правах рукописи

**КИСЕЛЕВ КОНСТАНТИН ВЛАДИМИРОВИЧ**

**ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ  
КИСЛОТНЫХ РАСТВОРОВ С ГОРНОЙ ПОРОДОЙ  
НИЗКОПРОДУКТИВНЫХ ЗАЛЕЖЕЙ НЕФТИ**

Специальность: 02.00.04 – Физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Тюмень, 2004

Работа выполнена в ТО СургутНИПИнефть ОАО «Сургутнефтегаз»

**Научный руководитель:**

доктор химических наук

**Андреев Олег Валерьевич**

**Научный консультант:**

кандидат технических наук

**Харламов Константин Николаевич**

**Официальные оппоненты:**

доктор физико-математических наук

**Федоров Константин Михайлович**

кандидат химических наук

**Паршуков Николай Николаевич**

**Ведущая организация:**

Институт химии твердого тела

УрО РАН, г. Екатеринбург.

Защита состоится « 27 » мая 2004 г. в 16 часов на заседании диссертационного совета К212.274.04 при Тюменском государственном университете по адресу: 625003, г.Тюмень, ул. Перекопская, 15<sup>а</sup>, ауд. 118.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Тюменского государственного университета.

Автореферат разослан « 26 » апреля 2004 г.

Ученый секретарь

диссертационного Совета

кандидат химических наук

Т.П.Котова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Одной из основных проблем нефтедобывающей отрасли на протяжении последних лет является увеличение нефтеотдачи пластов с трудноизвлекаемыми запасами и темпов разработки нефтяных залежей со сложным геологическим строением.

Эффективность разработки низкопродуктивных залежей нефти зависит от качественной и бесперебойной эксплуатации добывающих скважин, работа которых во многом определяется состоянием призабойной зоны пласта. Эта область пласта наиболее подвержена физико-химическим и термобарическим изменениям, которые возникают при различных скоростях фильтрации многофазных систем. По текущему состоянию призабойной зоны пласта имеется наибольшая информация, на основании которой можно эффективно воздействовать на восстановление и повышение продуктивности нефтедобывающих скважин.

На месторождениях Западной Сибири для улучшения работы скважин используют различные технологии кислотных обработок призабойной зоны пласта. Большинство технологий, в том числе применяемых в промышленном масштабе, малоэффективны в условиях пластов со сложным геологическим строением и значительным разнообразием геолого-физических параметров. К числу недостатков широко применяемых технологий кислотного воздействия необходимо отнести следующие: низкую проникающую способность водных растворов кислот в поры пласта в условиях слабопроницаемых заглинизированных коллекторов с высокой водоудерживающей способностью; интенсивное осадкообразование; неполное взаимодействие компонентов кислотных композиций с минералами горной породы во всем объеме порового пространства.

Активная разработка пластов с трудноизвлекаемыми запасами нефти обуславливает актуальность изучения физико-химических процессов взаимодействия кислотных растворов с низкопроницаемой заглинизированной горной породой для разработки составов кислотных композиций и выработки рекомендаций по их эффективному применению.

**Цель работы** состоит в изучении физических и химических процессов взаимодействия кислотных растворов с горной породой низкопродуктивных залежей нефти, разработке новых составов кислотных композиций и технологии их воздействия на призабойную зону пласта.

**Задачами исследования являлись:**

- анализ и обобщение литературных данных по методам кислотного воздействия на призабойную зону пласта на месторождениях Западной Сибири. Поиск и обоснование путей повышения эффективности кислотной обработки призабойной зоны пласта. Описание особенностей геологического строения Русскинского, Тевлинско-Русскинского и Родникового месторождений, относящихся к залежам сложного геологического строения и имеющих невырабатываемые пласты (пропластки) с трудноизвлекаемыми запасами нефти;
- изучение влияния концентрации компонентов кислотного раствора на водной основе и времени контакта с минералами горной породы на проницаемость керна по нефти после обработки, проведенного исходя из базовой, применяемой на месторождениях Западной Сибири, технологии кислотного воздействия;
- подбор составов и изучение свойств кислотных композиций для обеспечения их взаимодействия с горной породой во всем объеме обрабатываемой призабойной зоны пласта при повышенных температурах, повышения проникающей способности кислотного раствора в низкопроницаемые коллекторы с высокой водоудерживающей способностью, достижения минимального осадкообразования в условиях повышенной глинистости коллекторов;
- изучение химизма взаимодействия кислотного раствора с низкопроницаемой заглинизированной горной породой по результатам рентгенофазового анализа и растровой электронной микроскопии керна до и после кислотного воздействия;
- определение значений концентрации компонентов кислотных композиций на основе растворителя и времени контакта с низкопроницаемой горной породой, при использовании которых достигается наибольший эффект по увеличению фазовой проницаемости керна по нефти после кислотного воздействия;
- оценка влияния эффекта гидрофобизации на проницаемость составных образцов горной породы по нефти;
- сравнительный анализ использования в качестве органического растворителя составной части кислотного раствора изопропилового спирта, *втор*-бутилового спирта, этилцеллозольва и бутилцеллозольва;
- выработка рекомендаций по эффективному применению кислотных составов и разработке технологии воздействия на призабойную зону пласта кислотными растворами на основе спиртов и эфиров.

**Научная новизна.**

1. Предложен химизм взаимодействия кислотных растворов с горной породой низкопродуктивных залежей нефти по результатам рентгенофазового анализа и растровой электронной микроскопии керна до и после кислотного воздействия.

2. Проведен подбор кислотных растворов исходя из свойств компонентов и химизма их взаимодействия с горной породой. Определена последовательность использования химических реагентов при проведении технологических операций кислотного воздействия на низкопроницаемые коллекторы с повышенным содержанием глинистого материала породы.

#### **Практическая значимость.**

1. Разработаны и усовершенствованы рецептуры кислотных композиции для воздействия на горную породу пластов с трудноизвлекаемыми запасами нефти.

2. Разработана технология воздействия на призабойную зону пласта кислотными растворами на основе спиртов и эфиров. Кислотные составы, технология рекомендованы к использованию при планировании мероприятия по интенсификации притока нефти на промысловых объектах.

3. Новые сведения по составам для кислотной обработки призабойной зоны пласта, химизму взаимодействия кислотных растворов с горной породой и технологии их применения, полезные при решении проблем интенсификации притока нефти из низкопродуктивных залежей.

#### **На защиту выносятся:**

– результаты подбора кислотных растворов для обработки низкопроницаемых коллекторов с повышенным содержанием глинистых минералов на основе спиртов и эфиров: изопропилового спирта, *втор*-бутилового спирта, этилцеллозольва, бутилцеллозольва, содержащие 6 мас.% хлороводородной и 1 мас.% фтороводородной кислот;

– результаты исследований по обработке образцов горной породы разработанными кислотными растворами на водной и органической основе, полученные на установках измерения проницаемости керна FDES-650Z и УИПК-IV, позволяющих имитировать термобарические условия залегания пластовых флюидов;

– химизм взаимодействия кислотных растворов с горной породой, предложенный на основании результатов рентгенофазового анализа и растровой электронной микроскопии керна до и после кислотного воздействия;

- результаты исследований по влиянию эффектов гидрофобизации и кислотного воздействия на фазовую проницаемость низкопроницаемой горной породы;
- технологическая схема обработки призабойной зоны пласта кислотными составами на основе растворителей, учитывающая радиус кольцевой неоднородности и геолого-физические особенности низкопродуктивных залежей нефти.

**Достоверность и обоснованность результатов.** Проведенные исследования выполнены на поверенном оборудовании, количество параллельных измерений в каждом эксперименте составляло 3-7 раз. Результаты проведенных экспериментов обрабатывались методами математической статистики. Математическая аппроксимация проведена с коэффициентом корреляции не ниже 0,95-0,98. Имелась согласованность результатов экспериментов независимых методов исследования рентгенофазового анализа и растровой электронной микроскопии.

**Апробация работы.** Основные положения диссертационной работы докладывались на Всероссийской научно-технической конференции (Тюмень: ТюмГНГУ, 2000 г.); XIII научно-практической конференции молодых ученых и специалистов (СибНИИ НП, Тюмень, 2002 г.); Научно-технической конференции, посвященной 90-летию со дня рождения В.И.Муравленко (ТюмГНГУ, Тюмень, 2002 г.); Международной научно-технической конференции, посвященной 40-летию Тюменского государственного нефтегазового университета (ТюмГНГУ, Тюмень, 2003 г.)

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 15 печатных работ, в том числе 3 статьи в журналах списка ВАК.

**Объем и структура работы.** Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 142 страницах, включая 27 рисунков и 19 таблиц. Список литературы насчитывает 144 наименований.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** показана актуальность темы исследования, определены цели и задачи работы.

**В первой главе** представлен краткий обзор проведения кислотных обработок на месторождениях Западной Сибири. Приведено обоснование путей повышения эффективности кислотной обработки призабойной зоны пласта. Рассмотрены особенности геологического строения Русскинского,

Тевлинско-Русскинского и Родникового месторождений, имеющих пласты (пропластки) с трудноизвлекаемыми запасами нефти.

