

С.М. Рудий

канд. техн. наук

Ю.Д. Качмар

канд. техн. наук

М.І. Рудий

канд. техн. наук

НДПІ ПАТ «Укрнафта»

Взаємодія силікатних порід із глинокислотними розчинами в термобаричних умовах пласта.

Ч.II. Механізм розчинення компонентів породи

УДК 622.276

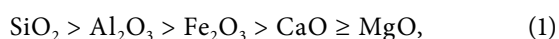
Установлено, що у разі надлишку породи до глинокислотного розчину за підвищення тиску взаємодії зникає вибірковість розчинення оксидів, що входять до складу бентонітового глинопорошку. У випадку надлишку розчину до породи механізм розчинення зазначених оксидів при високих тисках не змінюється. Збільшення тиску з 0,1 до 15 МПа призводить у цілому до зниження розчинення городищенського глинопорошку за підвищення питомої витрати кислоти на його розчинення, що пов'язане з протіканням вторинних реакцій новоутворених продуктів нейтралізації.

Установлено, что при избытке породы к глинокислотному раствору при повышении давления взаимодействия исчезает избирательность растворения оксидов, входящих в состав бентонитового глинопорошка. При избытке раствора к породе механизм растворения указанных оксидов при высоких давлениях не изменяется. Увеличение давления с 0,1 до 15 МПа способствует в целом снижению растворения городищенского глинопорошка при повышении удельного расхода кислоты на его растворение, что связано с протеканием вторичных реакций новообразованных продуктов нейтраллизации.

It was established that in case of excess rock to acid-cut clay mud at increase of interaction pressure the selectiveness of dissolution of oxides within Bentonite Clay disappears. In case of excess rock the mechanism of dissolution of these oxides at high pressures is unchanged. Increasing pressure from 0.1 to 15 МPa leads to decreasing Horodyshche gel powder dissolution at higher specific consumption of acid for its dissolution, which is associated with the occurrence of secondary reactions of newly produced neutralizing products.

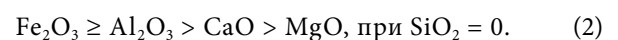
Запропонована стаття є продовженням робіт [1, 2] щодо вивчення механізму взаємодії глинокислотних розчинів (ГКР) на основі суміші 10 % HCl та 1 % HF із силікатними породами (глинисто-карбонатними пісковиками Передкарпаття і городищенським бентонітовим глинопорошком) при різних тисках (0,1–15 МПа) і температурах (40–80 °С). Проведеними раніше дослідженнями встановлено, що сповільнювальну чи прискорювальну здатність тиску стосовно розчинення теригенних порід визначають мінералогічний склад конкретної породи, тобто вміст карбонатних та силікатних порід, та склад кислотного розчину, оскільки оксиди кремнію та алюмінію мають іншу залежність розчинення, ніж оксиди заліза та оксиди одновалентних і двовалентних металів [2].

Також встановлено, що залежно від надлишку породи або кислоти розчинення взрців силікатних порід при атмосферному тиску та температурі, більшій за критичну, відбувається по-різному [1]. У разі надлишку кислоти розчинення оксидів глинопорошку ГКР при температурі взаємодії 40 °С проходить у такій послідовності:



що відповідає їх початковому вмісту в породі, а при температурі 80 °С наведена послідовність порушується

– винесення оксиду алюмінію переважає над винесенням оксиду кремнію. Відносно винесення оксиду кремнію становить усього 12,9–27 % від початкового вмісту у пробі, оксиду алюмінію – вже 20–60 %, тоді як оксиди заліза, кальцію та магнію розчиняються значно більше – від 65 до 100 %. Під час взаємодії ГКР із пісковиком відносно винесення оксиду кремнію зменшується до 10 %, а оксидів заліза, алюмінію, кальцію та магнію досягає 80–100 %. Отже, у пісковіку найбільше розчиняється глинисто-карбонатний цемент, тоді як скелет породи є порівняно малорозчинним. У разі надлишку породи ГКР діє вибірково: передусім розчиняються міжшарові катіони та ізоморфні домішки в глинопорошку та в цементі пісковіку. Відповідно розчинення оксидів відбувається в такій послідовності:



Запропонована робота присвячена вивченню механізму розчинення компонентів силікатних мінералів у глинокислотному розчині на основі суміші 10 % HCl та 1 % HF у термобаричних умовах, що приближені до пластових (пластова температура від 40 до 80 °С, тиск від 0,1 до 15 МПа, час контакту кислотного розчину з породою – 6 год). Результати досліджень щодо розчинності глинопорошку в ГКР за короткий час контакту (15 хв) у термобаричних умовах, подібних до пластових, наведено в [2].

