

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«ТЮМЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ИНСТИТУТ ХИМИИ  
Кафедра органической и экологической химии

Заведующий кафедрой  
д.х.н., профессор  
Т.А. Кремлева

**ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА**  
магистра

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРА ВЛИЯНИЯ КИСЛОТНЫХ СОСТАВОВ НА  
КОЛЛЕКТОРЫ НЕФТИ СРЕДНЕЮРСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ  
МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

04.04.01 Химия

Магистерская программа «Химия нефти и экологическая безопасность»

Выполнил работу  
студент 2 курса  
очной формы обучения

Гольцман Александр Петрович

Научный руководитель  
доцент кафедры органической  
и экологической химии, к.х.н.

Томчук Наталия Николаевна

Рецензент  
старший эксперт отдела экспертов  
ООО "ТННЦ", к.т.н.

Мазаев Владимир Владимирович

Тюмень

2020

## РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа состоит из 70 с., 16 рис., 12 табл., 71 источников.

Ключевые слова: интенсификация притока нефти, призабойная зона пласта, ОПЗ, карбонатность, кислотные обработки, солянокислотная ванна, глинокислота, среднеюрские отложения, вторичной осадок.

Объектами исследования являются объекты добычи нефти, приуроченные к среднеюрским отложениям Западной Сибири: Усть-Тегусское нефтяное месторождение Уватской группы Гавриковский лицензионный участок, расположенный на территории ХМАО.

Цель настоящего диссертационного исследования – оптимизировать технологию кислотных обработок призабойной зоны пласта с учетом минералогического состава на примере конкретной группы объектов разработки месторождений Западной Сибири с целью повышения эффективности методов интенсификации притока нефти.

В ходе исследования была проанализирована эффективность процедуры применения соляно- и глинокислотных обработок на карбонатизированных терригенных отложениях группы Ю.

Выпускная квалификационная работа выполнена на персональном компьютере при использовании пакета Microsoft Office 2010, текстовая часть выполнена в Microsoft Word 2010, расчеты и графики в Microsoft Excel 2010, презентация создана в Microsoft Power Point.

Область применения: в технологиях обработки ПЗП низкопроницаемых коллекторов месторождений Западной Сибири с трудноизвлекаемыми запасами нефти.

## Содержание

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....	7
1.1. Геологические особенности отложений тюменской свиты .....	7
1.2. Интенсификация добычи нефти .....	10
1.2.1. Методы увеличения нефтеотдачи.....	11
1.2.2. Особенности призабойной зоны пласта .....	13
1.2.3. Гидравлический разрыв пласта .....	16
1.2.4. Кислотные обработки призабойной зоны пласта.....	17
1.2.5. Обоснование выбора способа кислотного воздействия.....	19
1.3. Кислотная обработка карбонатных коллекторов.....	20
1.3.1. Технологии кислотных обработок в карбонатных коллекторах.....	22
1.3.2. Кислотные составы для обработки призабойной зоны в карбонатных коллекторах.....	23
1.4. Кислотная обработка в терригенных коллекторах .....	26
1.4.1. Технологии кислотных обработок терригенных коллекторов.....	32
1.4.2. Замедлители кислотных составов .....	34
1.5. Адаптация кислотных составов к условиям Юрских отложений месторождений Западной Сибири .....	35
ЗАКЛЮЧЕНИЕ ПО ГЛАВЕ 1 .....	38
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ .....	39
2.1. Объекты исследования.....	39
2.2. Приборы и оборудование .....	41
2.3. Методы исследований.....	42
2.3.1. Подготовка кернового материала.....	42
2.3.2. Определение карбонатности керна .....	42
2.3.3. Определение времени нейтрализации кислотных составов.....	44
2.3.4. Определение растворимости керна и количества вторичного осадка ...	45
ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
3.1. Результаты определения карбонатности керна	<b>Error! Bookmark not defined.</b>

3.2 Результаты определения времени реагирования кислотных составов с образцами керна пласта Ю Гавриковского ЛУ .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
3.3. Результаты определения времени реагирования кислотных составов с образцами керна пласта Ю <sub>2</sub> Усть-Тегусского месторождения	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
3.4.Результаты одностадийной обработки керна различными кислотными составами.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
3.5. Результаты двухстадийной обработки керна различными кислотными составами.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
3.6. Анализ применения двухстадийной кислотной обработки на керне объектов стеднеюрских отложений Западной Сибири	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
ВЫВОДЫ.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>

## ВВЕДЕНИЕ

Эффективность разработки месторождений зависит от производительности скважин в течение всего времени эксплуатации. Повышение продуктивности и снижение скин-эффекта достигается проведением кислотной обработки, основной принцип действия которой – растворение породы для образования техногенной сети микроканалов в призабойной зоне пласта (ПЗП), что позволяет поддерживать темпы отбора нефти на запланированном уровне в течение продолжительного периода времени. На протяжении последнего столетия в области развития технологий кислотных обработок были достигнуты значительные успехи, но в то же время нельзя забывать и отрицательный опыт в этой области. И несмотря на очевидные преимущества и достоинства, успешность операций с применением кислотных составов до сих пор остается на низком уровне. Накопленный опыт кислотных обработок (КО) показывает, что обработка призабойной зоны (ОПЗ) кислотными составами всегда сопровождается выявлением новых особенностей, для чего необходимо вновь и вновь уточнять, дополнять и предлагать новые модели, описывающие этот процесс. За прошедшее время было проведено множество научноисследовательских работ в области КО. Эффективность разработки нефтяных месторождений во многом определяется состоянием призабойной зоны пласта добывающих и нагнетательных скважин. Эта область пласта наиболее подвержена различным физико-химическим и термодинамическим изменениям, колебаниям температур и давлений, возникающим при повышенных скоростях фильтрации многофазных систем. ПЗП является частью пласта на которую можно наиболее эффективно воздействовать с целью улучшения ее состояния. В настоящее время на месторождениях Западной Сибири для улучшения работы скважин применяются многочисленные технологии обработок призабойной зоны (ОПЗ) скважин. Однако, многие технологии, в том числе применяемые в промышленном масштабе, не отвечают всем технологическим и экономическим требованиям.

Цель работы: подбор оптимального кислотного состава для повышения эффективности кислотных обработок призабойной зоны пласта карбонатизированных терригенных коллекторов нефти группы Ю месторождений Западной Сибири.

Задачи:

1. Определение карбонатности волюметрическим методом для образцов кернового материала продуктивных коллекторов среднеюрских отложений Западной Сибири.

2. Определение времени реагирования различных кислотных составов с керновым материалом.

3. Определение растворимости кернового материала в соляно- и глиноокислотном составах при одностадийной и двустадийной обработке.

4. Определение количества вторичного осадка в фильтрате кислотного состава после обработки керна.

5. Подбор эффективного состава и оптимальной процедуры проведения кислотной обработки ПЗП сложнопостроенных карбонатизированных терригенных объектов группы Ю.

# ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

## 1.1. Геологические особенности отложений тюменской свиты

ХМАО-Югра на настоящий момент является основным нефтедобывающим регионом Российской Федерации, вклад в общую добычу по стране в 2015 г. составил порядка 47 %. Начиная с 2008 г., в Югре отмечается снижение уровней добычи нефти на 2–2,5 % в год. В связи с этим государство совместно с нефтяными компаниями формируют и реализуют стратегии, направленные на стабилизацию уровней добычи нефти путем вовлечения в активную разработку месторождений с трудноизвлекаемыми запасами. Одним из инструментов стимулирования является предоставление льгот компаниям, разрабатывающим месторождения с низкой проницаемостью, залежи, приуроченные к баженовской и тюменской свитам.

Тюменская свита, обладающая существенной долей запасов нефти на территории ХМАО-Югры, приурочена к юрским отложениям. Всего из объектов средней юры с начала разработки добыто 388,9 млн. т, из которых 22,1 млн. т – в 2015 г. Более 90% годовой и накопленной добычи обеспечено за счет 22 объектов по таким месторождениям, как Восточно-Сургутское, Западно-Сургутское, Русскинское, Федоровское, Талинская площадь Красноленинского месторождения.

Образование юрских отложений началось в условиях весьма расчлененного рельефа, осадки накапливались за счет разрушения близрасположенных выступов – местных источников сноса. Кратковременные морские трансгрессии приводили к образованию мелководных лагун, седиментация в которых также предопределялась разрушением близрасположенных выступов. Каждая локальная депрессия рельефа развивалась как независимый осадочный малый бассейн. На этом этапе, когда на территории преобладал режим денудации и лишь в депрессионных участках происходила седиментация, сформировалась нижняя юра, пласты Ю<sub>10-11</sub>.

На втором, среднеюрском, этапе развития за счет заполнения впадин осадками и размыва древних выступов происходит выравнивание палеорельефа, к концу этого этапа роль местных источников сноса снижается, в условиях континентального и переходного режима седиментации формируется тюменская свита (пласты Ю<sub>2-9</sub>) с многочисленными перерывами.

В конце средней юры континентальный режим сменяется нормальноморским. Смена происходит достаточно быстро, наступающее море срезает накопившиеся пласты и, вторично перерабатывая, формирует пласт Ю<sub>2</sub>.

Коллекторы основной продуктивной части горизонта Ю<sub>2</sub> представлены песчаниками, преимущественно мелкозернистыми, и алевролитами, реже их переходными разностями. Породы-коллекторы неоднородны по структуре, текстуре, количественному содержанию обломочного материала, глинистого и карбонатного цемента, типу цемента, интенсивности постседиментационных преобразований. Коллекторские свойства определяются количеством глинистого и карбонатного цемента, а также интенсивностью окварцевания и пиритизации. При увеличении карбонатности до 10 % значение пористости снижается с 22,4 до 13 %, а проницаемости – со 100 до  $1 \times 10^{-3}$  мкм<sup>2</sup>. При глинистости более 25,0 % и карбонатности более 10,0 % пористость и проницаемость уменьшаются, появляются трещинки. Вышеприведенные факторы также определяют неравномерность характера смачиваемости водой.