Работы в области кислотных обработок призабойной зоны пласта показывают, что применение тех или иных видов кислотных технологий в значительной степени зависит от того, насколько характеристика применяемого метода учитывает геолого-физические особенности объекта воздействия. При проведении мероприятий по интенсификации притока нефти из низкопродуктивных залежей имеет место низкая проникающая способность водных растворов кислот в слабопроницаемые коллекторы. Введенная в момент обработки в породу-коллектор вода удерживается, снижая фазовую проницаемость по нефти. Обработку призабойной зоны приходится проводить при повышенных давлениях закачки кислотных растворов на водной основе. Крепь скважины в процессе закачки воспринимает высокие нагрузки, а при растворяющем кислотном воздействии на цементный камень существует вероятность его разрушения.

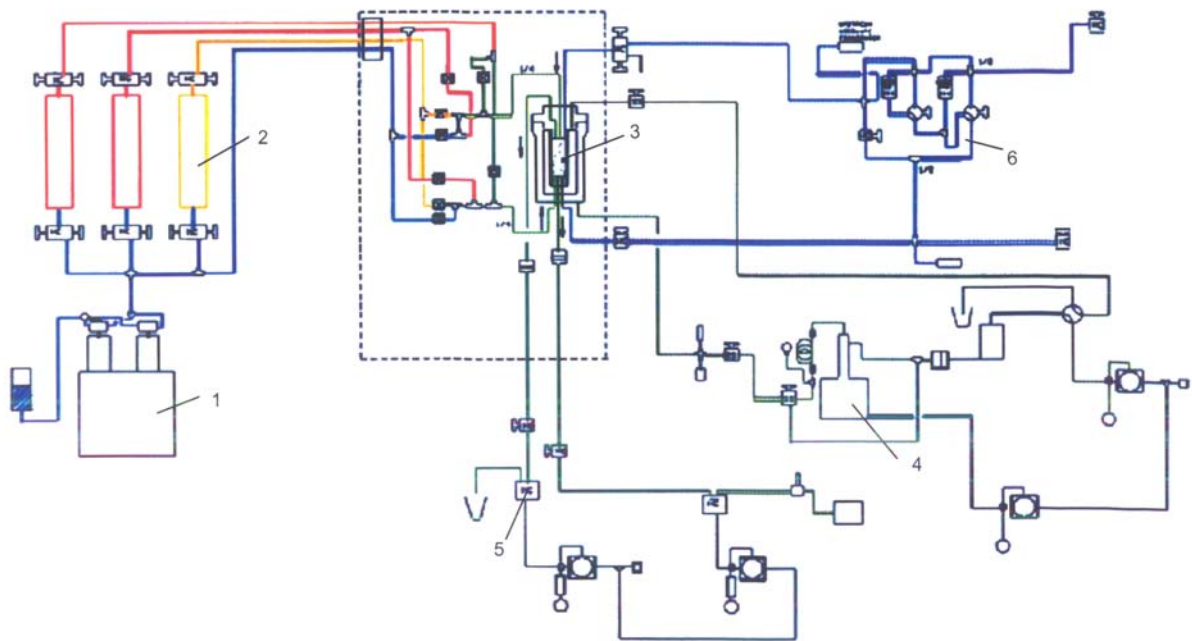
Проводимые кислотные обработки призабойной зоны пласта в условиях коллекторов с проницаемостью по нефти меньше  $0,110-0,130 \text{ мкм}^2$  не дают положительных результатов и являются экономически неэффективными. Актуальна задача интенсификации притока нефти из низкопроницаемых заглинизированных коллекторов, обладающих высокой нефтенасыщенностью, но не подающихся разработке из-за высокой водоудерживающей способности.

Сформулированы основные критерии выбора кислотного раствора и технологии кислотной обработки с целью обеспечения взаимодействия компонентов кислотного раствора во всем объеме обрабатываемой призабойной зоны пласта при повышенных температурах; повышения проникающей способности кислотного раствора в низкопроницаемые коллекторы; достижения минимального осадкообразования в условиях повышенной глинистости коллекторов.

**Вторая глава** посвящена описанию методик проводимых лабораторных экспериментов. Включает описание методики определения кинематической вязкости испытуемых флюидов с использованием поверенного вискозиметра типа ВПЖ-4. Исследование проведено в соответствии с ГОСТ 33-66. Плотность испытуемых флюидов определялась ареометром в соответствии с ГОСТ 3900-85. Коэффициенты распределения спиртов и эфиров между водной и углеводородной фазами определялись с использованием центрифуги ОПН-8 и газового хроматографа «Кристалл 2000М». Подготовка образцов горной породы к определению физических свойств

проводилась в соответствии с ОСТ 39-181-85. Для определения фильтрационно-емкостных свойств горной породы использовались чистые образцы керна горной породы, лишенные пластового флюида. Удаление химических соединений из порового пространства горной породы осуществлялось экстрагированием образцов в этанол-бензольной смеси в аппарате Сокслета. Открытую пористость горной породы определяли способом Преображенского в соответствии с ГОСТ 26450.0-85. Сущность методики заключается в определении объема открытых пор, за вычетом изолированных и субкапиллярных. Содержание остаточной воды в поровом пространстве горной породы определялось на центрифуге ЦЛР-21. Сущность методики заключается в удалении свободной воды из образцов породы за счет центрифугирования, испытание проведено в соответствии с ГОСТ 26450.1-85. Определение проницаемости образцов керна проведено на установках FDES-650Z и УИПК-IV в соответствии с ОСТ 39-235-89, МВИ 11-25-2000. Установка FDES-650Z фирмы «Coretest systems» позволяет моделировать условия фильтрации жидкостей через колонку керна, максимально приближенные к пластовым. Принципиальная технологическая схема установки приведена на рис.1. В системе имеется несколько контейнеров, позволяющих испытывать различные жидкости, в том числе и агрессивные. Исследования проводятся при горном давлении до 68,0 МПа, поровом давлении до 50,0 МПа и температуре до 150°С. Проницаемость определяется с точностью 0,5-1 % от измеряемой величины. Установка УИПК-IV позволяет определять проницаемость пород для жидкостей, газов и их смесей в пластовых условиях и получать зависимости проницаемости от температуры до 90° С, пластового до 30 МПа и горного до 65 МПа давления. Пределы определения проницаемости - от 0,001 до 10 мкм<sup>2</sup>. Проницаемость определяется с точностью 2,5% от измеряемой величины. Определение минерального состава горной породы проведено на дифрактометре ДРОН-6 (CuK $\alpha$  - излучение, Ni – фильтр). Фазы идентифицировались с помощью дифрактометрической базы данных PDF-2. При расшифровке структур и определении фазового состава горной породы использованы программные комплексы PDWin4.0 и POWDER2. Микрофотографии сколов образцов горной породы сняты с использованием растрового электронного микроскопа TOPCON SM-150.





**Рис.1. Принципиальная схема установки FDES-650Z для исследования проницаемости образцов горной породы**

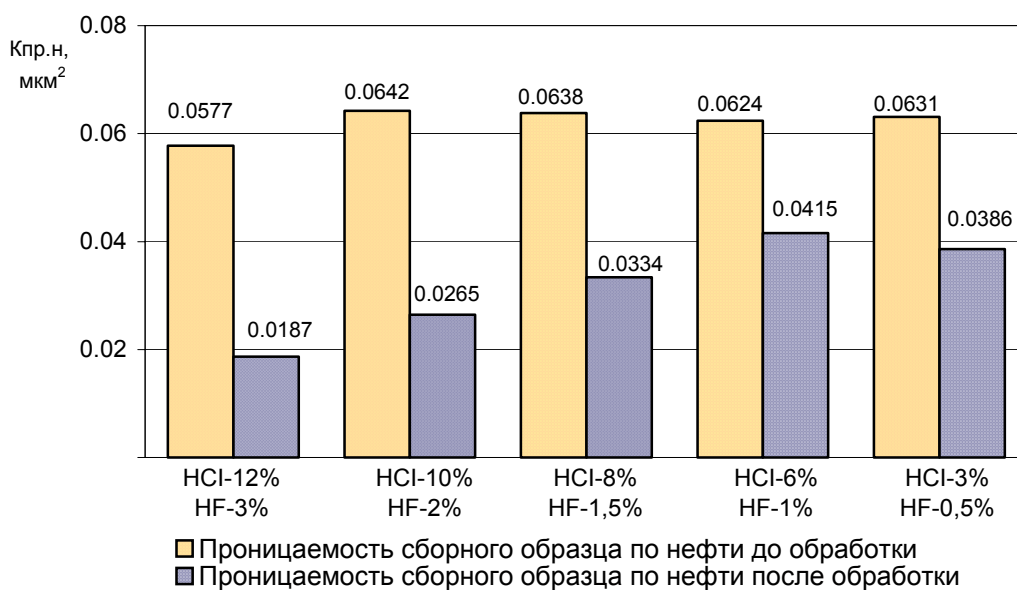
1 - насос; 2 - разделительные емкости; 3 - кернодержатель; 4 - блок горного давления; 5 - блок поддержания противодавления; 6 - измерительный блок.