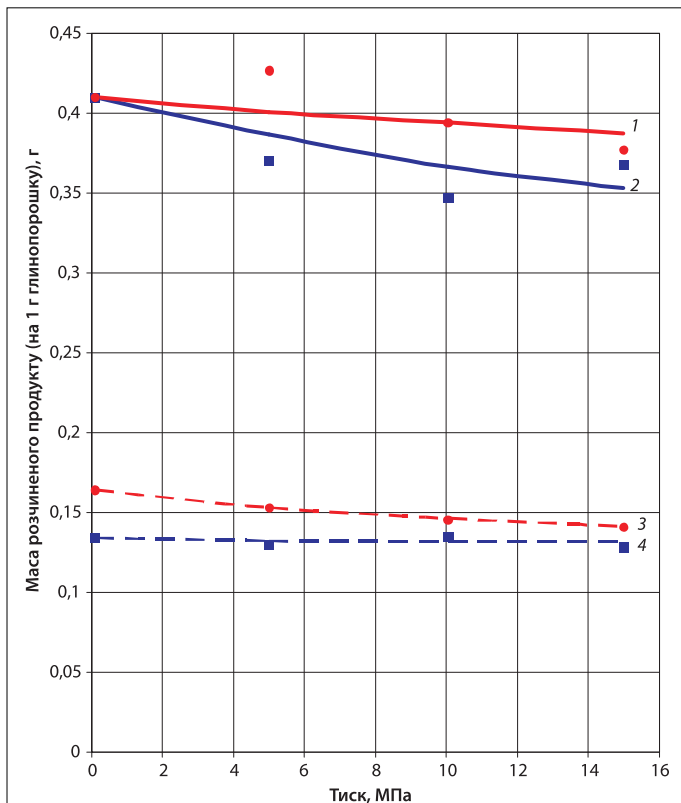


Рис. 1. Залежність розчинності городищенського глинопорошку від тиску та температури: при 40 °С – криві 2, 4, при 80 °С – криві 1, 3; при часі витримування 6 год та надлишку: 1, 2 – кислоти; 3, 4 – породи

Максимальний час знаходження кислотного розчину в пласті може становити до 6 год (2–3 год – нагнітання у пласт, 2–3 год – витримування для взаємодії останніх порцій кислотного розчину з компонентами породи та початок освоєння свердловини). Тому подальші дослідження щодо розчинності бентонітового глинопорошку в ГКР проведено із значенням витримування 6 год, що є оптимальним для максимального розчинення породи. Отримані результати наведено на рис. 1–6.

У ході лабораторних досліджень встановлено, що тривале витримування (6 год) бентонітового городищенського глинопорошку в глинокислотному розчині на основі суміші 10 % HCl та 1 % HF призводить до зміни залежності розчинення глини від величини тиску: в усіх випадках спостерігається зниження загальної розчинності бентоніту зі збільшенням тиску взаємодії. Зазвичай величина зниження розчинності глинопорошку не перевищує 30 % (див. рис. 1). Такий механізм взаємодії суттєво відрізняється від залежності, що спостерігається у разі короточасного витримування глини в кислотній суміші [2]. Якщо наявне значне розчинення бентонітового глинопорошку, що досягається під час тривалого його витримування в кислотному розчині, то вплив розчинності оксидів заліза, магнію та кальцію переважає розчинність оксиду кремнію та алюмінію. Результатом цього є за-