Поровые коллекторы представлены неяснослоистыми песчаниками и алевролитами, не имеющими трещин, а поровотрещинные коллекторы представлены преимущественно тонкослоистыми алевролитами и очень редко песчаниками, трещины располагаются кулисообразно параллельно или субпараллельно слоистости. Трещинки открытые, ширина их составляет сотые доли миллиметра. По происхождению трещинки тектонические, образовались при разрушении обломочных пород путем отрыва.

Выявлено, что поровые коллекторы содержат светло- и тёмно-коричневую нефть, а также бесцветную легкую нефть, приуроченную к уплотненным разностям – алевролитам, после их раскалывания нефть быстро испаряется с



поверхности скола. Принимая во внимание различие составов нефти, низкую пористость и проницаемость алевролитов, можно утверждать, что заполнение резервуара происходило при термобарических условиях, отличных от современных. Это объясняет текущую величину нефтенасыщенности резервуара, т. к. определяемые характеристики капиллярных сил в текущих условиях не обеспечивают такого распределения нефти. Имеются примеры залежей средней юры на севере ХМАО-Югры, когда при пластовой температуре 120°C получают притоки газового конденсата с плотностью 0,787 г/см<sup>3</sup> из коллекторов с газонасыщенностью 0,6 д. ед., проницаемостью 0,4–1,1 мД и пористостью 11,8–13,9 %. Причем выше по разрезу на данной территории в средней юре располагаются залежи легкой нефти с плотностью 0,848 г/см<sup>3</sup> и высоким газосодержанием 138 нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>[1].

Тектоническая активность также обуславливает блоковое строение резервуара. Размеры блоков, образованных разрывами, составляют порядка 1,2–2,0 км. Дизъюнктивные нарушения, формирующиеся в результате тектонической активности, образуют вокруг себя зоны дробления породы, т. е. сеть трещин, опережающих основную, магистральную. Таким образом, формируется двойная среда, представленная поровыми блоками, вмещающими нефть, и сетью трещин, по которым происходит ее транспортировка. На ряде эксплуатируемых месторождений Западной Сибири участки разрывов являются зонами с улучшенным добычным потенциалом. Вышеописанные особенности строения коллекторов средней юры, а именно сочетание порового коллектора с поровотрещинным, являются важным геологическим фактором, который необходимо учитывать при оценке добычного потенциала объекта разработки [2].

## 1.2. Интенсификация добычи нефти

Интенсификация притоков нефти с целью увеличения степени извлечения нефти из недр в настоящее и ближайшее десятилетия является одной из главных проблем энергообеспечения страны.

Развитие сырьевой базы нефтяной промышленности России зависит от двух основных условий:

1. Прироста объемов запасов нефти промышленных категорий за счет геологоразведочных работ.

2. Прироста извлекаемых запасов нефти на разрабатываемых месторождениях за счет более полного извлечения нефти из пластов, т.е. за счет интенсификации притоков.

С 80-х годов по настоящее время начинается заметное ухудшение условий добычи как в целом по стране, так и в Западной Сибири [3]. В качестве негативных факторов можно отметить следующие:

- большое число простаивающих скважин, которые не участвуют в процессе разработки месторождений, что снижает нефтеизвлечение;
- высокая степень выработанности месторождений;
- увеличение доли мелких месторождений;
- рост доли залежей с высоковязкими нефтями;
- уменьшение дебитов скважин по нефти;
- увеличение обводненности.

Охват объема пласта воздействием во многом зависит от особенностей геологического строения залежей, неоднородности коллекторских свойств пород пласта, физико-химических свойств насыщающих жидкостей эффективности системы разработки нефтяных месторождений. Из них наиболее существенное влияние оказывает неоднородная проницаемость пласта.

Эффективность известных методов извлечения нефти обеспечивает конечный коэффициент нефтеотдачи в пределах 0,25 - 0,45, что явно недостаточно для увеличения ресурсов нефти, а их многообразие является

проблемой на пути увеличения извлекаемых ресурсов с применением методов интенсификации притоков нефти [4].

Остаточные запасы, не извлекаемые существующими промышленно-освоенными методами разработки, достигают примерно 55-75 % от первоначальных геологических запасов нефти в недрах и представляют собой большой резерв увеличения извлекаемых ресурсов с применением методов интенсификации притоков нефти.

В 1960-1980 гг. большое внимание в нашей стране и за рубежом, ввиду недостаточности нефтеотмывающих свойств закачиваемой воды, как основного средства нефтевытеснения, было уделено повышению эффективности существующих и созданию новых методов повышения интенсификации притоков нефти, основывающихся главным образом на увеличении коэффициента вытеснения.

В этом направлении были достигнуты определенные успехи, на что указывает создание в этот период множества физических, химических, механических, тепловых, акустических методов интенсификации притоков нефти [5,6,7].

### **1.2.1. Методы увеличения нефтеотдачи**

Практически все методы повышения нефтеотдачи относят к одной из трех категорий методов: термические, химические и методы с применением растворителей. Классификация известных методов увеличения нефтеотдачи пластов выглядит следующим образом:

#### 1. Тепловые методы:

- паротепловое воздействие на пласт;
- внутрипластовое горение;
- вытеснение нефти горячей водой;
- пароциклические обработки скважин.

#### 2. Газовые методы:

- закачка воздуха в пласт;

- воздействие на пласт углеводородным газом (в том числе ШФЛУ);
- воздействие на пласт двуокисью углерода;
- воздействие на пласт азотом, дымовыми газами и др.

### 3. Химические методы:

- вытеснение нефти водными растворами ПАВ (включая пенные системы);
- вытеснение нефти растворами полимеров;
- вытеснение нефти щелочными растворами;
- вытеснение нефти кислотами;
- вытеснение нефти композициями химических реагентов (в том числе мицеллярные растворы и др.);
- микробиологическое воздействие.

### 4. Гидродинамические методы:

- интегрированные технологии;
- вовлечение в разработку недренируемых запасов;
- барьерное заводнение на газонефтяных залежах;
- нестационарное (циклическое) заводнение;
- форсированный отбор жидкости;
- ступенчато-термальное заводнение.

### 5. Группа комбинированных методов.

### 6. Методы увеличения дебита скважин.

С точки зрения воздействия на пластовую систему в большинстве случаев реализуются именно комбинированные методы,

Отдельное место занимают физические методы увеличения дебита скважин. В отличие от методов увеличения нефтеотдачи, характеризующихся увеличенным потенциалом вытесняющего агента, в физических методах он реализуется за счет использования естественной энергии пласта. Кроме того, физические методы чаще всего приводят к повышению текущей нефтеотдачи пласта [8,19,26].

К наиболее часто применяемым физическим методам относятся:

- гидроразрыв пласта;

- бурение горизонтальных скважин;
- электромагнитное воздействие;
- волновое воздействие на пласт;
- другие аналогичные методы.

### **1.2.2. Особенности призабойной зоны пласта**

Практика эксплуатации скважин свидетельствует о наличии тенденции постоянного ухудшения технологических показателей разработки нефтяных месторождений и коллекторских свойств пород в призабойной зоне скважины. Снижение производительности пластов-коллекторов происходит как в процессе первичного и вторичного вскрытия, так и в процессе эксплуатации нефтяных скважин [9,14,36]. В настоящее время в результате гидродинамических исследований призабойной зоны на скважинах месторождений Западной Сибири, выявилось несколько механизмов осложнений, которые снижают добычу нефти.

1. На стенках насосно-компрессорных труб и в перфорационных отверстиях добывающих скважинах распространено образование отложений на основе сульфида железа. Они образуются из-за притока воды, высокого содержания сероводорода и недостаточного контроля коррозии во время предыдущих соляно-кислотных обработок (СКО) призабойной зоны пласта.

2. Частичное закупоривание обломками породы и раствором на нефтяной основе во время проведения буровых работ и капитальных ремонтов скважин (КРС). Раствор на нефтяной основе с высоким содержанием твердых частиц (включая наполнитель для борьбы с поглощением) приводит к созданию большого положительного скин-эффекта.

3. Плохая гидродинамическая связь с коллектором в бортовых крыльевых скважинах, в которых отсутствует значительная система трещин.

4. Недостаточное вскрытие перфораций при перфорировании двух колонн обсадных труб.

Все указанные недостатки приводят к необходимости проведения мероприятий по увеличению притока нефти, а именно проведение соляно-

кислотной обработки (СКО) призабойной зоны скважин под давлением ниже давления гидроразрыва (соляно-кислотная обработка) и выше давления гидроразрыва (кислотный гидроразрыв пласта) [10,17,29,37]. Кислотная обработка применяется в песчаниках для очистки порового пространства, в известняках – как для очистки порового пространства, так и для создания новых и увеличения размеров имеющихся каналов. Призабойная зона пласта (ПЗП) - это часть нефтяного коллектора в непосредственной близости от простреленной зоны пласта, где в процессе добычи происходит наибольшее изменение давления. Эта зона наиболее всего подвержена процессам засорения коллектора и в значительной степени определяет дебит скважины в процессе добычи (скин-эффект) [11,18,27,41]. Естественные коллекторские свойства пласта характеризуются нулевым скин, при загрязнении по различным причинам ПЗП скин имеет положительное значение, после проведения специальных работ (СКО, ГРП и т.п.) скин может достичь отрицательных значений. Обработка (стимуляция) призабойной зоны пласта – это комплекс мероприятий, необходимый для восстановления или улучшения коллекторских свойств ПЗП в радиусе 0.5 - 2.0м. Для увеличения производительности добывающих скважин существуют методы, которые можно применять как при вскрытии нефтегазоносного пласта (за счет совершенствования первичного и вторичного вскрытия), так и в процессе эксплуатации месторождения. Наиболее распространенными методами интенсификации добычи нефти и газа являются: кислотные обработки, гидравлический разрыв пласта, торпедирование скважин, гидропескоструйная перфорация и паротепловая обработка призабойной зоны [12,22,43,55].