В третьей главе приведены результаты изучения физических и химических процессов взаимодействия водных растворов кислот и кислотных композиций содержащих спирты и эфиры с горной породой ряда месторождений Западной Сибири. Предложен химизм взаимодействия кислотных растворов с горной породой по результатам рентгенофазового анализа и растровой электронной микроскопии керна до и после кислотного воздействия. Предложены новые составы кислотных растворов и выработаны рекомендации по их применению в условиях низкопродуктивных залежей нефти.

В лабораторных экспериментах использовалась горная порода Русскинского, Тевлинско-Русскинского и Родникового месторождений. Исследуемый керновый материал подбирался с низким значением коэффициента песчаности, слабопроницаемым заглинизированным коллектором с высокой гидрофильной способностью. Породообразующие минералы и минералы цемента горной породы рассматриваемых месторождений имеют схожий состав. Содержание породообразующих минералов варьируется в интервалах: кварц - 23-36 мас.%; полевые шпаты - 28-39 мас.%; пирит - 10-14 мас.%; карбонаты - 1-6 мас.%; слюды - 21-32 мас.%. Минералы цемента горной породы: кварц - 6-16 мас.%; полевые шпаты - 16-24 мас.%; пирит - 1-7 мас.%; слюды и гидрослюды - 59-72 мас.%. Состав ми-

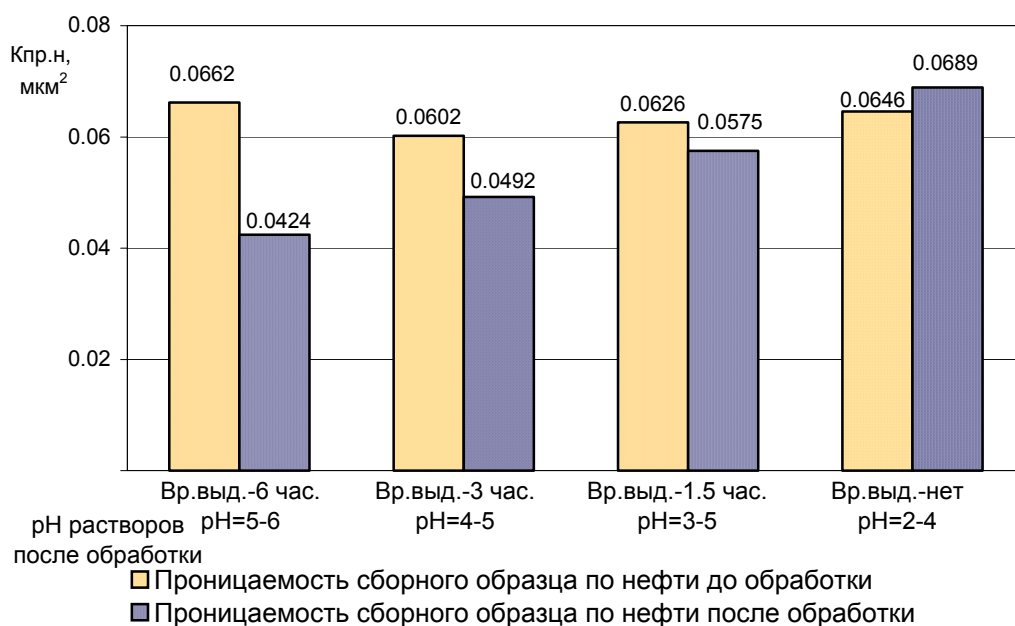
нералов горной породы Тевлинско-Русскинского месторождения приведен в табл. 3. В горной породе отмечаются открытые поры, которые составляют 10 - 20 % от площади шлифов. Поры имеют следующие формы преобладающих размеров: треугольную - 0,090×0,090 мм, 0,045×0,060 мм и менее; вытянутую - 0,150×0,10 мм; сложную заливообразную.

Минеральный состав керна указывает на возможность использования хлороводородной и фтороводородной кислот для растворения минералов горной породы. В основе обработки керна лежит базовая технология кислотного воздействия с применением водных растворов кислот, которая используется на месторождениях Западной Сибири. Определены значения эффективной концентрации компонентов кислотного раствора и времени контакта с горной породой. Использование регламентированных концентрации компонентов кислотного раствора - HCl-12 мас.%; HF-3 мас.%; H<sub>2</sub>O – 85 мас.% существенно снижает проницаемость горной породы по нефти (рис.2). Общее снижение концентрации кислот в базовой технологии приводит к незначительному улучшению коллекторских свойств керна и повышению фазовой проницаемости керна по нефти после обработки. Кислотный раствор, содержащий HCl-6 мас.%, HF-1 мас.%, H<sub>2</sub>O – 93 мас.%, определяет значения концентрации компонентов кислотного раствора на водной основе, при использовании которых происходит наименьшее ухудшение фазовой проницаемости керна по нефти после обработки.



**Рис.2. Влияние концентрации компонентов кислотных композиций на эффективность обработки керна. Массовые концентрации кислот указаны в подписи. Время выдержки на контакт с минералами горной породы – 6 часов.**

Снижение кислотности отработанных растворов вызывает интенсивное осадкообразование, приводящее к снижению фазовой проницаемости горной породы по нефти. Уменьшение времени выдержки водного раствора кислот на контакт с минералами горной породы приводит к увеличению проницаемости керна по нефти после обработки (рис.3). Значения  $pH=3$ , характеризующие начальную стадию выпадения осадков, получены при отсутствии времени контакта кислотного раствора с минералами горной породы.

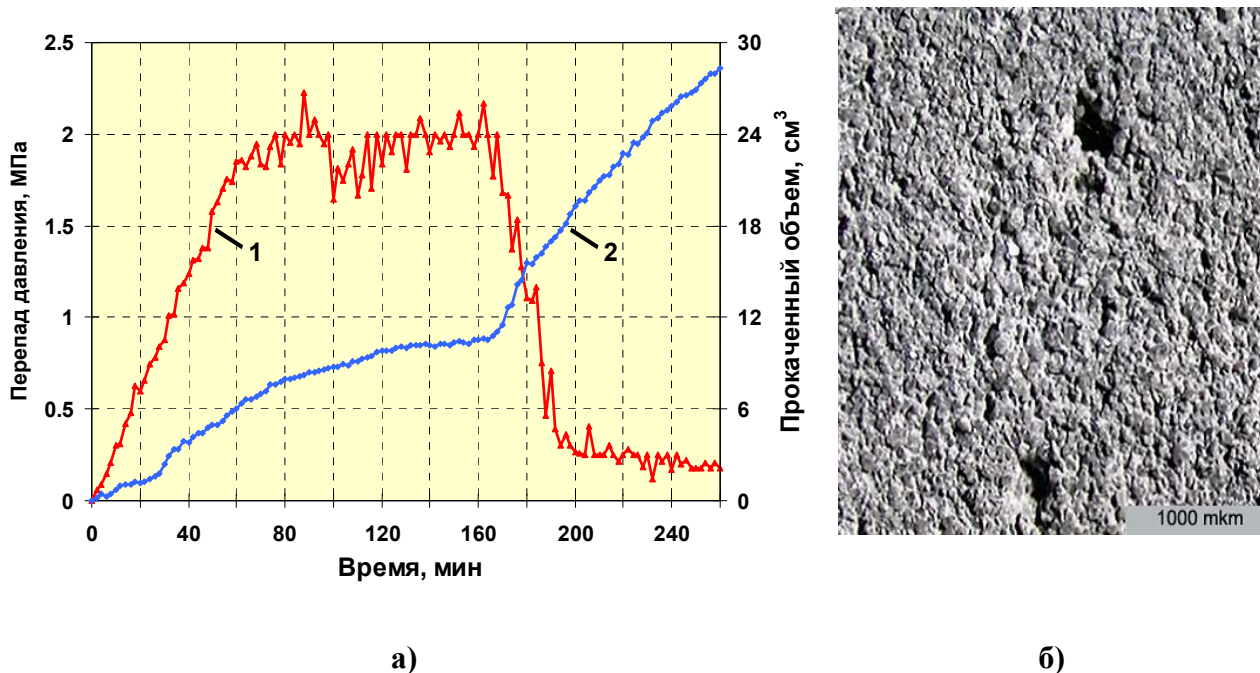


**Рис.3. Влияние времени выдержки кислотного раствора (НСI - 6 мас.%, HF – 1 мас.%) на эффективность обработки керна. Время выдержки на контакт с минералами горной породы и pH отработанных кислотных растворов указаны в подписи.**

Эффективность процесса воздействия кислотного раствора на горную породу преимущественно определяется полнотой взаимодействия компонентов кислотных композиций с породой во всем объеме обрабатываемой поверхности керна. Применение кислотных растворов на водной основе обнаруживает низкую проникающую способность водных растворов кислот в поры слабопроницаемых образцов горной породы. При проведении фильтрационных испытаний давление прокачки кислотного раствора необходимо повышать, чтобы достигнуть фильтрации жидкости через образец (рис.4).