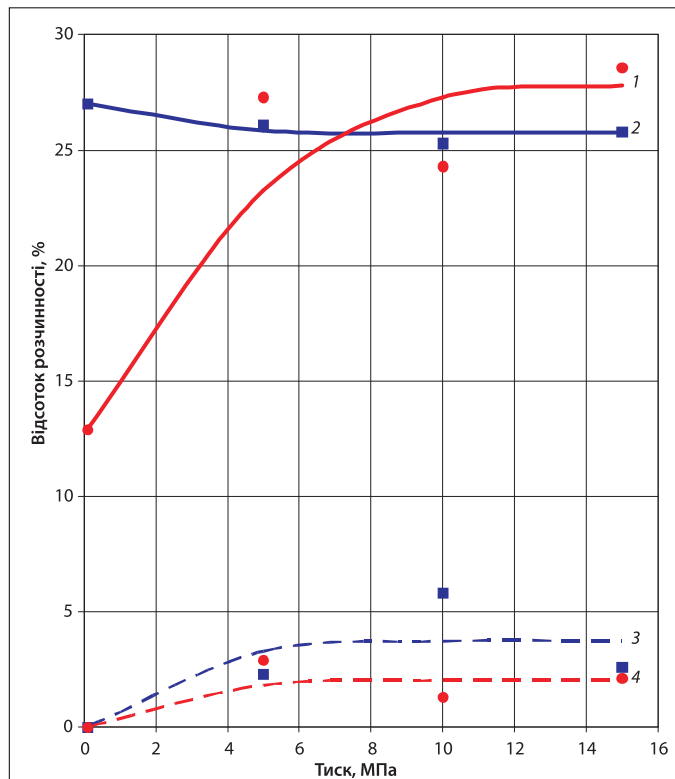


Рис. 2. Залежність розчинності оксиду кремнію з городищенського глинопорошку від тиску та температури: при 40 °С – криві 2, 3, при 80 °С – криві 1, 4; при часі витримування 6 год та надлишку: 1, 2 – кислоти; 3, 4 – породи

гальне зниження розчинності бентоніту із підвищенням тиску, оскільки цей чинник насамперед впливає на розчинність вищезазначених трьох оксидів у бік їх зниження.

Також встановлено, що надлишковий тиск призводить до зміни механізму розчинення базових оксидів бентонітового глинопорошку. Так, в умовах надлишку кислоти зі збільшенням тиску з 0,1 до 15 МПа механізм винесення оксидів металів із глинопорошку зберігається згідно з послідовністю (1). При цьому кількість винесеного оксиду кремнію завжди переважає сумарну кількість інших оксидів:

$$[\text{SiO}_2] > ([\text{Al}_2\text{O}_3] + [\text{Fe}_2\text{O}_3] + [\text{CaO}] + [\text{MgO}]). \quad (3)$$

Отриманий порядок винесення оксидів за абсолютними величинами в умовах надлишку кислоти відповідає природному їх розподілу в глинопорошку.

У разі надлишку породи під час збільшення тиску з 0,1 до 15 МПа механізм винесення оксидів металів з глинопорошку змінюється. Отже, ряд оксидів металів, що виноситься з глинопорошку, за зниженням їх кількості можна відобразити так:

$$\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2 > \text{CaO} > \text{MgO}. \quad (4)$$

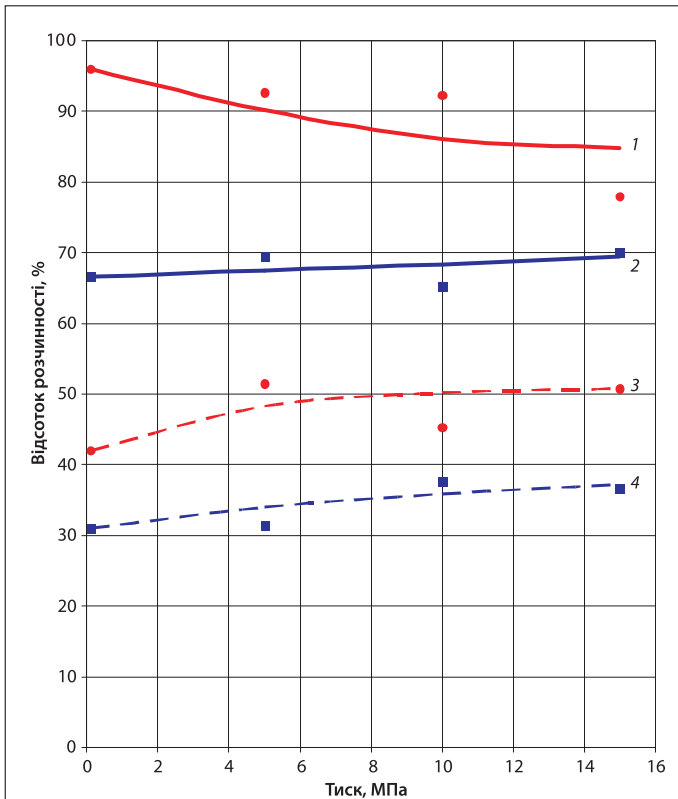


Рис. 3. Залежність розчинності оксиду алюмінію з городищенського глинопорошку від тиску та температури: при 40 °С – криві 2, 4, при 80 °С – криві 1, 3; при часі витримування 6 год та надлишку: 1, 2 – кислоти; 3, 4 – породи