Процесс загрязнения фильтрационных каналов механическими частицами называется кольматацией. Кольматация ПЗС может происходить в различные периоды жизни скважины, начиная от первичного вскрытия. В процессе первичного вскрытия и последующего цементирования в ПЗС попадают не только фильтраты применяемых растворов, но и частицы дисперсной фазы глинистого и цементного растворов, которые, отлагаясь в фильтрационных

каналах, снижают их проницаемость. При первичном вскрытии на репрессии возможно и разрушение цементирующего вещества терригенного коллектора в ПЗС и кольматация фильтрационных каналов [13,35]. В процессе эксплуатации добывающей скважины кольматация возможна вследствие облитерации, отложения асфальто-смоло-парафиновых компонентов нефти, солей и т.п. При эксплуатации нагнетательной скважины кольматация возможна из-за отложений в ПЗС механических частиц, поступающих с закачиваемой при ППД водой, а также других твердых примесей (соли, продукты коррозии труб и т.п.). Ухудшение свойств ПЗС может быть вызвано:

- проникновением жидкости глушения и промывочной жидкости в процессе подземного ремонта скважины;

- проникновением механических примесей и продуктов коррозии металлов при глушении или промывке скважин;

- деформацией пород на забое скважины при бурении;

- снижением проницаемости и пористости при увеличении эффективного напряжения;

- снижением фазовой проницаемости по жидкости (нефти) при снижении забойного давления ниже давления насыщения пластовой нефти газом;

- снижением фазовых проницаемостей по нефти от водонасыщенности пласта при разработке месторождений (с использованием заводнения, в случае образования водяных конусов и др.);

- набуханием частиц глинистого цемента терригенного коллектора при насыщении его пресной водой;

- выпадением и отложением асфальтено-смоло-парафиновых составляющих нефти или солей из попутнодобываемой воды при изменении термобарических условий [15,20,38,56].

Анализ причин, влияющих на проницаемость геологической породы в призабойных зонах скважин выявил, что засорение фильтрационных каналов породы твердыми частицами глинистого раствора, частицами выбуренной породы, песком, илом и т.д., в процессе различных технологических операций

снижают относительную проницаемость для нефти в 5-6 раз. Для снижения воздействия вскрытие продуктивных пластов следует осуществлять двумя путями: - выбором соответствующего типа бурового раствора для конкретного месторождения (пласта), обладающего определенными геолого-физическими свойствами породы-коллектора, слагающего пласт, и физико-химическими свойствами пластовых флюидов с обязательным учетом степени возможных изменений петрографических свойств породы после вскрытия и условий фильтрации нефти или (и) газа через зону проникновения; - выбором технологических режимов вскрытия, промывки скважины и проведения спускоподъемных операций, обеспечивающих минимальные размеры зоны проникновения компонентов бурового раствора в пласт. В случае, когда кольматация уже произошла одним из эффективных методов устранения загрязнения в ПЗП на сегодняшний день является гидравлический разрыв пласта [21,33].

### **1.2.3. Гидравлический разрыв пласта**

Необходимо упомянуть, что существует два основных метода интенсификации притока – это ОПЗ и ГРП. Обработка призабойной зоны пласта, которая в основном представлена технологиями кислотной обработки была подробно описана выше в текущей главе. Обязательным условием проведения ГРП является заметное превышение давления закачки агента в пласт над давлением гидроразрыва конкретной породы. Иными словами, темп закачки жидкости слишком велик, чтобы порода смогла поглотить весь её объем и, как следствие, порода под подобным напором разрушается, инициируя трещину, рост которой поддерживается последующей закачкой жидкости. Основными кандидатами для проведения ГРП являются скважины с низкой продуктивностью, вызванной, в основном, низкой проницаемостью вскрытого пласта. Существует множество положительных аспектов при проведении ГРП, однако основной целью, как и у других методов интенсификации притока, является увеличение продуктивности или приемистости эксплуатационных скважин. В литературе уделено большое внимание возможности проведения



кислотного гидроразрыва (КГРП) в карбонатных пластах. Описаны основные положительные стороны и недостатки КГРП, предлагаются различные модели развития сети трещин, уделено внимание прикладным аспектам, предлагаются новые технологии, увеличивающие эффективность КГРП. Ниже приведены основные причины, по которым скважина может быть выбрана как потенциальный кандидат для проведения ГРП: обойти поврежденный участок ПЗП и восстановить первоначальную продуктивность скважины; улучшить связь скважины с пластом и увеличить её продуктивность относительно первоначальной; изменить внутрипластовые направления движения жидкости [24,63].

В третьем случае проведение ГРП влияет так же на размещение скважин вокруг скважины с ГРП (например, где именно пробурить скважины 30 окружения или в каких местах лучше уплотнить сетку). Несмотря на то, что законы трещинообразования изучены в достаточном объеме, основные сложности при расчете и проектировании возникают из-за: геологических условий, индивидуальных для каждого случая и мультидисциплинарности самого процесса гидроразрыва. Составление дизайна ГРП включает в себя задачи пластового инжиниринга и управления добычей скважин. В то же время проектирование ГРП с целью достижения желаемого результата включает в себя подходы из разных дисциплин, таких как: геомеханика (форма и размеры трещины), подземная гидромеханика (распределение потоков жидкости разрыва и размещение проппанта в трещине) и химия, которая используется для выбора материалов с необходимыми свойствами для проведения обработки [16,28].

#### **1.2.4. Кислотные обработки призабойной зоны пласта**

Для достижения максимального эффекта от проведения КО необходимо выполнение следующих условий: реагент должен быть полностью доставлен в загрязненную зону пласта, а продукты реакции должны быть полностью извлечены после операции. В переслаивающихся пластах с невыдержанными фильтрационно-емкостными свойствами становится необходимой селективная

закачка кислотных составов, так как однородная жидкость будет поступать в пласты с большей проницаемостью, а низкопроницаемые пропластки останутся необработанными и, впоследствии, незадействованными. Один из самых значительных факторов при ОПЗ это обеспечение поступления кислотного состава в закольматированные зоны пласта. Это особенно важно в скважинах, вскрывающих несколько продуктивных горизонтов с различной проницаемостью. Поскольку высокопроницаемый пласт поглощает основную часть кислоты и низкопроницаемые пласты остаются не вовлеченными в процесс кислотной обработки [23,25,30]. Область проникновения кислотного состава в пласт является важной составляющей успешности обработки. Кольматация, которая в том числе зависит от взаимодействия флюида и породы, может быть распределена неравномерно по всей толщине пласта. При этом изначальная проницаемость пласта может быть так же неравномерна и с большим разбросом распределена по толще пласта. В таких условиях, при матричной обработке пласта, характер поведения реагента, который заключается в выборе пути с наименьшим сопротивлением (в обход наиболее закольматированных зон по наиболее проницаемым или менее загрязненным), оказывает в конечном итоге пагубное влияние. И каждый последующий закачанный объем кислоты продолжает идти по уже обработанным зонам, попадая в слои, которые меньше всего нуждаются в кислотном воздействии. Существуют некоторые физические способы отклонения закачиваемого кислотного состава для селективной обработки, которые включают в себя: использование шаров с резиновым покрытием, которые добавляются в состав закачиваемой жидкости, чтобы закупорить принимающие перфорационные отверстия, и использование пакеров, которые изолируют зону необходимую для обработки во время проведения операции от остальных участков ствола скважины. Механические способы селективной обработки отличаются от остальных тем, что полностью перекрывают нецелевые интервалы, направляя весь поток реагента в открытый участок. Еще одним доступным механическим способом селективной обработки является колтюбинг (или закачка реагента с

использованием гибких труб). Гибкие трубы позволяют проводить направленную закачку кислоты в конкретно заданные интервалы пласта. В дополнение к перечисленным механическим методам селективных ОПЗ существует еще один специфичный способ, применимый в карбонатных коллекторах. Способ включает в себя закачку высоковязкого кислотного состава (загеленного или самоотклоняющегося), вязкость которого меняется в зависимости от скорости движения флюида. Эффект изменяющейся вязкости КС в зависимости от его скорости фильтрации позволяет равномерно обработать кислотой весь продуктивный интервал вне зависимости от диапазона изменения ФЕС на всей его протяженности. Этот способ селективного ОПЗ был недавно внедрен в производство и показывает высокие результаты [31,48,53,68].

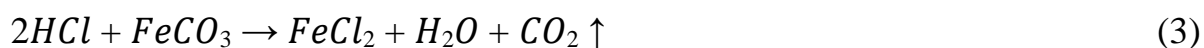
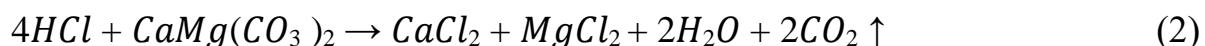
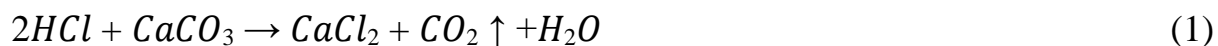
#### **1.2.5. Обоснование выбора способа кислотного воздействия**

Скважина с проницаемостью пласта выше 10 мД и проницаемостью которого в пристволевой или приперфорационной зоне было снижена твердыми закупорками является подходящим кандидатом для проведения кислотной обработки [32]. Кислотная обработка является процессом закачки растворов кислоты в продуктивный пласт с целью восстановления призабойной зоны пласта, расширения существующих каналов или создания новых каналов. Эта процедура, как правило, интенсифицирует дебит нефти путем повышения эффективного радиуса скважин. При закачивании кислоты выше давления разрыва пласта, кислотная обработка называется кислотной ГРП при ниже давления разрыва, матричной кислотной обработке [34,39]. Ухудшение дебита скважины может быть вызвано тремя факторами: неэффективная механическая система, низкая проницаемость продуктивного пласта, и сужение ствола скважины из-за повреждения призабойной зоны. Если повреждение призабойной зоны является причиной ухудшения дебита скважины, то кислотная обработка может использовать как оптимальный метод восстановления дебита скважины.