Снимок фотографии образца показывает появление на поверхности горной породы редких массивных трещин и каверн. Данные рентгенофазового анализа свидетельствуют, что появление пустот произошло в

большой степени за счет растворения карбонатных включений породообразующих минералов. Составной образец горной породы испытывает



**Рис. 4. Данные эксперимента по составному образцу горной породы: а) Зависимость изменения перепада давления (1) и объема прокачиваемого кислотного раствора (2) от времени; б) Фотография поверхности образца 12564-99 после воздействия кислотным раствором. Скв. 42Р Тевлинско-Русскинское месторождение; составной образец: 12560-99, 12564-99, 12571-99; кислотный раствор: HCl-6 мас.%; HF-1 мас.%; H<sub>2</sub>O – 93 мас.%.**

высокое давление на скелет и вырабатывается кислотным раствором по наиболее высокопроницаемым зонам и участкам. Проникновение кислотной композиции по всему объему порового пространства горной породы не происходит. Вызвано это последствием проникновения водных растворов кислот в поры породы в условиях высокой гидрофильности коллектора. Введенная в момент обработки в такой коллектор вода удерживается, снижая проницаемость по нефти.

В качестве основы для создания кислотных композиции, способных повысить эффективность кислотной обработки горной породы, использованы модельные растворители: низшие алифатические спирты - изопропиловый спирт, втор-бутиловый спирт; простые эфиры – этилцеллозольв (моноэтиловый эфир этиленгликоля), бутилцеллозольв (монобутиловый эфир этиленгликоля).

Кислотный раствор в пластовых условиях находится в контакте как с углеводородами, так и с пластовой водой, что неизбежно приводит к распределению реагентов между органической и водной фазами. Для уста-

новления зависимости растворимости спиртов и эфиров как в водной, так и в органической фазах, экспериментально определены их коэффициенты распределения между гексаном и водой при 25 °С (табл.1).

Таблица 1

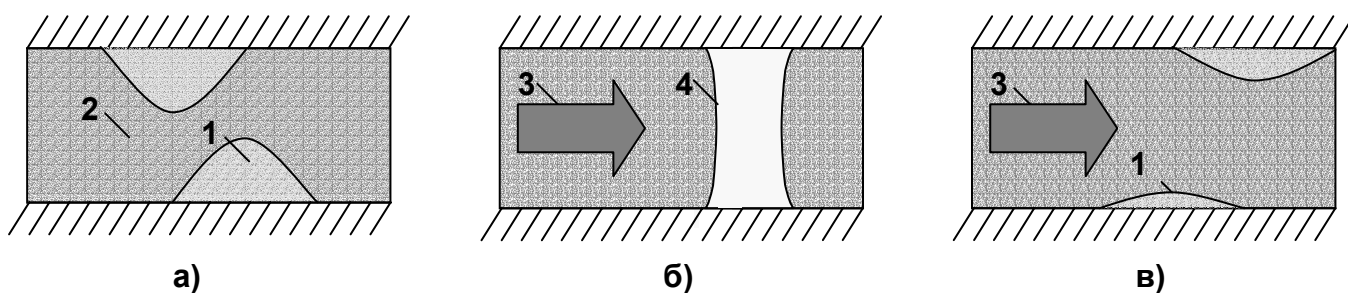
Коэффициенты распределения между гексаном и водой при 25 °С, определенные методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Растворитель	Коэфф. распределе- ния, $K_{(ОФ/ВФ)}$	$\lg K_{(ОФ/ВФ)}$
Этилцеллозольв	0.09	-1.05
Бутилцеллозольв	0.26	-0.59
Изопропиловый спирт	0.058	-1.24
<i>втор</i> -Бутиловый спирт	0.32	-0.49

Десятичный логарифм коэффициентов распределения растворителей между органической и водной фазами ( $\lg K_{(ОФ/ВФ)}$ ) имеет отрицательное значение. Это свидетельствует о том, что исследуемые спирты и эфиры в системе гексан-вода преимущественно растворимы в воде и ограничено в гексане. При этом наибольшей растворимостью в воде обладает изопропиловый спирт.

Контакт кислотных растворов на основе спиртов и эфиров с остаточной водой вызывает удаление ее из порового пространства за счет растворения, снижение межфазного натяжения систем остаточная вода – пластовый флюид. Межфазное натяжение систем при температуре 80 °С имеет значения: нефть – пластовая вода – 42,3 мН/м, вода – кислотный раствор на основе *втор*-бутилового спирта – 8,9 мН/м. Растворение остаточной воды или снижение межфазного натяжения на границе кислотного раствора с водой должно приводить к уменьшению краевого угла смачивания и возрастанию проникающей способности кислотных растворов (рис.5).

Соотношение вязкостей растворителя и пластового флюида является одним из важнейших показателей определяющих выбор растворителя. Следует ожидать, что большие фильтрационные характеристики будет иметь растворитель, вязкость которого меньше вязкости пластовой нефти при тех же температурных условиях. Сравнение вязкостей растворителей и их смесей с вязкостью пластовой нефти при комнатной и пластовой температуре показало, что меньшую вязкость, чем нефть, имеет изопропиловый спирт (табл.2). Исходя из растворимости спиртов и эфиров и их



**Рис.5. Схема порового пространства низкопроницаемой горной породы:**  
**а – природное состояние; б – при воздействии кислотным раствором на водной**  
**основе; в – при воздействии кислотным раствором на основе растворителя**  
**Обозначение подписи: 1 – остаточная вода; 2 – пластовый флюид;**  
**3 - кислотный раствор; 4 - водяной барьер.**

вязкостей, в качестве основы для создания композиций кислотных растворов предложено использование изопропилового спирта.

Таблица 2

Результаты определения плотности и вязкости растворителей

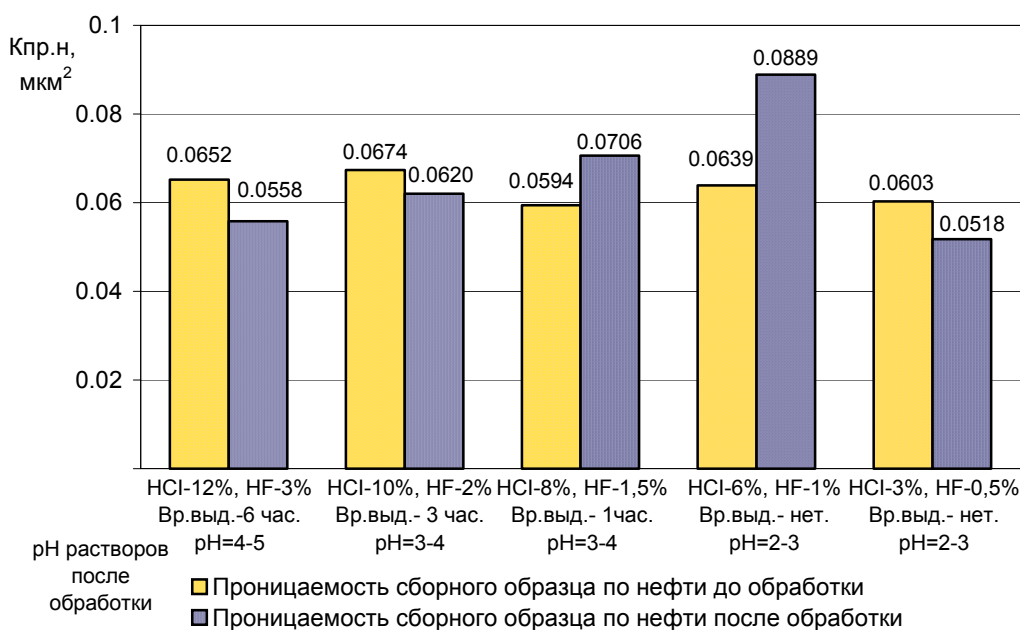
№ п/п	Сод. компонентов в растворителе, % об.				Плотность, г/см <sup>3</sup>			Дин. вязкость, мПа·с		
					при температуре, °С			при температуре, °С		
1.	ЭЦ	БЦ	ИПС	ВБС	20	80	85	20	80	85
2.	100		-	-	0,934	0,856	0,850	3,5	1,6	1,5
3.	-	100	-	-	0,898	0,829	0,824	3,2	1,3	1,3
4.	-	-	100	-	0,783	0,719	0,715	2,3	0,7	0,7
5.				100	0,806	0,745	0,738	3,2	1,2	1,2
6.	-	50	50	-	0,854	0,786	0,772	2,6	1,0	0,9
7.	-	20	80	-	0,807	0,764	0,758	2,7	0,9	0,9
8.	-	40	60	-	0,833	0,782	0,776	2,7	1,0	1,0
9.	-	60	40	-	0,856	0,810	0,805	3,1	1,2	1,1
10.	керосин				0,783	0,737	0,734	1,7	0,8	0,7
11.	пластовая нефть				0,810	0,766	0,759	3,74	1,54	1,50

Примечание: ЭЦ – этилцеллозольв; БЦ – бутилцеллозольв; ИПС – изопропиловый спирт; ВБС – *втор*-бутиловый спирт.