Суттєвою різницею у разі підвищених тисків, порівняно з атмосферним, є зростання розчинності оксидів алюмінію та кремнію. Найбільший вплив тиску спостерігається під час взаємодії кислоти з оксидом кремнію, оскільки при атмосферному тиску він практично не розчиняється глинокислотою. Проте вже створення невеликого тиску (5 МПа) призводить до часткового розчинення оксиду кремнію в межах від 2 до 3 % від загальної його кількості (див. рис. 2). Подальше збільшення тиску до 15 МПа не спричинює зростання розчинення оксиду кремнію. Такі результати свідчать про те, що зростання тиску посилює рух кислоти до структуроутворюючих катіонів кремнію, забезпечуючи при цьому їх часткове розчинення. Через невелику швидкість розчинення таких оксидів їх частка в загальній кількості розчинених оксидів залишається незначною. Отримані результати підтверджують раніше зроблений висновок про те, що зі зростанням тиску під час взаємодії глинопорошку з ГРП за всіх інших рівних умов збільшується витрата фтористоводневої кислоти на розчинення оксиду кремнію, оскільки тільки вона здатна розчинити вказаний оксид [2]. Найбільший вплив тиску на механізм розчинення глинопорошку спостерігається у разі недостатньої кількості глинокислотного розчину в умовах, коли розчинення оксидів визначається передусім швидкістю

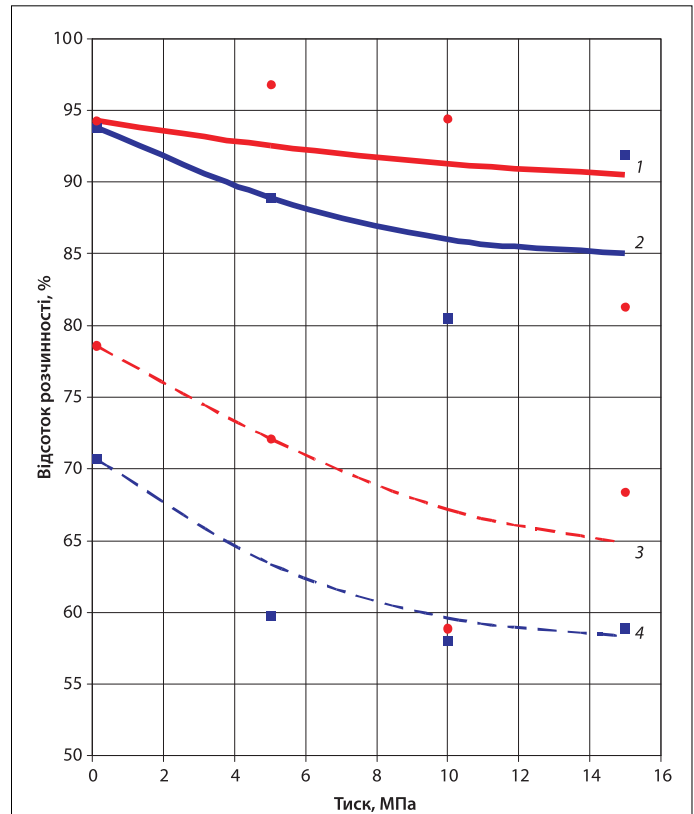


Рис. 4. Залежність розчинності оксиду заліза з городищенського глинопорошку від тиску та температури: при 40 °С – криві 2, 4, при 80 °С – криві 1, 3; при часі витримування 6 год та надлишку: 1, 2 – кислоти; 3, 4 – породи

та площею контакту оксиду з кислотою (тобто за умови надлишку породи над кислотою, що характерно для нагнітання перших порцій глинокислотного розчину в поровий простір пласта).