Для того, чтобы кислотное воздействие стало эффективным, необходимо вводить кислотный раствор в правильное место с правильным количеством. Кислотный раствор должен полностью взаимодействовать со всеми каналами ПЗС, трещинами, где он должен оказать свое действие. Нужно закачивать определенное количество кислотных растворов для полного растворения всей части загрязняющего материала и части структурных материалов, но не в избытке, во избежание снижения прочности пласта, также при закачке должен рассматривать коррозионные свойства кислотного раствора на используемое оборудование [31,40,57].

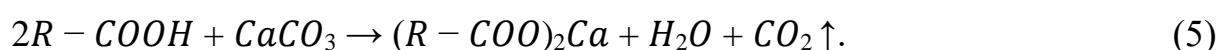
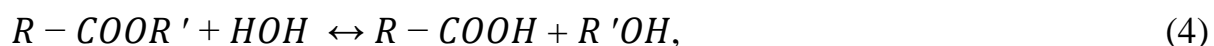
### 1.3. Кислотная обработка карбонатных коллекторов

Карбонатные коллекторы в основном представлены известняком ( $\text{CaCO}_3$ ), доломитом ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) и сидеритом ( $\text{FeCO}_3$ ). Карбонатный коллектор обрабатывается кислотным раствором, содержащим главным образом соляную кислоту –  $\text{HCl}$ . Реакция которой с породой протекает по уравнением (1-3). Кроме  $\text{HCl}$ , для обработки карбонатных объектов используется, также, уксусная кислота –  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и муравьиная кислота –  $\text{HCOOH}$ .

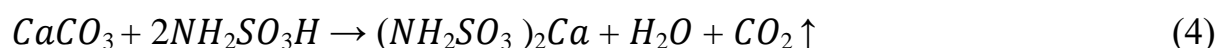


Углекислый газ, который выделяет при взаимодействии соляной кислоты с породами, обладает хорошими нефтевытесняющими свойствами [4]. Преимуществами соляной кислоты являются относительно невысокая стоимость и доступность. Недостатки  $\text{HCl}$  обусловлены высокой скоростью реакции с породой в пластовых температурах, высокой скоростью коррозии оборудования, образованием осадков при взаимодействии с пластовыми флюидами, а также вторичным осадкообразованием с ионами трехвалентного железа ( $\text{Fe}^{3+}$ ) и высоком межфазном натяжении кислотных составов на границе с нефтяной фазой. При повышении температуры скорость реакции соляной кислоты с карбонатной породой существенно возрастает, поэтому при

температурах выше 80°C не используют обычную соляную кислоту[40]. Высокая скорость реакции вызывает распространение всей кислоты в непосредственной близости от ствола скважины и не увеличивает проницаемость прискважинной зоны пласта (ПЗП) в должной мере. Для снижения скорости реакции с породой добавляют поверхностно-активные вещества (ПАВ) в растворы соляной кислоты. ПАВ ингибируют поверхность породы от интенсивного воздействия соляной кислоты, в результате они препятствуют ее преждевременной выработке. Для кислотных обработок концентрация HCl обычно составляет 3-24%. Концентрация соляной кислоты определяется проницаемостью и температурой коллектора, минералогическим составом пород и назначением обработки[51,60]. Кроме соляной кислоты, для обработок карбонатных коллекторов могут применяться карбоновые кислоты (реакция 5). Главным преимуществом карбоновых кислот является более низкая скорость реакции с карбонатной породой по сравнению с соляной кислотой. В настоящее время разработаны составы на основе сложных эфиров карбоновых кислот, медленно разлагающихся в пластовых условиях с выделением кислоты (реакция 4):

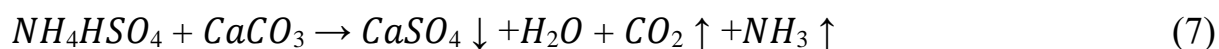


Для обработки низкопроницаемых и высокотемпературных карбонатных коллекторов используются карбоновые кислоты и составы, генерирующие карбоновые кислоты в пластовых условиях. Применение соляной кислоты для таких коллекторов оказывается неэффективным из-за высокой скорости реакции кислоты с карбонатами. Сульфаминовая кислота используется для обработки низкотемпературных и невысокой проницаемости коллекторов. Ее низкая скорость реакции с породой способствует составу проникать глубоко в пласт:



Сульфаминовая кислота гидролизует при температуре выше 60°C с образованием гидросульфата аммония (реакция 6), который, в ходе дальнейших

превращений образует малорастворимый сульфат кальция (реакция 7), переходящий в гипс в результате гидратообразования (реакция 8):



### **1.3.1. Технологии кислотных обработок в карбонатных коллекторах**

#### **Применение соляной кислоты в широком диапазоне концентрации**

Концентрации соляной кислоты при температурах до 60° С возможно в диапазоне от 6 до 24%, при более высоких температурах обычно используется более концентрированная кислота, так как часть этой кислоты находится в недиссоциированном виде, то и скорость реакции более концентрированных кислот будет ниже, чем у менее концентрированных кислот [45].

#### **Применение вспененных кислот**

Преимуществами применения пенокислотных обработок являются во-первых, меньше расхода закачивания жидкости в пласт, что уменьшается риск загрязнения ПЗП; во-вторых, большая вязкость пенокислота обеспечивает более глубокое проникновение кислоты в пласт; в-третьих, низкая плотность состав пенно-кислоты способствует легче осваивание скважины; в-четвертых, пенокислота более интенсивно вымывает загрязнение в ПЗП, поскольку твердые частицы загрязнений хорошо выносятся пеной. Качеством пены определяется объемное содержание в ней газа. В качестве газовой фазы используется азот. Пена готовится на поверхности путем смешения кислоты и газа, обработанной пенообразующим агентом. Качество пены регулируется скоростями подачи газовой и жидкой фаз [47].

#### **Применение кислотных эмульсий**

Эмульсии являются высоковязким составами. Они повышают охват воздействием по толщине пласта. Проникающей способностью эмульсий определяется степень дисперсности, но их область применения ограничивается вследствие повышенной вязкости.

В ТатНИПИнефть была разработана рецептура нефтестиллятной гидрофобной эмульсии характеризующаяся следующими параметрами: соотношение углеводородной и водной фаз – 50/50, соотношение углеводов в дисперсионной среде нефть/дистиллят – 50/50, концентрация ПАВэмульгатора (реагент «ЭС-2») – 1,0-1,5 об. %. Этот состав обратной эмульсии широко внедряет на промыслах Западной Сибири, Удмуртии, Татарстана [58].

### **Применение гелированных и загущенных кислотных систем.**

Применение гелированных и загущенных кислот предназначено для увеличения глубины проникновения раствора кислоты в низкопроницаемые пласты. Загущение кислоты предотвращает утечку кислоты в высокопроницаемые части пласта и трещины. Применение загущенных или гелированных кислотных систем предполагает отсутствие промежуточных стадий закачки нейтрального геля. Ксантовые полимеры оказываются хорошо загущали 15%-ный раствор соляной кислоты и сохраняли свои свойства при повышении температуры до 100°C. Применение ксантовых полимеров как загуститель сокращает и упрощает процесс очистки призабойной зоны, позволяет создавать устойчивые высоковязкие гели кислотных растворов для различных пластовых условий [49].

### **1.3.2. Кислотные составы для обработки призабойной зоны в карбонатных коллекторах**

Благодаря высокой растворяющей способности, соляная кислота – является наиболее распространенным реагентом при проведении КО в карбонатных коллекторах. Существует два фактора риска, возникающие при применении соляной кислоты: высокая скорость реакции и высокая коррозионная активность. Для снижения уровня коррозионной активности в кислотный состав добавляют органические кислоты. В дополнении к этому низкая растворяющая способность органических кислот позволяет снизить уровень неравномерности фронта реакции кислотного состава в породе (образование червоточин). В свете вышеуказанного описания свойств



органических кислот существует практика создания кислотных составов на основе соляной кислоты с добавлением органических кислот для достижения умеренного уровня образования высокопроницаемых каналов в ПЗП, что в результате положительно влияет на увеличение продуктивности скважины [42]. Органические кислоты используются для проведения обработки призабойной зоны (ОПЗ) в карбонатных коллекторах многие годы. Опыт показывает, что использование высококонцентрированных органических кислот не будет эффективным вследствие возможного выпадения нерастворимых осадков в ходе реакции реагента и породы. Допустимыми концентрациями для муравьиной и уксусных кислот являются 13% и 9% соответственно [44].

В ходе анализа литературы по подбору кислотных составов, применимых относительно карбонатных типов породы, обобщён и выявлен список рекомендаций по использованию соляной кислоты с учетом температуры среды [46]:

$T \leq 149^\circ\text{C} \rightarrow 15\% \text{ HCl}$  или  $28\% \text{ HCl}$

$149^\circ\text{C} < T \leq 204^\circ\text{C} \rightarrow 15\% \text{ HCl}$  или  $\text{HCl} - \text{Уксусная кислота}$

$T > 204^\circ\text{C} \rightarrow 10\% \text{ HCl}$  или  $\text{HCl} - \text{Уксусная кислота}$

Важно учитывать тот факт, что процесс реакции соляной кислоты с породой и реакции органических кислот с породой происходит не одновременно. При наличии в КС сильной и слабой кислот, слабая вступает в реакцию только после отработки сильной. Первой в реакцию вступает соляная кислота, и только после достижения соляной кислоты минимальной концентрации, в реакцию с породой вступает слабая кислота. Это своего рода система отложенного действия, позволяющая увеличить глубину проникновения и обработки ПЗП.