Кислотный раствор на основе изопропилового спирта прокачивался через образцы при допустимом перепаде давления 0,1 МПа и имел равномерное проникновение по всему объему горной породы. При исследовании поверхности образцов горной породы после кислотного воздействия не наблюдалось редких массивных трещин и каверн, как в случае использования кислотных растворов на водной основе. Отмечено увеличение размера пор и частичное изменение их формы. Установлено влияние концентраций хлороводородной и фтороводородной кислот в кислотных растворах на основе изопропилового спирта на изменение проницаемости горной породы по нефти (рис.6). Значения концентрации кислот, обеспечивающих эффективную обработку горной породы составляют: хлоро-



дородной – 6-8 мас.%, фтороводородной – 1-1,5 мас.%. Для препятствия интенсивного осадкообразования кислотную обработку необходимо проводить без технологической выдержки кислотного раствора в коллекторе, что обеспечивает необходимую кислотность рабочих растворов (рН = 2-3). Выполнение условий обработки приводит к увеличению проницаемости горной породы по нефти в 1,2-1,4 раз при средневзвешенной проницаемости пропластка БС<sub>10</sub> Тевлинско-Русскинского месторождения 0,061 мкм<sup>2</sup>. К<sub>1</sub>, К<sub>2</sub> – проницаемости по нефти до и после обработки кернового материала растворами, соответственно (рис.6).



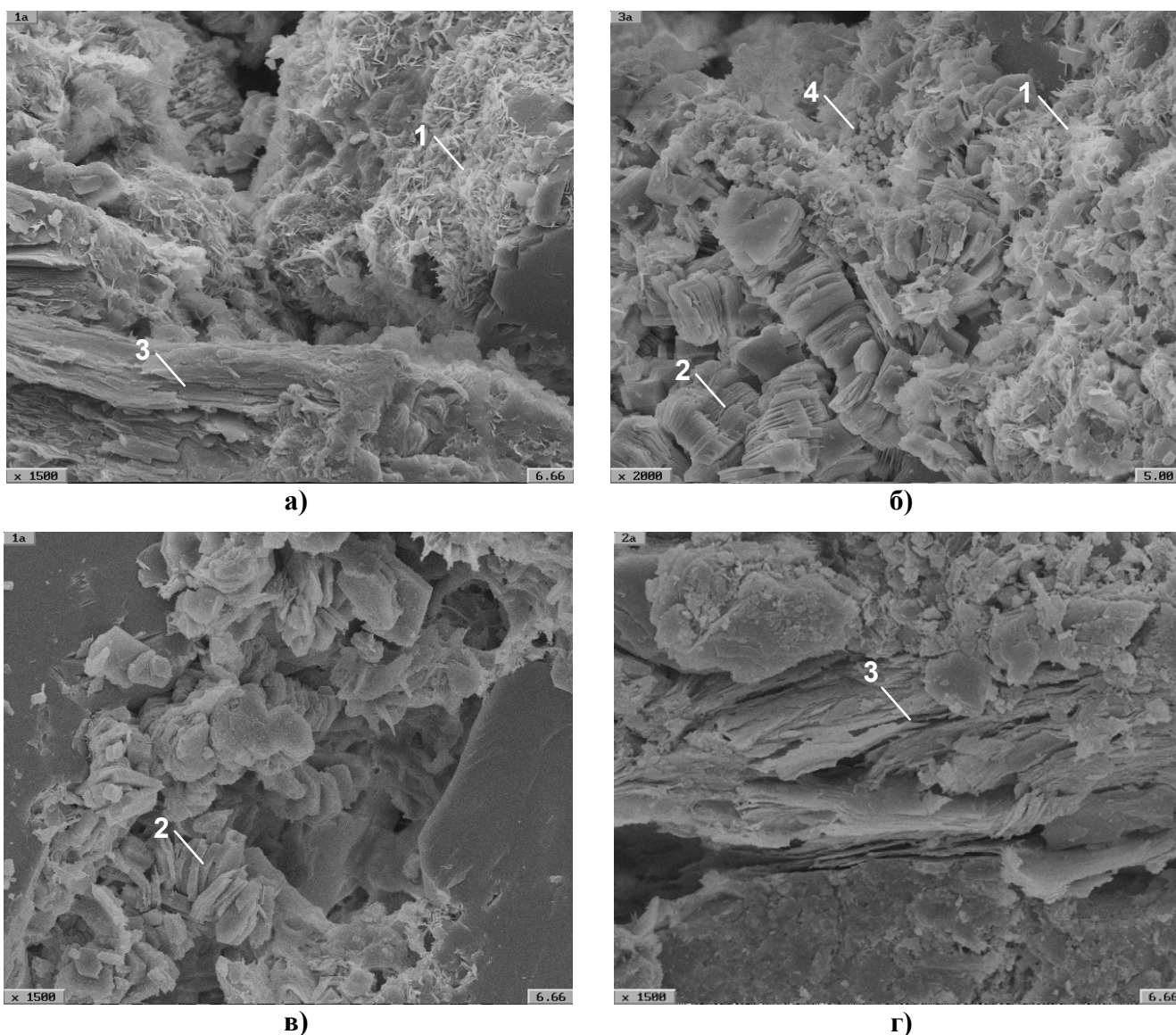
**Рис.6. Влияние концентрации компонентов кислотного раствора на основе изопропилового спирта и времени выдержки на эффективность обработки керна. Массовые концентрации кислот, время выдержки на контакт с минералами горной породы и рН отработанных рабочих растворов указаны в подписи.**

Для понимания сущности действия кислотных растворов на основе спиртов и эфиров на керновый материал изучен химизм их взаимодействия с минералами горной породы. Образцы горной породы до и после кислотного воздействия изучены комплексом литолого-физических исследований, включавшим в себя рентгенофазовый анализ минерального состава породообразующих минералов и анализ минерального состава цемента, исследования структуры порового пространства и минералогических характеристик под растровым электронным микроскопом.

Из минералов горной породы растворению в наибольшей степени подвергается глинистый минерал хлорит, содержание которого в цементе горной породы до обработки колеблется от 4 до 6 мас.% (табл.3). Кристаллы хлорита имеют игольчатую форму и хорошо различимы на микрофотографиях (рис.7).







**Рис. 7. Микрофотографии сколов образцов горной породы до (а, б) и после (в, г) кислотного воздействия**

**Обозначение подписи: 1 – хлорит; 2 – каолинит; 3 - гидрослюда; 4 - пирит.**

**Скв. 41Р; пропласток  $BC_{10}^3$  Тевлинско-Рускинского месторождения; образцы:**

**а) 10256-99, б) 10241-99, в) 10254-99, г) 10260-99; глубина 2427-2429; кислотный раствор: HCl-6 мас.%; HF-1 мас.%; изопропиловый спирт – 72 мас.%,  $H_2O$  – 21 мас.%.  
 На дифрактограммах проб горной породы после их обработки кислотным раствором рефлексы хлорита соизмеримы с фоном. Хлорит непосредственно связан с поровым пространством, и при существующей пористости ~ 20 % этого количества достаточно, чтобы влиять на увеличение фазовой проницаемости горной породы по нефти. При растворении хлорита объем порового пространства становится больше, при этом форма его поверхности сглаживается. Наблюдается снижение в обработанном керновом материале массовой доли остальных глинистых минералов - каолинита и гидро-**

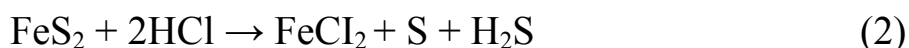
слюды. Эти минералы также взаимодействуют с кислотными растворами, но в гораздо меньшей степени, чем хлорит. Изменение содержания их в горной породе оценочно составляет 5-15 %. Из снимков видно, что форма граней кристаллов каолинита после кислотного воздействия приобрела сглаженные углы, монолитные кристаллы гидрослюды приобрели узорчатую структуру с большим количеством пустот продолговато-овальной формы (рис.7). Изменение формы кристаллов минералов однозначно свидетельствует о их химическом взаимодействии с кислотными растворами.

Отработанный кислотный раствор содержал осадок и наблюдался как мутный с хлопьевидными включениями. Раствор подвергнут выпариванию на водяной бане и дальнейшей термической обработке осадка в сушильном шкафу при 25-250 °С. На дифрактограмме сухого остатка присутствует сложный набор рефлексов, идентифицированных по их принадлежности к фазам с использованием дифрактометрической базы данных PDF-2. Дифрактограммы проб сухого остатка полученные из разных опытов не были идентичны. При анализе всех проб установлено присутствие двенадцати фаз: FeCl<sub>2</sub>; FeCl<sub>3</sub>; CaCl<sub>2</sub>; MgCl<sub>2</sub>; (Na<sub>1-x</sub>(K<sub>x</sub>))<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>; AlCl<sub>3</sub>; Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; SiO<sub>2</sub>; (Al, Fe)<sub>12</sub>[(Si, Al)<sub>8</sub>O<sub>20</sub>](OH)<sub>16</sub>; K<sub>1-1,5</sub>Al<sub>4</sub>[Si<sub>7-6,5</sub> Al<sub>1-1,5</sub>O<sub>20</sub>](OH)<sub>4</sub>; Al<sub>4</sub>[Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>](OH)<sub>8</sub> (рис.8). На некоторых дифрактограммах проявлялись слабые рефлекссы минералов горной породы. Ряд слабых рефлекссов не был идентифицирован.

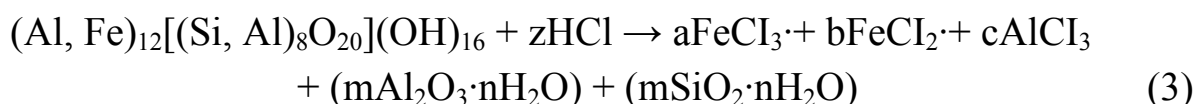
Образование MgCl<sub>2</sub> и CaCl<sub>2</sub> связано с растворением карбонатов – доломита и кальцита. Присутствие в осадке других фаз позволяет предложить следующий химизм взаимодействия кислотных растворов с минералами горной породы в пластовых условиях.