Іншим підтвердженням зростання витрати обох кислот зі складу глинокислотного розчину є збільшення питомої витрати кислоти на розчинення глинопорошку. Встановлено, що зі зростанням тиску з 0,1 до 15 МПа питома витрата кислоти на розчинення оксидів металів (кількість глинопорошку, розчинена в 1 мг-екв кислоти) різко зростає в 5–8 разів (рис. 7). Отримані результати свідчать про те, що зі збільшенням тиску утримання газоподібних продуктів (SiF_4 , CO_2) у рідкому стані призводить до кращого розчинення породи тією ж кількістю кислоти. У комплексі з покращенням проникної здатності кислоти в структуру глинистого мінералу це забезпечує інтенсифікацію процесу розчинення глинопорошку кислотною сумішшю. Максимум зростання показника питомої витрати кислоти спостерігається тоді, коли значення тиску дорівнює 10 МПа. Такий характер залежності пов'язаний із часткою внеску кожного конкретного оксиду в загальний результат розчинення глинистого звірця. При тисках, менших за 10 МПа, зростання питомої витрати кислоти пов'язано зі збільшенням розчинності оксидів кремнію та алюмі-

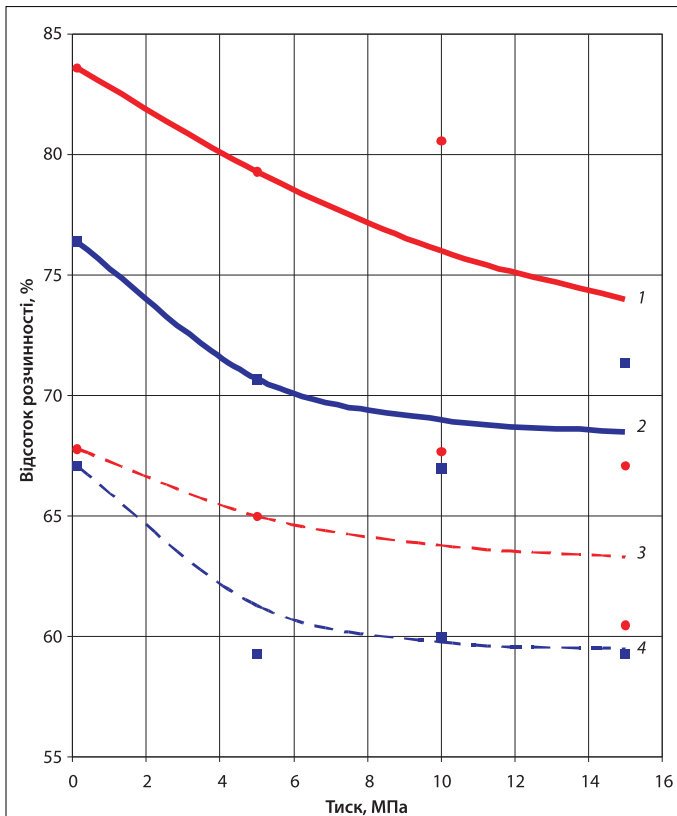


Рис. 5. Залежність розчинності оксиду кальцію з горищеньського глинопорошку від тиску та температури: при 40 °С – криві 2, 4, при 80 °С – криві 1, 3; при часі витримування 6 год та надлишку: 1, 2 – кислоти; 3, 4 – породи