Другим средством для пролонгации реакции является увеличение вязкости реагента. Замедление реакции в этом случае обеспечивается замедлением диффузии иона водорода в породу, что достигается путем увеличения вязкости раствора кислоты [59].



Один из подходов по увеличению вязкости кислоты – это полимеризация её раствора. Полимер должен быть совместим с кислотным раствором и не взаимодействовать с кислотой. Контроль вязкости осуществляется путем регулировки концентрации полимера в кислотном составе. Добавление полимера в кислотный состав сокращает его диффузность и, как следствие, скорость реакции (продолгование действия кислоты на породу). Помимо добавления полимеров для увеличения вязкости КС также применяются вязкоупругие ПАВ и гели.

Второй метод увеличения вязкости КС в корне отличается от первого. Он основан на способности раствора соляной кислоты смешиваться с нефтью с последующим образованием стойкой эмульсии. Кислотно-нефтяная эмульсия обладает повышенной вязкостью и используется для ОПЗ в карбонатных коллекторах. Такая эмульсия называется кислотной эмульсией. Кислотная эмульсия помимо возможности использования в глубоко проникающей обработке ПЗП обладает низкими коррозионно-активными свойствами. Кислотная эмульсия снижает скорость растворения породы, обладает высокой вытесняющей способностью и, как результат, позволяет создавать глубокопроникающие каналы, связывающие ПЗП и скважину. Механизм реакции породы с кислотой при использовании кислотной эмульсии несколько отличается от стандартного. Не происходит равномерной диффузии ионов водорода, а кислота, как нерастворимая в нефти фаза, представлена мелкими пузырьками в составе эмульсии [66].

Для подготовки кислотной эмульсии существуют некоторые требования:

1. Кислотный раствор и нефть нерастворимы. Для образования стойкой нефтекислотной эмульсии необходимо использовать эмульгатор, действие которого направлено на снижение межфазного натяжения между несмешивающимися жидкостями.

2. Чем больше энергии будет передано жидкостям в процессе смешивания, тем стабильнее будет эмульсия. Лучшим эмульгатором в данном случае является катионное ПАВ, по причине положительного заряда карбонатной

породы. Одноименно заряженные среды будут отталкиваться и эмульгатор не сможет абсорбироваться на поверхности породы, что обеспечит продолжительную во времени стабильность кислотной эмульсии и обеспечит глубокое проникновение реагента в пласт.

3. Другим немаловажным аспектом в механике реакции кислотной эмульсии и породы является тот факт, что эмульсия неравномерно распределена по объему закачиваемого агента, соответственно замедляется скорость реакции как с породой, так и с оборудованием скважины, что увеличивает глубину проникновения в пласт и низкую коррозионную активность кислотного состава [62].

#### **1.4. Кислотная обработка в терригенных коллекторах**

В основном под терригенными принято понимать коллекторы, сложенные песчаниками, цементированными глинами с возможностью присутствия карбонатного цемента [52]. Главной задачей кислотной обработки матрицы пласта в терригенных коллекторах (ТК) является увеличение продуктивности за счет уменьшения величины скин-фактора в коллекторе посредством растворения загрязнений пласта, вызванных попаданием в пласт жидкостей и мелких частиц на всех этапах работы со скважиной, в пределах до одного-двух метров призабойной зоны пласта (ПЗП). Обработка пластов кислотой может уменьшить механический скин-фактор практически до нуля [61]. Надо отметить, что, кислотной обработки матрицы пласта следует применять только тогда, когда скважина имеет высокую величину скин-фактора, не вызванного неполному вскрытию, неэффективности перфорации или механическим аспектам [64]. Терригенные породы обрабатываются кислотным раствором, содержащим плавиковую кислоту (HF). Причина замены вида используемой кислоты состоит в том, что только ион фторида ( $F^-$ ) имеет способность реагировать с диоксидом кремния и глинистыми минералами. Соляная кислота (HCl), серная кислота ( $H_2SO_4$ ) и азотная кислота ( $HNO_3$ ) не эффективно реагируют с терригенными породами [22].

При проведении кислотных обработок терригенных коллекторов, одна из основных проблем является проблемой совместимости минералов с жидкостями кислотной обработки и их добавками. Если технологическая жидкость кислотной обработки совместима, то проницаемость не будет уменьшаться при взаимодействии технологической жидкостью с породой. Данное понятие совместимости главным образом применимо к терригенным коллекторам, так как эти коллекторы являются потенциальными объектами для образования загрязнения в них. Эффективность кислотной обработки зависит от подходящего реагирования породы в пласте на технической жидкости кислотного воздействия. Поэтому состав кислоты должен удалять загрязнения без образования дополнительных загрязнений при взаимодействии жидкости с пластовыми флюидами или породой. Пласт считается чувствительным, если взаимодействие между технологической жидкостью и пластовыми минералами обуславливает загрязнение пласта.

Песчаники могут быть чувствительны к кислотам в зависимости от температуры и минералогии. Ионы алюминия, натрия, магния, калия, кремния и кальция реагируют с кислотой и способствуют осаждению при пластовой температуре, как только растворимость продуктов их реакции превышает предел растворимости для этих веществ. Если осаждение происходит вблизи скважины, они могут быть закупоривающим материалом для пласта. Чувствительность зависит от общей реакционной способности минералов пласта с кислотой. Реакционная способность зависит от структуры породы и от распределения минералов внутри породы, т. е. от вероятности взаимодействия кислоты с растворимыми материалами. На чувствительность песчаника также влияет проницаемость пласта.

Высокопроницаемые песчаники являются менее чувствительными, чем низкопроницаемые при одинаковом составе минерала. На реакционную способность влияют два фактора. Первый фактор – химический состав минерала и второй фактор – площадь поверхности минерала. Скорость реакции и растворения минералов зависит от их скорости реакции с кислотой и площадь

поверхности минерала. Минералы песчаника делятся на две разные категории: медленные и быстрые реакции. Кварц имеет тенденцию реагировать более медленной скоростью, а полевые шпаты и глины имеют тенденцию реагировать с более высокой скоростью [26].

По геолого-геофизическим параметрам различаются в основном три литотипа коллекторов: песчаники, алевролиты и глинистые алевролиты. Они содержат:

- 20-70% обломков кварца;
- 25-60% полевых шпатов;
- 1-10% слюд;
- 1-35% пород разного состава;
- до 2% акцессорных минералов (минералы-включения);
- 3-40% глинистого и 0-20% карбонатного цемента.

Химический состав наиболее часто встречающихся в терригенных коллекторах минералов приведен в таблице 1.1. Для полевых шпатов характерны калиевые разновидности, в основном ортоклаз и микроклин, и натриевые – плагиоклазы ряда альбит-олигоклаз. Слюды представлены биотитом, реже мусковитом. Карбонатные минералы представлены в основном кальцитом, сидеритом, реже анкеритом. Состав глинистого цемента в песчано-алевролитовых породах существенно меняется по разрезу и площади. Среди глинистых минералов, судя по данным растровой микроскопии и других методов точной диагностики, преобладают каолинит (60-20%), гидрослюды (6-45%), хлориты (4-40%). Другие глинистые минералы редки (1-3%).

Глинистый цемент в песчано-алевролитовых породах распределяется на контактах между зернами в виде пленок, в поровом пространстве – между обломками минералов и в связующей массе, когда обломки разобщены между собой.

Каолинит в цементе песчаников является самым распространенным минералом. Максимальное его количество наблюдается в зонах водонефтяного контакта и во внутренних частях пластов. При удалении от этих зон в

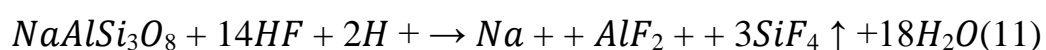
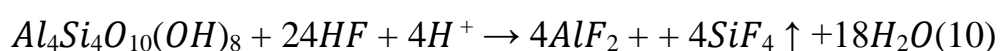
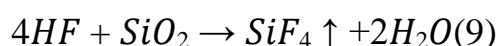
песчаниках его содержание снижается. В глинах иаргиллитах каолинит чаще является примесью или второстепенным минералом. Гидрослюды представлены в основном алюминиевой группой с коэффициентом железистости 0,15-0,25. Среди хлоритов в терригенных коллекторах наиболее распространенными разновидностями являются магнезиальный и железистомагнезиальный хлориты.

Таблица 1.1. Химический состав минералов терригенного коллектора

Минералы		Химический состав
Кварц		SiO <sub>2</sub>
Полевые шпаты	Ортоклаз	K[AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ]
	Микроклин	K[AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ]
	Альбит	Na[AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ]
	Плагиоклазы	ряд минералов с крайними членами Na[AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ] и Ca[Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ]
Слюды	Биотит	K(Mg,Fe) <sub>3</sub> [AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ](OH) <sub>2</sub>
	Мусковит	KAl <sub>2</sub> [AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ](OH) <sub>2</sub>
Глины	Каолинит	Al <sub>4</sub> [Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> ](OH) <sub>8</sub>
	Иллит	Si <sub>4-x</sub> Al <sub>x</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> K <sub>x</sub> Al <sub>2</sub>
	Монмориллонит	(Ca,Mg,...)(Al,Fe <sup>3+</sup> ,Mg) <sub>2</sub> [(Si,Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> ](OH) <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O
	Хлорит	(Mg,Fe <sup>2+</sup> ,Fe <sup>3+</sup> ,Al) <sub>3</sub> [(Al,Si) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> ] (OH) <sub>2</sub> (Mg,Fe <sup>2+</sup> ,Fe <sup>3+</sup> ,Al) <sub>3</sub> (OH) <sub>6</sub>
Карбонаты	Кальцит	CaCO <sub>3</sub>
	Доломит	Ca,Mg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	Анкерит	Ca(Mg,Fe)(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	Сидерит	FeCO <sub>3</sub>
Сульфаты	Гипс	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O
	Ангидрит	CaSO <sub>4</sub>
Прочие минералы	Галит	NaCl
	Оксиды железа	FeO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>

Песчаные коллекторы являются образованными из различных силикатных материалов, таких как полевой шпат, кварц кремнистый сланец и слюда. Каркас данной породы с самого начала состоит из песка, цементирующие материалы для зерен песка и аутигенные глины являются вторичными минералами, которые отложатся в поровом пространстве.