Хлороводородная кислота – пирит, пирротин:

(при t<sub>пл</sub> ~ 80 °С, P<sub>пл</sub> ~ 25 МПа)

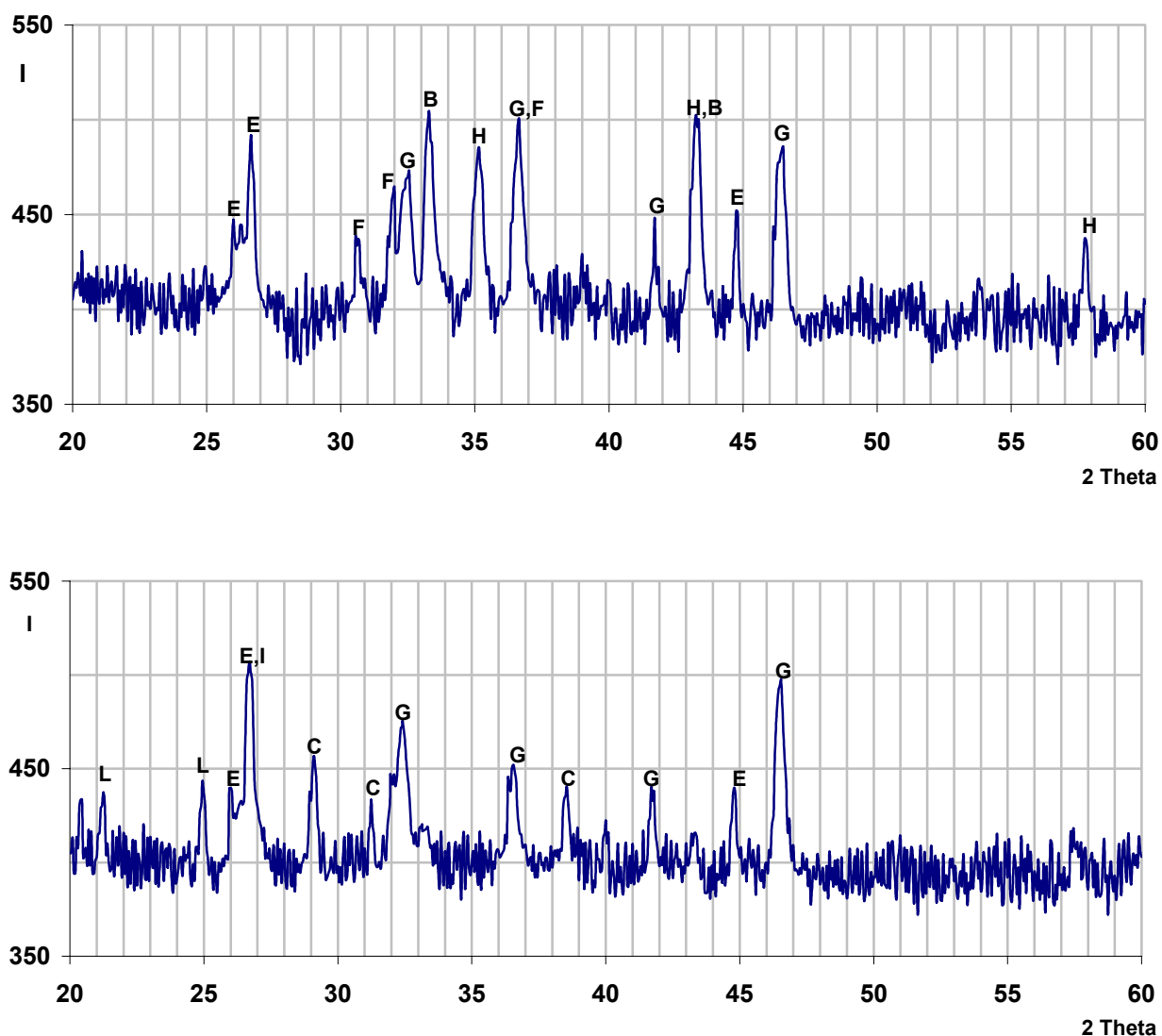


Хлороводородная кислота – хлорит:



(a, b, c, z, p, m, n, – стехиометрические коэффициенты, m < n).

При pH > 2-4 продукты реакции хлороводородной кислоты с хлоритом, а также продукты гидролиза хлоридов железа и алюминия - (mFe(OH)<sub>3</sub>·nFeCl<sub>3</sub>·pH<sub>2</sub>O), (mAl(OH)<sub>3</sub>·nAlCl<sub>3</sub>·pH<sub>2</sub>O) выпадают в осадок.



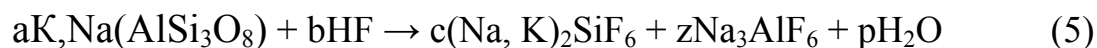
**Рис. 8. Диффрактограммы сухого остатка отработанного кислотного раствора. Диффрактометр ДРОН-6 (CuK $\alpha$  - излучение, Ni – фильтр). На диффрактограммах присутствуют рефлексы фаз: В - FeCl<sub>3</sub>; С - CaCl<sub>2</sub>; Е - (Na<sub>1-x</sub>(K<sub>x</sub>))<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>; F - AlCl<sub>3</sub>; G - Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>; Н - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; I - SiO<sub>2</sub>; L - Al<sub>4</sub>[Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>](OH)<sub>8</sub>.**

Кварц и полевой шпат являются одними из составных минералов горной породы. Их содержание в минералах цемента составляет: кварца - от 9 до 12 мас.%, полевого шпата – 18-22 мас.%. Эти горные минералы взаимодействует с фтороводородной кислотой.

Фтороводородная кислота – кварц:



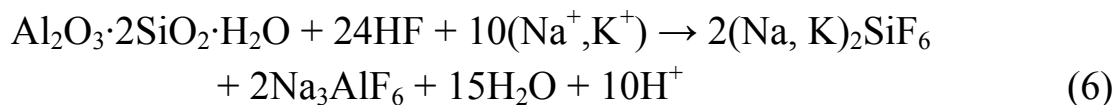
Фтороводородная кислота – полевой шпат:



Алюмосиликаты являются основой большинства глинистых минералов горных пород, в том числе минералов, из которых образованы исследуемые образцы.

двумя керны: каолинит, гидрослюда и хлорит. Реакции взаимодействия глинистых минералов с кислотными растворами формализованы до реакции алюмосиликатного каркаса с фтороводородной кислотой.

Фтороводородная кислота – алюмосиликат:



При  $\text{pH} > 3-4$  соли  $(\text{Na}, \text{K})_2\text{SiF}_6$ ,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  выпадают в осадок

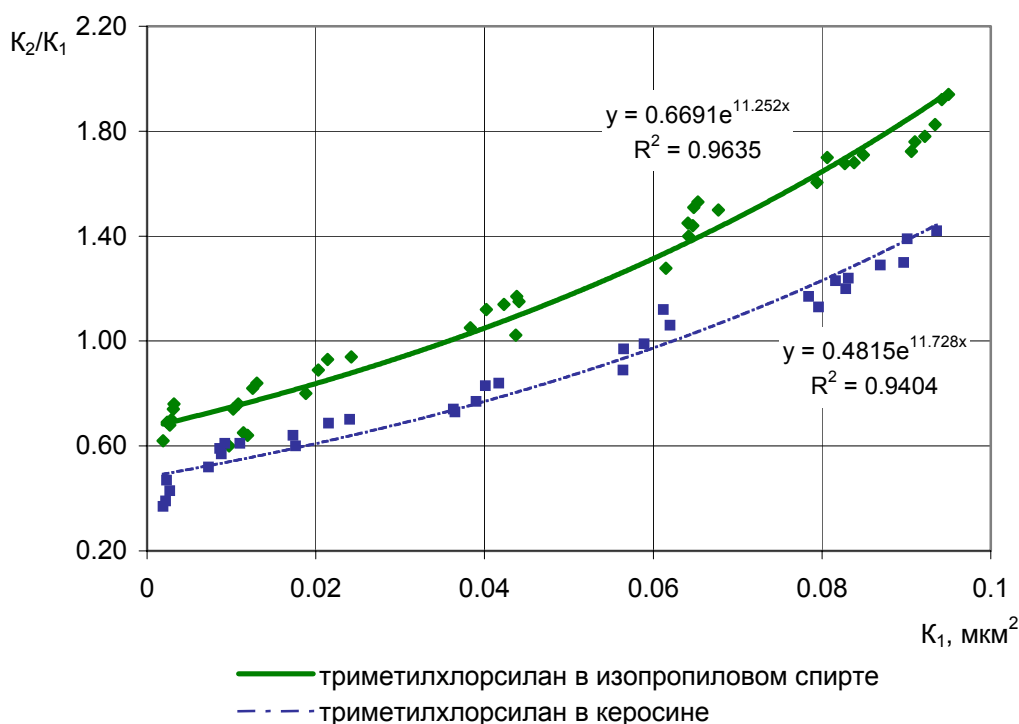
Из данных рентгенофазового анализа и растровой электронной микроскопии сделано заключение по взаимодействию минералов горной породы с кислотными растворами:

- пирит, пирротин -  $\text{FeS}$ ,  $\text{FeS}_2$  взаимодействуют с хлороводородной кислотой и растворяются;
- хлорит -  $(\text{Al}, \text{Fe})_{12}[(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{20}](\text{OH})_{16}$  взаимодействует с хлороводородной и фтороводородной кислотой и растворяется;
- кварц -  $\text{SiO}_2$  слабо взаимодействует с фтороводородной кислотой;
- полевой шпат -  $\text{K}, \text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$  слабо взаимодействует с фтороводородной кислотой;
- гидрослюда -  $\text{K}_{1-1,5}\text{Al}_4[\text{Si}_{7-6,5} \text{Al}_{1-1,5}\text{O}_{20}](\text{OH})_4$  слабо взаимодействует с фтороводородной кислотой;
- каолинит -  $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$  слабо взаимодействует с фтороводородной кислотой.