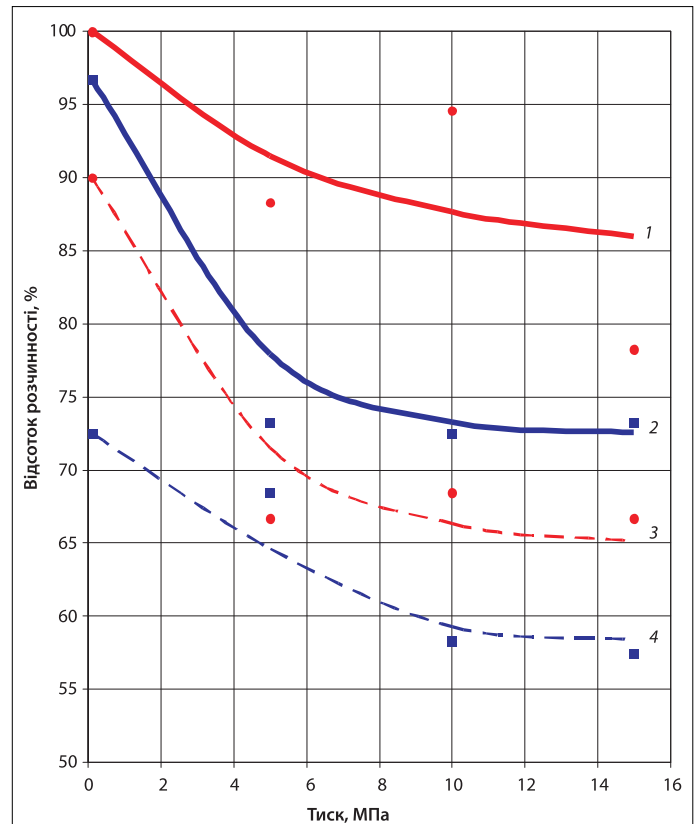


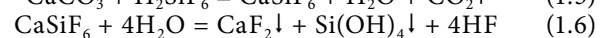
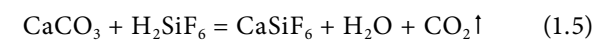
Рис. 6. Залежність розчинності оксиду магнію з горищеньського глинопорошку від тиску та температури: при 40 °С – криві 2, 4, при 80 °С – криві 1, 3; при часі витримування 6 год та надлишку: 1, 2 – кислоти; 3, 4 – породи

нію. Подальше зростання тиску стабілізує цей процес розчинення на певному рівні. Винесення решти оксидів зі збільшенням тиску має тенденцію до зниження. Тому при тисках, вищих за 10 МПа, відбувається вже часткове зниження зазначеного показника.

Проте під час розчинення окремих оксидів бентонітового глинопорошку спостерігаються відхилення від загальних тенденцій. Особливо це характерно для оксиду кремнію (див. рис. 2). За надлишку породи при температурі 40 °С процес розчинення оксиду кремнію з часом витримування зростає, а при тисках, вищих за 5 МПа, – стабілізується на певному рівні. Підвищення температури взаємодії до 80 °С призводить до зниження розчинності оксиду кремнію. Збільшення часу витримування з 0,25 до 6 год тільки погіршує процес розчинення вказаного оксиду. Відхилення від загальних принципів розчинення оксидів кислотою для оксиду кремнію спостерігається також і у разі надлишку кислоти над породою. Загальна тенденція до зниження розчинності зі зростанням тиску для оксиду кремнію спостерігається тільки за тривалого витримування ГКР при температурі 40 °С. У всіх інших випадках (вища температура, короткочасне витримування при 40 °С) спостерігається зростання розчинності оксиду кремнію зі збільшенням тиску. Іншими відхиленнями від загальних тенденцій

протікання процесу є зниження розчинності оксиду кремнію зі зростанням температури з 40 до 80 °С при атмосферному тиску та зростанням часу витримування і температури до 80 °С. Якщо бентонітовий глинопорошок розчинити сумішшю 10 % HCl та 1 % HF, максимальна розчинність оксиду кремнію досягається за таких умов: надлишок кислоти над породою при температурі 80 °С та короткочасне (15 хв) витримування.

На нашу думку, відхилення розчинності оксиду кремнію за надлишку породи чи кислоти від загальної тенденції, особливо з підвищенням температури та часу витримування, пов'язано, з протіканням вторинних реакцій під час контакту кислот із продуктами нейтралізації. Результатом цього є часткове повернення вже розчиненого оксиду кремнію в нерозчинну форму (згідно з формулами 1.5–1.9), що занижує фактичні показники розчинення оксиду кремнію. Утворення кремнійфтористоводневої кислоти хоча і забезпечує подальше розчинення карбонатних та силікатних компонентів, проте в умовах порових каналів це може призводити до утворення водонерозчинних продуктів та їх блокування:



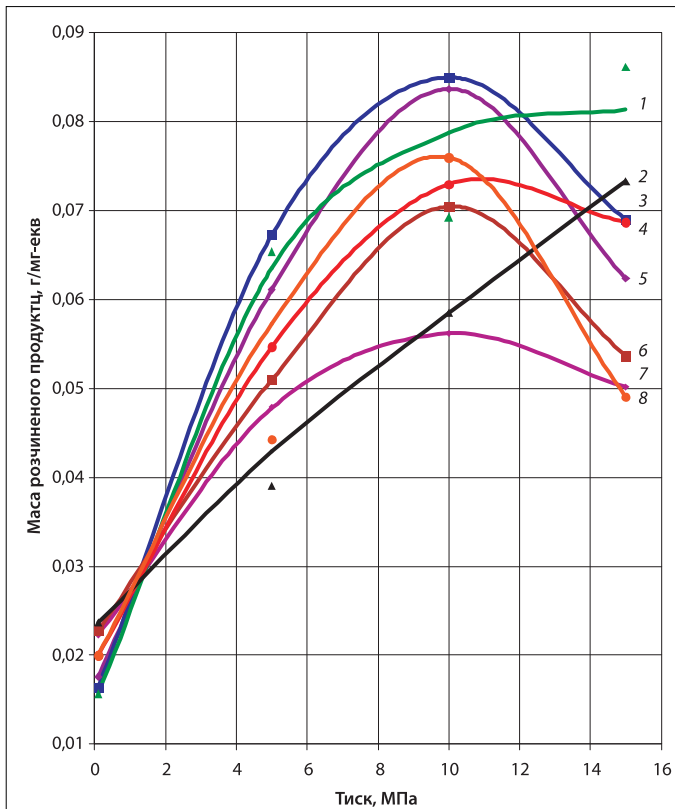
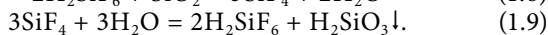
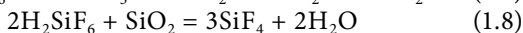
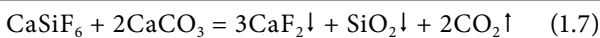
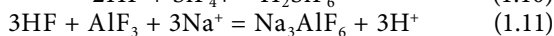
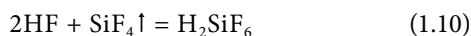