Реальная растворимость различных минералов в песчаном коллекторе зависит в основном от их расположения в структуре породы. В конце концов, растворяется только та поверхность минерала, с которой можно контактировать с кислотой. Общая удельная поверхность минерала влияет на его реакционную способность. Чем больше площадь взаимодействия, тем реакционноактивнее минерал. Глины реагируют с кислотой (реакция 9) намного быстрее, чем полевые шпаты (реакция 10) из-за своей большой площади удельной поверхности, а полевые шпаты реагируют быстрее, чем кварц (реакция 11), в частности в присутствии высокой концентрации ионов водорода [8].



Глины являются наиболее реакционноактивными компонентами, поэтому необходимо знать количество различных глинистых минералов в породе. Также в породе может присутствовать карбонатная оставляющая, для определения которой используется показатель растворимости в HCl. Увеличение количества карбонатов в терригенном коллекторе будет влиять на выбор кислотных жидкости, поскольку одностадийная обработка фторсодержащими кислотами не используется в терригенных коллекторах с содержанием карбонатов более 5% масс. Если содержание кальцита и доломита в терригенном коллекторе достигает 20% по массе, то применение фторсодержащих кислот неприемлемо [19]. Пласты с повышением содержанием кальцита обрабатываются соляной или органической кислотой, которая является неэффективной в растворении глин и других мелких силикатосодержащих частиц. Если оказывается слишком много растворенного минерала в HCl, то для

обработки выбирается жидкость, отличная от фтористоводородной кислоты. Основное различие между типами глины — это в количество атомов в их кристаллической решетке, а не различия в их химическом составе. Однако небольшие различия в химической структуре, такие как присутствие железа, могут привести к большим проблемам в процессе обработки.

Структурные особенности глины определяют площадь поверхности, на которую влияют пластовые флюиды. Реакционная способность глины зависит от их площади поверхности, но расположение глины в породе также очень важно. Глины, которые растут в порах из минералов пластовой воды, аутигенные глины, могут заполнять или выстилать собой поры породы. Аутигенные глины имеют очень большую площадь поверхности и могут быть реакционноактивными. Обломочные глины являются частью строительного материала матрицы пласта, они обычно менее реакционные, чем аутигенные глины, так как они имеют меньшую площадь контакта с пластовыми водами в порах.

Глины могут также служить цементирующим материалом, поддерживая частицы матрицы вместе. Выступая в роли цементов, глины могут реагировать с жидкостями, такими как кислота и вода, и приводить к ослаблению прочности формации. Если глинистый цемент является экранированным кварцем, как это обычно бывает во многих терригенных коллекторах, то такая глина не будет являться реакционноактивной.

Аутигенные глины, незащищенный глинистый цемент и некоторые обломочные глины могут быть растворены в плавиковой кислоте, так что загрязнения, вызванные этими типами глин, могут быть удалены. Если в результате обработки происходит разрушение пластовой породы, это обычно свидетельствует о незащищенном глинистом цементе. В последние годы стало все больше уделяться внимания проблеме совместимости глин с соляной кислотой. Все глины обладают температурой, при которой они становятся нестабильными. Нестабильные глины разлагаются быстрее и потребляют всю доступную соляную кислоту. Осадки силикагеля, которые повреждают пласт,

являются продуктами разложения таких глин. Следовательно, присутствие таких глин может оказывать значительное влияние на окончательное решение по выбору жидкости для обработки [31,40].

#### **1.4.1. Технологии кислотных обработок терригенных коллекторов**

Загрязнение пласта терригенного коллектора может быть вызвано наличием силикатных материалов (полевого шпата, глин, кварца, и т.д.). Для удаления таких загрязнений и увеличения проницаемости ПЗП используют обработки грязевой кислотой.

Грязевая кислота представляет собой смесь соляной и фтористоводородной кислот при различной их концентрации. Обычно эти концентрации не превышают 12 % масс. для HCl и 3 % масс. для HF [6]. Одна отличительная особенность плавиковой кислоты является образованием многочисленных продуктов реакции при повышении pH (по мере расходования кислоты), и эти продукты могут выпадать как нерастворимые и малорастворимые осадки [8].

Применение HCl в смеси с HF помогает поддерживать pH в нужном интервале (не превышать  $\text{pH} = 2$ ). Все побочные реакции, происходящие при взаимодействии плавиковой кислоты с силикатами, влияют на общую стехиометрию реакции и приводят к лишнему расходованию.

Способ выражения стехиометрии реакции может использовать понятие растворяющей способности. Растворяющая способность является количеством минерала, которое может быть растворено данным количеством кислоты (масса или объем). Перед определением растворяющей способности необходимо определить гравиметрическую растворяющую способность. Она представляет собой массу минерала, растворяемую определенной массой кислоты, и определяется как:

$$\beta = \frac{v_{\text{минерал}} MW_{\text{минерал}}}{v_{\text{кислоты}} MW_{\text{кислоты}}}$$



Где  $\beta$  – гравиметрическая растворяющая способность кислоты;  $\nu$  – стехиометрические коэффициенты реакции взаимодействия минерала и кислоты;  $MW$  – молекулярные массы минерала и кислоты.

Объемная растворяющая способность определяется как объем минерала, растворимый данным объемом кислоты, и связан гравиметрической растворяющей способностью:

$$X = \beta \frac{\rho_{\text{растворакислоты}}}{\rho_{\text{минерала}}}$$

Где  $X$  – объемная растворяющая способность;  $\rho$  – плотности минерала и кислоты.

Таблица 1.2 – Растворяющая способность плавиковой кислоты

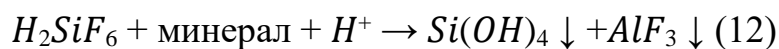
Концентрация кислоты, % масс	Кварц (SiO <sub>2</sub> )		Альбит (NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )	
	$\beta$	X	$\beta$	X
2	0,015	0,006	0,019	0,008
3	0,023	0,010	0,028	0,011
4	0,030	0,018	0,037	0,015
6	0,045	0,019	0,056	0,023
8	0,060	0,025	0,075	0,030

Помимо основных реакций, протекающих в процессе кислотного воздействия на породу, протекает ряд побочных реакций, вызванных различными факторами.

Побочные реакции обуславливают одну из проблем, называемых вторичным или третичным осадкообразованием. Первичная реакция происходит в области ПЗП, что приводит к образованию алюминия и фторида кремния. Вторичные реакции описывают взаимодействие гексафторокремниевой кислоты с породами, в соответствии с реакцией, эти реакции протекают медленнее первичной реакции.

Третичные реакции – это реакции фторида алюминия с минералами, в результате чего образуется силикагель и комплексы алюминия. Кислотные

обработки терригенных пород могут завершиться неудачей из-за быстрой скорости реакции вторичных и третичных реакции при высоких пластовых температурах.



где  $n < 3$ .

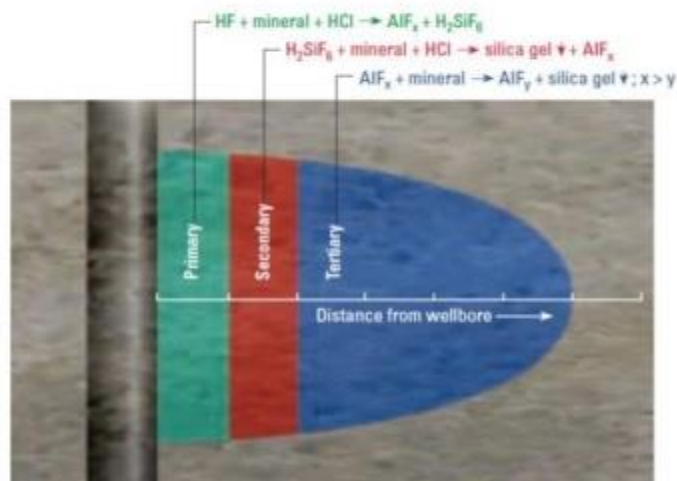


Рисунок 1.1- схема прохождения первичной, вторичной и третичной реакции в ПЗП при ГКО.

Из-за способности осадкообразования при взаимодействии грязевой кислоты с породами пласта, нефтегазовые индустрии и научные институты разрабатывают много сочетаний кислот с различными концентрациями для того, чтобы получить наилучшие результаты кислотных обработок терригенного коллектора по мере проницаемости, пористости и осаждения [50,54].

#### 1.4.2. Замедлители кислотных составов

Замедлитель глиноукислоты (грязевой кислоты) может увеличить глубину проникновения кислоты за счет замедления или блокирования реакции кислоты. Она также могут снизить скорость расхода кислоты в матрицу вокруг каналов во время их создания, обеспечивая более глубокое проникновение и расширение образовавшихся проточных каналов.