Процессы взаимодействия кислотных растворов с горной породой низкопродуктивных залежей нефти обуславливают необходимость разработки комплекса мероприятий для повышения проникающей способности кислотных композиций во всем объеме порового пространства кернового материала. Время на контакт с минералами горной породы должно обеспечивать необходимую кислотность растворов. Значений  $\text{pH}$  растворов должны быть численно меньше тех значений, при которых начинается интенсивное осадкообразование. Для облегчения проникновения кислотных растворов в коллектор горной породы в композиции с изопропиловым спиртом в качестве водопоглощающего и гидрофобизирующего реагента рассмотрена возможность использования триметилхлорсилана. Кремний-органические соединения способны вступать в стабильное химическое взаимодействие с гидроксильными группами горной породы. Следует ожидать образования на поверхности поровых каналов поверхностно-активных центров полиорганосилоксанового полимера, ориентированного

таким образом, что внутрь поровых каналов направлены углеводородные радикалы. Создается эффект «гидрофобизации» пород, что улучшает фильтрационную характеристику кернавого материала и увеличивает проницаемость по нефти после обработки.

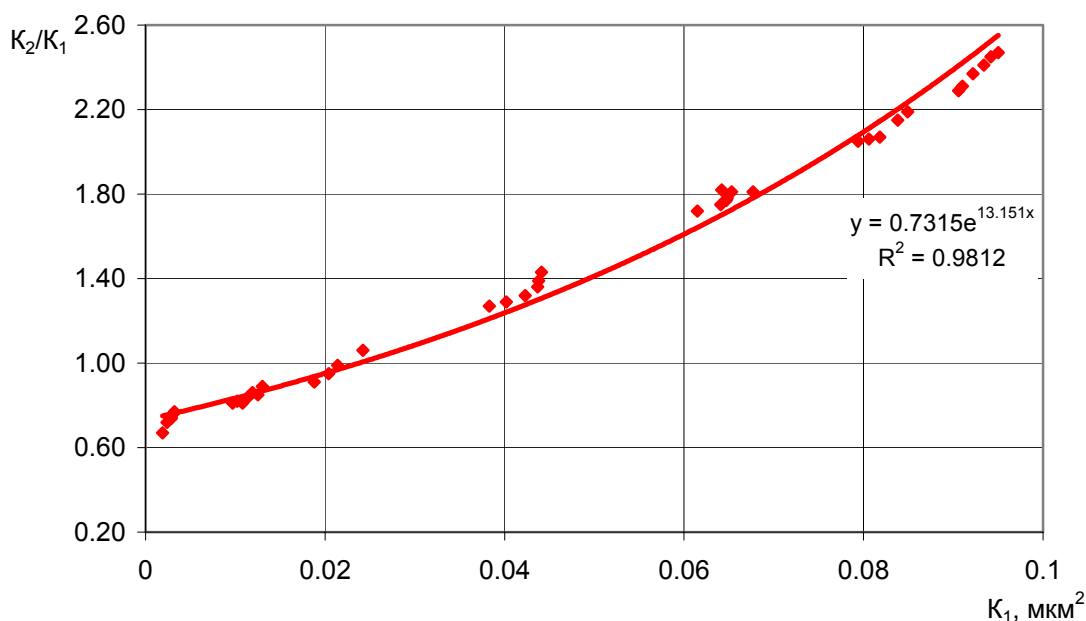
Для оценки эффективности использования гидрофобизатора проведено испытание двух композиций: триметилхлорсилан - изопропиловый спирт, триметилхлорсилан - керосин. Композиции построены по принципу: гидрофобизатор в «неинертной среде» (гидрофобизатор – растворитель), гидрофобизатор в «инертной среде» (гидрофобизатор - керосин). По данным фильтрационных испытаний построена графическая зависимость эффективности обработки растворами от фазовой проницаемости по нефти до обработки (рис. 9).



**Рис. 9. Зависимость эффективности воздействия гидрофобных растворов от начальной проницаемости керна по нефти.  $K_1$ ,  $K_2$  – проницаемости по нефти до и после обработки кернавого материала растворами, соответственно.**

Из зависимости видно, что эффективность чисто гидрофобизирующих обработок триметилхлорсилана в керосине проявляется при значениях начальной проницаемости по нефти выше  $0,060 \text{ мкм}^2$ , что можно считать начальным порогом работы гидрофобизатора. Гидрофобный раствор содержащий растворитель - изопропиловый спирт, дает увеличение проницаемости при гораздо меньших значениях проницаемости по нефти до обработки и составляет значение выше  $0,035 \text{ мкм}^2$ .

Через обработанный гидрофобизатором в растворителе керновый материал прокачен кислотный раствор (HCl-6 мас.%, HF-1 мас.%, изопропиловый спирт – 72 мас.%, H<sub>2</sub>O – 21 мас.%). По данным фильтрационных испытаний построена графическая зависимость эффективности обработки кислотным раствором на основе изопропилового спирта от фазовой проницаемости керна по нефти до обработки (рис. 10). После прокачки кислотного раствора проницаемость по нефти увеличилась в 1,6–1,8 раз.

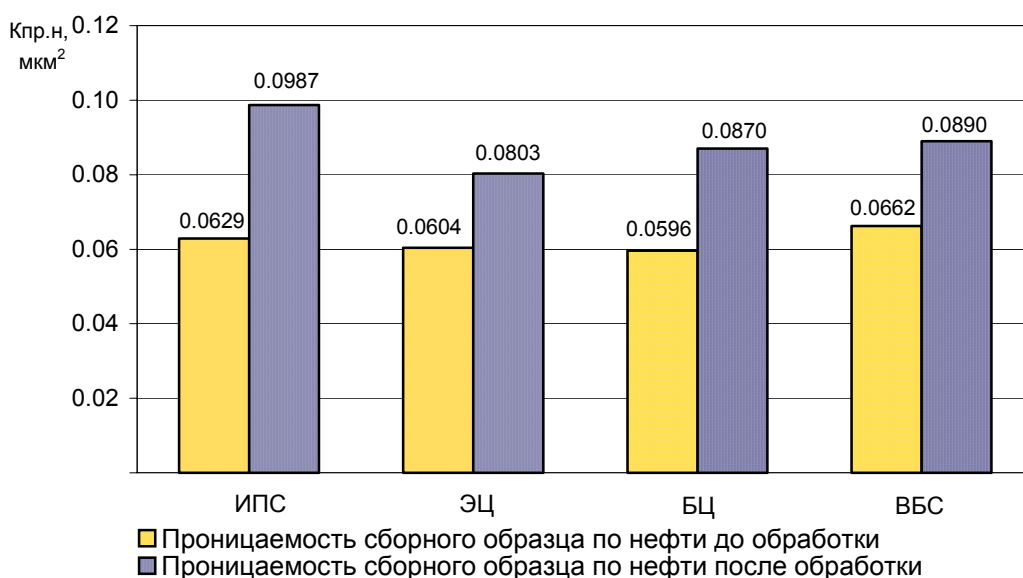


**Рис. 10. Зависимость эффективности воздействия кислотного раствора на основе изопропилового спирта от начальной проницаемости керна по нефти.**

**Кислотный раствор: HCl-6 мас.%, HF-1 мас.%,  
изопропиловый спирт – 72 мас.% , H<sub>2</sub>O – 21 мас.%.**

Установлено влияние растворителей как составной части кислотного раствора при комплексной обработке горной породы на увеличение фазовой проницаемости керна по нефти. Использование в качестве растворителя втор-бутилового спирта, этилцеллозоля и бутилцеллозоля приводит к увеличению фазовой проницаемости горной породы в 1,3-2,0 раз (рис.11). Проведены замеры рН отработанных растворов кислот. Значение водородного показателя после прокачки кислотного раствора составляет рН = 2,5 –3,0, что обеспечивает условие нахождения продуктов реакции в растворе. Заметных количеств осадков в отработанных кислотных растворах не наблюдалось.