Рис. 7. Залежність питомої витрати кислоти на розчинення 1 мг-екв горючого глинопорошку від тиску та температури (при 40 °C – криві 3, 5, 6, 7, при 80 °C – криві 1, 2, 4, 8), надлишку кислоти (криві 1, 3, 4, 5) або породи (криві 2, 6, 7, 8) та часу витримування: 1, 2, 5, 7 – час витримування 15 хв; 3, 4, 6, 8 – час витримування 6 годин



Окрім того, фтористоводнева кислота здатна взаємодіяти з фторидами кремнію та алюмінію, які утворюються в процесі реакції:



Утворення комплексних солей алюмінію за надлишку фтористоводневої кислоти є можливим, оскільки розчинність таких солей є значно вищою за вихідну сіль (з 0,41 до 7,6 % для амонійної солі). Наявність соляної кислоти в глинокислотному розчині переважно забезпечує розчинення оксидів кальцію, магнію і заліза та перетворення малорозчинних солей фторидів алюмінію та заліза в більш розчинні солі хлоридів.

Оскільки протікання вторинних реакцій із підвищенням температури та часу витримування зростає, то, відповідно, збільшується і кількість оксиду кремнію, що повертається з розчину на поверхню, та зменшується показник фактичного розчинення окси-

ду кремнію. Таким чином, підвищення тиску, температури та часу витримування, при яких відбувається взаємодія глинокислотного розчину з оксидами кремнію, не сповільнює процесу їх розчинення, а навпаки, прискорює, результатом чого є протікання вторинних реакцій та повернення діоксиду кремнію на поверхню породи у модифікованій формі (водні та безводні сполуки SiO_2).

У разі надлишку кислоти щодо породи зростання тиску взаємодії не змінює механізму розчинення базових оксидів глинопорошку: він є максимальним і пов'язаний переважно з кількісним вмістом оксидів у самій породі. У разі надлишку породи щодо кислоти зростання тиску взаємодії призводить до зникнення вибіркової розчинення оксидів, що відбувається у зв'язку з пришвидшенням проникнення активної кислоти в глибину глинистого мінералу та зі зростанням розчинності оксидів кремнію та алюмінію, які є структуроутворюючими катіонами кременистих тетраєдрів глинопорошку. Проте отримані показники розчинності оксидів кремнію, алюмінію та заліза для цих умов є меншими, ніж показники, характерні для умов надлишку кислоти. Встановлений механізм взаємодії свідчить про те, що у ході фільтрації глинокислотного розчину на основі соляної та фтористоводневої кислот через заданий об'єм порового колектору під час проходження перших порцій розчину (умови надлишку породи над кислотою) відбувається тільки часткове розчинення базових оксидів породи, яке визначається швидкістю їх розчинення. Показовим у цьому процесі є оксид кремнію. При атмосферному тиску його взагалі не розчиняє глинокислотний розчин. Підвищення тиску спричиняє до початку його розчинення (2–3 % від загальної кількості). І тільки створення надлишку кислоти над породою під час фільтрації основного об'єму ГРП забезпечує інтенсивне розчинення оксиду кремнію, що входить до складу силікатних мінералів.