Таблица 1.3 – Рекомендация МакЛеода по составе жидкости для кислотных обработок терригенного коллектора

Коллектор	Основная кислота	Предварительная промывочная жидкость
Растворимость HCl > 20% в	Только HCl	
<b>Высокая проницаемость (&gt; 100 мД):</b> Высокое содержание кварца (>80%); глин < 5%	12% HCl-3% HF	15% HCl
Высокое содержание полевого шпата (>20%)	13,5% HCl-1,5% HF	15% HCl
Высокое содержание глина (>10%)	6,5% HCl-1% HF	Связанные 5% HCl
Высокое содержание хлоридно-железного глина	3% HCl-0,5% HF	Связанные 5% HCl
<b>Низкая проницаемость (&lt;10 мД):</b> Низкое содержание глина (<5%)	6% HCl-1,5% HF	7,5% HCl или 10% CH <sub>3</sub> COOH
Высокое содержание хлора	3% HCl-0,5% HF	5% CH <sub>3</sub> COOH

### 1.5. Адаптация кислотных составов к условиям Юрских отложений месторождений Западной Сибири

Существует достаточный для составления дизайна ОПЗ объем общедоступной информации по результатам проведенных операций и исследований. В кислотной обработке существует множество исключений, которые стали правилом, и на самом деле успешность кислотной обработки в большей степени зависит от лучшего понимания этих исключений. Параметры, которые влияют на результат кислотной обработки, сложным образом связаны друг с другом, и одной из трудностей при планировании и моделировании ОПЗ является определение степени влияния этих параметров [18].

За последние 10 лет доля добычи нефти из юрских отложений выросла более чем в 2 раза. В связи с тем, что основные по запасам пласты групп АВ и БВ находятся на поздних стадиях разработки и доля трудно извлекаемых запасов в структуре как старых, так и достаточно молодых месторождений, увеличилась, весьма актуальной задачей является ускорение темпов ввода в разработку и интенсификации эксплуатации именно юрских пластов.

По результатам воздействий на ПЗП скважин, вскрывающих юрские отложения, накоплено недостаточно информации. В структуре месторождений Широкого Приобья ООО «ЛУКОЙЛ-Западная Сибирь» на долю юрских пластов приходится более 300 млн. тонн нефти или 29,9 % остаточных извлекаемых запасов этих месторождений [24,26].

Коллекторы основной продуктивной части горизонта Ю<sub>2</sub> представлены песчаниками, преимущественно мелкозернистыми, и алевролитами, реже их переходными разностями. Породы коллекторов неоднородны по структуре, текстуре, количественному содержанию обломочного материала, глинистого и карбонатного цемента, типу цемента, интенсивности постседиментационных преобразований [17,20].

Коллекторские свойства коллекторов определяются в основном количеством глинистого и карбонатного цемента. При увеличении карбонатности до 10 % значение пористости снижается с 22,4 до 13%, а проницаемости – со 100 до  $1 \cdot 10^{-3}$  мкм<sup>2</sup>. При глинистости более 25,0% и карбонатности более 10,0% пористость и проницаемость уменьшаются, появляются трещинки. Приведенные факторы также определяют неравномерность характера смачиваемости водой [21,23].

При проведении кислотных обработок на территории Нижневартовского свода установлено, что стандартная технология ГКОс применением обычных водных растворов соляной и плавиковой кислот высоких концентраций (НС1 - 12 % и более, HF -3 % и более), а также выдержкой скважины на реакцию после закачки кислоты неприемлема в экстремальных термобарических и геолого-литологических условиях юрских коллекторов. Применяемая методика прогноза

эффективности работ и выборок скважин для применения технологии ОПЗ юрских пластов, основанная на установлении оптимальных геолого-промысловых условий их проведения, обеспечивает повышение технико-экономической эффективности кислотных методов ОПЗ до 92 %.

По результатам лабораторных фильтрационных исследований были разработаны модифицированные кислотные составы, наиболее полно удовлетворяющие условиям юрских пластов, содержащие 6-9 % соляной, до 1 % плавиковой и 1,5-3% уксусной кислоты, а также 10-25% взаимного растворителя, которые позволяют увеличить проницаемость пород юрских пластов в 1,2-1,8 раз [27,28].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ ПО ГЛАВЕ 1

По результатам проведенного анализа литературы можно сделать следующие выводы:

1. За последние сто лет было совершено множество открытий, сопровождаемых удачным и неудачным опытом в области изучения и разработки технологий кислотной обработки коллекторов нефти и газа. Кислотная обработка, как технология имеет двойственную природу относительно результата работ. Конкретная технология ОПЗ может быть успешной в одних условиях и абсолютно неэффективной в других. Опыт проведения КО показывает, что в некоторых случаях её результаты могут быть абсолютно непредсказуемыми, что с другой стороны даёт возможность расширять опыт и открывать новые закономерности, проводить дополнительное изучение всех процессов.

2. Основной целью проведения КО является создание сети высокопроницаемых каналов в ПЗП путем растворения породы. Для достижения наиболее эффективной и оптимальной формы и размеров червоточин необходимо учитывать множество факторов. Важный аспект, который необходимо учитывать – это направление потока кислотного состава в ПЗП. Особенно важно это для скважин, вскрывающих несколько продуктивных горизонтов с различными сильно отличающимися ФЕС, где существует риск ухода КС в зоны поглощения, оставляя низкопроницаемые и наиболее загрязненные зоны необработанными. Еще один немаловажный нюанс – это регулирование скорости реакции кислоты с породой.

3. Соляная кислота обладает высокой растворяющей способностью, поэтому является наиболее распространенным реагентом при проведении ОПЗ в карбонатных коллекторах, тогда как в терригенных коллекторах эффективнее использовать смесь соляной и плавиковой кислот (глинокислоту). Для увеличения глубины образующихся каналов посредством КО необходимо замедлять скорость реакции КС с породой, модифицировать КС таким образом, чтобы он сохранял кислотность как можно дольше.

## ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1. Объекты исследования

1. В работе были использованы образцы кернового материала пласта Ю<sub>2</sub>Усть-Тегусского месторождения и пластов Ю Гавриковского ЛУ Западной Сибири (табл. 2.1-2.2).



Таблица 2.1. Описание кернового материала Усть-Тегусского месторождения

№ обр. п/п	Пласт	Скв. №	Интервал отбора, м	Место взятия, м	Литологическое описание
1	Ю2	2430	2591,50- 2627,50	9,75	Песчаник средне-мелкозернистый алевритистый нефтенасыщенный с остатками раковин двустворок
2	Ю2	2430	2591,50- 2627,50	5,00	Песчаник средне-мелкозернистый алевритистый нефтенасыщенный
3	Ю2	2430	2591,50- 2627,50	7,00	Песчаник средне-мелкозернистый алевритистый нефтенасыщенный

Таблица 2.2. Описание кернового материала Гавриковского ЛУ

№ п/п	Пласт	Скв. №	Интервал отбора, м	Место взятия, м	Литологическое описание
1	Ю2	43	2552,25- 2557,7	4,12	Песчаник мелкозернистый, алевритистый, прослоем глинистый, с прерывистыми слоями углистого материала и сидерита.
		43	2552,25- 2557,7	4,32	Песчаник мелкозернистый, алевритистый.
2	Ю2	41	2695,6-2700,38	3,91	Алевролит крупнозернистый, глинистый.
		41	2695,6-2700,38	4,40	Алевролит крупнозернистый, песчаный, с тонкими слоями углистого материала и сидерита.
3	Ю3	41	2675,1-2679,5	3,89	Алевролит разнозернистый, неравномерно глинистый, с тонкими слоями песчаного материала.
		41	2675,1-2679,5	4,03	Алевролит мелко-крупнозернистый, песчанистый, с глинистым цементом, микрослоистый.
4	Ю3	46	2620,6-2626,4	3,65	Песчаник мелкозернистый алевритистый аркозовый с глинистым цементом.
		46	2620,6-2626,4	4,97	Песчаник мелкозернистый, алевритистый, с многочисленными тонкими слоями углистого материала и сидерита.
5	Ю3	64	2702,5	2702,5	Песчаник мелкозернистый, алевритистый.
6	Ю4	46	2655-2662	0,49	Песчаник мелко-тонкозернистый, алевритистый, с прерывистыми слоями углистого, частично сидеритизированного материала.
		46	2655-2662	0,81	Песчаник мелко-тонкозернистый, алевритистый, с прерывистыми слоями углистого, частично сидеритизированного материала.
7	Ю4	45	2655,7-2662,4	4,18	Песчаник средне-мелкозернистый, алевритистый, с зернами сидерита.
		45	2655,7-2662,4	4,84	Песчаник мелкозернистый, алевритистый, известковистый, с зернами сидерита.
8	Ю4	45	2677,2-2679,9	1,96	Алевролит разнозернистый, глинистый, с зернами сидерита.
9	Ю5	42	2691,1-2696,2	0,37	Песчаник мелкозернистый, алевритистый, с прерывистыми слоями углисто-глинистого материала, с зернами сидерита.
10	Ю6	46	2750,8-2754,7	1,30	Песчаник мелко-тонкозернистый, алевритистый, с тонкими слоями углистого материала и сидерита.

2. В качестве рабочих растворов в работе использовали следующие кислотные составы на основе пресной воды:

1. Солянокислотный состав - 12% масс. соляной кислоты;
2. Глинокислотный состав – раствор с содержанием 12% мас. соляной и 3% мас. фтористоводородной кислот (глинокислота).
3. Глинокислотный состав – раствор с содержанием 12% мас. соляной и 1,5% мас. фтористоводородной кислот (глинокислота).



## 2.2. Приборы и оборудование

В ходе работы было использовано следующее оборудование:

1) Экстрактор Сокслета - прибор для непрерывной экстракции остаточной нефти из образцов кернаалов;

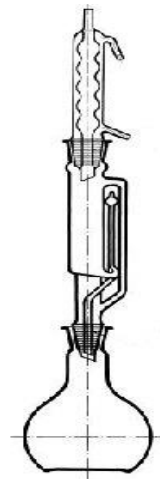


Рис. 2.1. Экстрактор Сокслета.

2) pH- метр;



Рис. 2.2. pH- метр (Mettler Toledo).