Результаты исследований подтвердили положение о том, что для увеличения фазовой проницаемости горной породы по нефти растворите-



**Рис.11. Влияние органических растворителей как составной части кислотного раствора при комплексной обработке горной породы на увеличение фазовой проницаемости керна по нефти.**

**В исследованиях использованы растворители: ИПС – изопропиловый спирт; ЭЦ – этилцеллозольв, БЦ – бутилцеллозольв; ВБС - втор-бутиловый спирт**

ль должен обладать преимущественной растворимостью в воде и иметь вязкость в пластовых условиях меньше вязкости нефти при тех же температурных условиях.

Определена последовательность операций при кислотной обработке горной породы низкопродуктивных залежей нефти. Для увеличения фазовой проницаемости низкопроницаемого заглинизированного керна необходимо максимально удалить остаточную воду и гидрофобизировать поверхность порового пространства. Использование гидрофобного раствора необходимо для повышения проникающей способности кислотного раствора и снижения скорости взаимодействия с минералами горной породы. Вслед за гидрофобным раствором необходимо прокачивать кислотный раствор на основе растворителя. Действие кислотного раствора направлено на взаимодействие с минералами горной породы. При этом будет увеличиваться объем порового пространства, что приведет к повышению фазовой проницаемости горной породы по нефти после обработки.

Рекомендационный характер проведенных исследований заключается в разработке блок-схемы технологического процесса последовательной закачки в призабойную зону пласта разработанных составов. С целью установления объемов закачки реагентов проведены расчеты радиуса кольцевой неоднородности по трем методам (Ю.П. Желтова, Э.Г. Чекалюка,

А.П. Телкова). По результатам определения радиуса по скв. №№7447-8658 Тевлинско-Русскинского месторождения установлен средний радиус воздействия на призабойную зону пласта 1,6 м. Так как радиус воздействия является величиной рассчитанной на основании данных гидродинамических исследований скважин, на практике можно рекомендовать проводить воздействие с запасом, в среднем на 2 м.

В условиях низкопроницаемых заглинизированных пластов до проведения кислотной обработки рекомендуется закачивать 0,2-0,4 м<sup>3</sup> буферной жидкости – дизельное топливо, 2-4 м<sup>3</sup> гидрофобного состава, состоящего из гидрофобизатора и растворителя. Основным требованием к растворителю является способность неограниченно растворяться в воде и иметь вязкость в пластовых условиях не выше вязкости нефти. Сразу за гидрофобным составом необходимо закачивать кислотный состав в объеме 6-8 м<sup>3</sup> и продавочную нефть в объеме насосно-компрессорных труб. При кислотных обработках добывающих скважин низкопродуктивных залежей нефти должны применяться кислоты пониженной концентрации без технологической выдержки кислотных растворов на взаимодействие с минералами горной породы в области призабойной зоны пласта.

## **ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ**

1. Изучены физические и химические процессы при воздействии на слабопроницаемую горную породу кислотными растворами, основными компонентами которых являются хлороводородная и фтороводородная кислоты, спирты и эфиры: изопропиловый спирт; втор-бутиловый спирт; этилцеллозольв; бутилцеллозольв.
2. Изучен химизм взаимодействия кислотных растворов с горной породой по результатам рентгенофазового анализа и растровой электронной микроскопии керна до и после кислотного воздействия. Сделаны заключения по взаимодействию минералов горной породы низкопродуктивных залежей нефти с кислотными растворами. Увеличение фазовой проницаемости керна по нефти преимущественно происходит за счет растворения глинистого минерала хлорита, в меньшей степени – гидрослюд и каолинита.
3. Установлено влияние концентраций хлороводородной и фтороводородной кислот в модельных кислотных композициях, продолжительности обработки на изменение фазовой проницаемости по нефти низкопроницаемого заглинизированного керна материала. Значения concentra-



ций кислот, обеспечивающих эффективную обработку горной породы составляют: хлороводородной – 6-8 мас.%, фтороводородной – 1-1,5 мас.%. Кислотную обработку необходимо проводить без технологической выдержки на контакт кислотного раствора с минералами горной породы, что обеспечивает необходимые значения кислотности среды и снижает осадкообразование.

4. Установлено влияние спиртов и эфиров как составной части кислотного раствора при комплексной обработке горной породы на увеличение фазовой проницаемости керна по нефти. Использование в качестве растворителя изопропилового спирта приводит к увеличению фазовой проницаемости горной породы в 1,7-2,4 раз; втор-бутилового спирта, этилцеллозольва и бутилцеллозольва в 1,3-2,0 раз.

5. Разработана технологическая схема обработки призабойной зоны пласта кислотными растворами на основе спиртов и эфиров, учитывающая радиус кольцевой неоднородности и геолого-физические особенности пластов с трудноизвлекаемыми запасами нефти. Блок-схема рекомендована для практического применения при интенсификации притока нефти из низкопродуктивных залежей.

## **СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

1. К.В. Киселев, О.В. Андреев. Экспериментальные поиски повышения проникающей способности растворов кислот при обработке призабойной зоны нефтедобывающих скважин / Вестник ТГУ, Тюмень, 2002 г., - №4, С. 30-36.
2. К.В. Киселев. Аналитические исследования применения взаимных растворителей для интенсификации притока нефти / Изв. Вузов. «Нефть и газ», ТюмГНГУ, Тюмень, 2002 г., - №4, – С. 19-22.
3. К.В. Киселев. Использование взаимных растворителей при кислотных обработках нефтедобывающих скважин / Изв. Вузов. «Нефть и газ», ТюмГНГУ, Тюмень, 2003 г., - №2, – С. 43-46.
4. К.В. Киселев. Реология вспененных и гелеобразующих составов. Проблемы совершенствования технологии строительства скважин и подготовка кадров для Западно-Сибирского нефтегазодобывающего комплекса / Проблемы совершенствования технологий строительства скважин и подготовка кадров для Западно-Сибирского нефтегазодобывающего комплекса: тезисы докладов всероссийской науч.-техн. конф./ ТюмГНГУ, Тюмень, 2000 г, С. 109-112

5. К.В. Киселев. Кислотные жидкости для гидравлического разрыва продуктивных пластов. Проблемы совершенствования технологии строительства скважин и подготовка кадров для Западно-Сибирского нефтегазодобывающего комплекса / Проблемы совершенствования технологий строительства скважин и подготовка кадров для Западно-Сибирского нефтегазодобывающего комплекса: тезисы докладов всероссийской науч.-техн. конф./ ТюмГНГУ, Тюмень, 2000 г, С. 107-109
6. К.В. Киселев. Влияние воздействия гидрофобного состава при кислотных обработках ПЗП добывающих скважин / Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений Западной Сибири: межвуз. сб. науч. тр. / Из-во «Вектор Бук», Тюмень, 2002 г., С.137-142
7. К.В. Киселев. Воздействие на ПЗП кислотными составами на основе взаимных растворителей / Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений Западной Сибири: межвуз. сб. науч. тр. / Из-во «Вектор Бук», Тюмень, 2002 г., С.142-147
8. К.В. Киселев. Увеличение дебитов скважин эксплуатирующих залежи с пониженной проницаемостью / Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений Западной Сибири: межвуз. сб. науч. тр. / Из-во «Вектор Бук», Тюмень, 2002 г., С.147-151
9. К.В. Киселев. Кислотные обработки с применением ПАВ / Моделирование технологических процессов нефтедобычи: сб. науч. трудов, вып. 3, часть 2 / Изд-во «Вектор Бук», Тюмень, 2002 г., С.101 - 105
10. К.В. Киселев. Совершенствование обработок ПЗП кислотными составами / Моделирование технологических процессов нефтедобычи: сб. науч. трудов, вып. 3, часть 2 / Изд-во «Вектор Бук», Тюмень, 2002 г., С.105 - 113
11. Киселев К.В. Определение радиуса кольцевой неоднородности по кривой восстановления давления / Материалы XIII научно-практической конференции молодых ученых и специалистов: тезисы докладов науч.-техн. конф. / СибНИИНП, Тюмень, 2002 г., С. 165-171
12. К.В. Киселев. Гидрофобизация породы катионоактивными поверхностно-активными веществами при кислотных обработках призабойной зоны пласта / Нефть и газ: проблемы недропользования, добычи и транспортировки: тезисы докладов науч.-техн. конф. посвященной 90-летию со дня рождения В.И.Муравленко / ТюмГНГУ, Тюмень, 2002 г, С. 75-76
13. К.В. Киселев. Комплексный подход к решению кислотных обработок низкопроницаемых коллекторов / Основные направления научно-

исследовательских работ в нефтяной промышленности Западной Сибири: сб. науч. трудов/ СибНИИИП, Тюмень, 2002 г., С.138-142

14. К.В. Киселев. Установление параметров и размера призабойной зоны пласта при проведении глинокислотной обработки добывающих скважин / Нефть и газ Западной Сибири: тезисы докладов межд. науч.-техн. конф. посвященной 40-летию Тюменского государственного нефтегазового университета / ТюмГНГУ, Тюмень, 2003 г, С. 113.

15. К.В. Киселев. Влияние низших алифатических спиртов на повышение проникающей способности кислотных составов при обработке призабойной зоны нефтедобывающих скважин / Нефть и газ Западной Сибири: тезисы докладов межд. науч.-техн. конф. посвященной 40-летию Тюменского государственного нефтегазового университета / ТюмГНГУ, Тюмень, 2003 г, С. 114.

Соискатель

К.В. Киселев