3) Вспомогательное оборудование:

- Сушильный шкаф;
- Микродозаторы;
- Электронные весы.

## **2.3. Методы исследований**

### **2.3.1. Подготовка керна материала**

Перед проведением различных исследований производится предварительная очистка образцов породы от нефти, битумов и различных солей (экстрагирование). Для этого используют аппараты Сокслета, в качестве растворителя - спирто-толуольную смесь (1:1). Аппарат Сокслета состоит из плоскодонной колбы объемом 200 мл, экстрактора и холодильника. Экстрактор представляет собой цилиндрический сосуд диаметром до 50 мм и высотой до 500 мм.

В колбу наливали растворитель, а в экстрактор помещали образцы лома керна, предварительно подписанные и завернутые в фильтровальную бумагу. Колбу соединяют с экстрактором и холодильником, устанавливают на электрическую плиту и нагревают. Растворитель в колбе доводят до кипения, его пары поднимаются в холодильнике и в виде капель падают на дно экстрактора, заполняя емкость с образцом. Когда уровень растворителя в экстракторе поднимется выше верхнего колена сифонной трубки, растворитель переливается в колбу. В процессе кипения из колбы испаряется только растворитель, а высококипящие фракции нефти и битумов накапливаются в колбе. Экстрагирование может продолжаться от нескольких часов до нескольких суток. Процесс считается законченным, когда растворитель в экстракторе станет бесцветным.

Затем образцы керна материала были высушены и измельчены до размера частиц менее 1 мм.

### **2.3.2. Определение карбонатности керна**

Определение карбонатности пород проводят для оценки возможности и условий проведения солянокислотных обработок скважин с целью повышения величины вторичной пористости и для определения химического состава пород, слагающих пласт.

Карбонатность - это содержание солей угольной кислоты: известняка -  $\text{CaCO}_3$ , доломита  $\text{CaCO}_3 \text{MgCO}_3$ , соды -  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , поташа -  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , сидерита -

FeCO<sub>3</sub> и др. Общее количество карбонатов относят обычно к содержанию известняка (CaCO<sub>3</sub>), потому что карбонат кальция наиболее распространен в породах и составляет основную часть карбонатов.

В лабораторных условиях карбонатность пород определяют по керновому материалу волюметрическим методом, который основан на химическом разложении солей угольной кислоты при взаимодействии с соляной кислотой и фиксировании объема выделившегося CO<sub>2</sub>, образующегося в результате реакции:



По объему выделившегося газа, вычисляют процентное содержание карбонатов в образце в пересчете на CaCO<sub>3</sub>

Порядок выполнения работы:

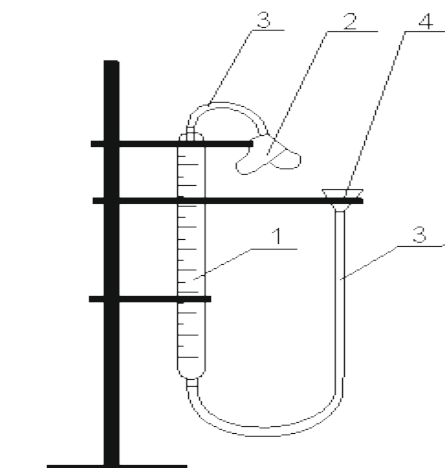


Рис. 2.3. Схема установки для определения карбонатности по методу Кларка.

В штатив закрепляют бюретку(1) вместимостью 50 мл и уравнительную емкость(3), соединенные силиконовой трубкой (рис. 3.1). Бюретку и уравнительную емкость заполняют водой, уровень воды в бюретке должен быть немного выше нуля.Верхний конец бюретки соединяют с двухколенным сосудом Ландольта (2) через резиновую трубку с хорошо пригнанными пробками.Уровень воды в бюретке устанавливают с помощью уравнительного сосуда (3) на нулевое деление, кран (2) закрывают.В одно колено сосуда Ландольта помещали образец горной породы массой 0,5-1,0 г, в другое

приливают 10 мл соляной кислоты (1:10). Прибор проверяют на герметичность, опуская уравнильный сосуд на 15-20 мл ниже нулевого деления. Если прибор не пропустит воздух, уровень жидкости в бюретке несколько снизится. При возвращении сосуда на прежнее место уровень жидкости в нем и бюретке должен быть на том же нулевом делении. Иначе требуется проверить соединения или заменить детали. Затем сосуд Ландольта наклоняют таким образом, чтобы кислота перелилась в колено, где находится образец горной породы. По окончании реакции (прекращение выделения пузырьков газа и осветление раствора в сосуде Ландольта) прибор оставляют в покое на 5-7 мин для охлаждения газа до комнатной температуры. Затем уровень воды в бюретке и в уравнильном сосуде устанавливают на одной высоте. При этом внутри прибора создается давление, равное давлению наружного воздуха. Записывают уровень воды в бюретке после опыта  $V$ , показания термометра и барометра. Расчет производят по формулам:

$$K = \frac{V \cdot P}{0,0044 \cdot a}, \% ; V(\text{CO}_2) = \frac{V_r \cdot (p-h) \cdot 273}{(273+t) \cdot 760} \text{ (прин. у);}$$

$V$  – найденный объем  $\text{CO}_2$ ,  $\text{см}^3$ ;

$P$  – плотность 1 см  $\text{CO}_2$  при температуре и барометрическом давлении во время опыта;

$a$  – навеска породы;

0,0044 – коэффициент для перехода от  $\text{CO}_2$  к  $\text{CaCO}_3$  с учетом выражения  $K$  в процентах.

### **2.3.3. Определение времени нейтрализации кислотных составов.**

Учитывая особенности методики определения рН реакционной среды, количества кислотного состава недостаточно для прямого определения рН. Поэтому было проведено разбавление прореагировавшего кислотного состава фиксированным объемом дистиллированной воды (70 мл) с последующим определением рН. Для сравнения полученных результатов с первоначальным значением рН реакционной среды был произведен расчет с учетом изменения рН исходных кислотных составов после аналогичного их разбавления.

Время нейтрализации кислотных составов определяли следующим образом. Предварительно была приготовлена усредненная проба образцов из равных навесок образцов № 1, 2 и 3. Затем отбирают по 1г навески в 6 пробирок и последовательно приливают в каждую растворы соляной кислоты различной концентрации, герметично закрывают. Далее пробы помещают в сушильный шкаф. По истечении заданного времени пробирки последовательно извлекают (через 20, 40, 60, 120, 180, 240 мин).

Содержимое пробирок разбавляют точным количеством дистиллированной воды (70 мл), отфильтровывают через бумажный фильтр. Затем определяют рН фильтрата кислотного состава.

### **2.3.4 Определение растворимости керна и количества вторичного осадка**

#### ***2.3.4.1 Одностадийная обработка***

Потерю массы определяли гравиметрическим методом по потере массы навески образца дезинтегрированного керна до и после обработки кислотной композицией относительно исходной массы навески. На аналитических весах взвешивали 5 г керна  $m_{\text{нав}}$  с точностью до 0,0001 г. Навеску аккуратно переносили в полипропиленовые пробирки, затем добавляли 25 мл соляной или глиноуксусной кислоты. Пробирки помещали в термостат на 12 часов. По истечении заданного времени (20, 40, 60, 120, 180 и 240 минут) содержимое пробирок последовательно переносили на бумажный фильтр, который был предварительно доведен до постоянной массы  $m_{\text{ф}}^0$ . Осадок на фильтре промывали дистиллированной водой. Полученный осадок на фильтре сушили в сушильном шкафу при температуре 105 °С до постоянной массы.

Далее потерю массы рассчитывали, используя формулы (2.1) – (2.2).

$$\Delta m_{\text{нав}} = (m_{\text{нав}}^{\text{исх}} - m_{\text{нав}}^{\text{обр}}) \cdot 100\% \quad (2.1)$$

$$m_{\text{нав}}^{\text{исх}} = m_{\text{ф}}^1 - m_{\text{ф}}^0 \quad (2.2)$$

Массу вторичного осадка определяли после нейтрализации до pH=6 фильтрата реакционного раствора 10 %-ным раствором щелочи, с последующим фильтрованием осадка. Осадок на фильтре многократно промывали дистиллированной водой.

Полученный осадок на фильтре сушили в сушильном шкафу при температуре 105 °С до постоянной массы. Массу вторичного осадка рассчитывали по формуле, (г):

$$m_{\text{вт}} = \frac{m_{\text{ос}}}{m_{\text{нач}}^{\text{к}} - m_{\text{кон}}^{\text{к}}}$$

#### **2.3.4.2 Двухстадийная обработка**

Двухстадийную обработку проводили следующим образом. Образцы горной породы массой 5 г помещали в пробирки и добавляли 25 мл 12% HCl, и помещали в термостат на 1 час. После этого вынимали пробы, сливали кислотный состав над образцом породы, затем добавляли в первые 4 пробирки по 25 мл глиноуксноты ( 12% HCl + 1,5% HF), а в другие 4 пробирки по 25 мл (12% HCl + 3% HF), затем снова помещали в термостат на 12 часов.

По истечении заданного времени содержимое пробирок переносили на бумажный фильтр, который был предварительно доведен до постоянной массы  $m_{\text{ф}}^0$ . Осадок на фильтре многократно промывали дистиллированной водой. Полученный осадок сушили в сушильном шкафу при температуре 105 °С до постоянной массы и рассчитывали потерю массы.

Фильтрат кислотного состава нейтрализовали 10% NaOH до pH=6. Полученный осадок на фильтре промывали дистиллированной водой.

Полученный осадок на фильтре сушили в сушильном шкафу при температуре 105 °С до постоянной массы. Массу вторичного осадка рассчитывали по формуле, (г):

$$m_{\text{вт}} = \frac{m_{\text{ос}}}{m_{\text{нач}}^{\text{к}} - m_{\text{кон}}^{\text{к}}}$$