Проведені дослідження показують, що використання у складі глинокислотного розчину сильної фтористоводневої кислоти за високих температур (80 °C і вище) та тривалого часу витримування є недоцільним через високі значення швидкості розчинення силікатних і глинистих мінералів та протікання вторинних реакцій, результатом яких є як нерациональне використання фтористоводневої кислоти для реакції з фторидами кремнію, алюмінію та заліза, так і вторинне утворення водних та безводних форм оксиду кремнію (що в умовах порового колектору може спричинити їх блокування). Доцільним є використання сповільнено діючих форм глинокислотних розчинів (суміш соляної та фтористоводневої кислот зі зменшеною концентрацією або з відповідними додатками або суміш слабкої кислоти та HF чи її солі, або кремнійфтористоводневої чи борофтористоводневої кислот [3]). За умови використання малокоцентрованих за HF глинокислотних розчинів це спричиняє зниження глибини кислотної дії, особливо для силікатних та глинистих компонентів. Оскільки застосування кремнійфтористоводневої

кислоти є оптимальним тільки в пластах із виключно глинистим цементом, то борофтористоводнева кислота є більш перспективною кислотною основою, оскільки може бути використана у пластах із карбонатним, карбонатно-глинистим чи глинистим цементом [4].

Список літератури

1. **Качмар Ю.Д.** Исследование процесса разложения силикатных пород глинокислотой / Ю.Д. Качмар, Н.М. Ватаманюк, М.М. Падва // Нефтепромысловое дело. – 1971. – № 8. – С. 11–13.
2. **Рудий С.М.** Взаємодія силікатних порід із глинокислотними розчинами в термобаричних умовах пласта. Ч.І. Вплив тиску на розчинність породи / С.М. Рудий, Ю.Д. Качмар, М.І. Рудий // Нафтогазова галузь України. – 2013. – № 1. – С. 22–27.
3. **Економидис М.Д.** Воздействие на нефтяные и газовые пласты / М.Д. Економидис, К.Г. Нольте. – Краснодар: ВНИИКРнефть, 1992. – Т. 2. – 431 с.
4. **Рудий М.І.** Кислотне діяння на нафтогазовий пласт. Т. 1. Кислоти / М.І. Рудий, С.М. Рудий, С.В. Наследников – Івано-Франківськ: ПП «Галицька друкарня Плюс», 2011. – 482 с.

Автори статті

Рудий Сергій Мирославович

Кандидат технічних наук. Працює в Науково-дослідному і проектному інституті ПАТ «Укрнафта». Закінчив Інститут природничих наук Прикарпатського національного університету



Качмар Юрій Дмитрович

Провідний інженер Науково-дослідного і проектного інституту ПАТ «Укрнафта», гірничий інженер, кандидат технічних наук, старший науковий співробітник, академік Української нафтогазової академії. Серед наукових інтересів – дослідження кислотної обробки низькопроникних слабокарбонатних колекторів.



Рудий Мирослав Іванович

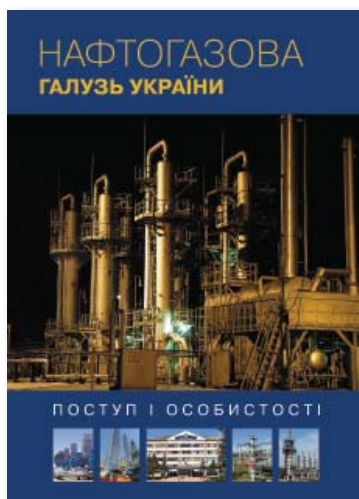
Кандидат технічних наук, член-кореспондент УНГА. Працює в Науково-дослідному і проектному інституті ПАТ «Укрнафта». Коло наукових та виробничих інтересів – розробка нових та вдосконалення традиційних технологій інтенсифікації на базі нових хімічних реагентів і впровадження розроблених методів на родовищах ПАТ «Укрнафта» з метою стабілізації видобутку нафти і газу на пізній стадії розробки вуглеводневих покладів.



НОВІ КНИГИ

З нагоди 20-річчя Української нафтогазової академії (УНГА) видавничим центром «Логос» за редакцією канд. техн. наук З.П. Осінчука видано великоформатну книгу «Нафтогазова галузь України: поступ і особистості». Книга обсягом 322 стор., у підготовці та друкуванні якої брали участь 22 члени УНГА, а також іять українських підприємств-спонсорів, є унікальною за своїм змістом та обсягом інформації. Вона складається з двох розділів. У першому висвітлено історичні аспекти розвитку семи напрямів нафтогазового комплексу України – геологія нафти і газу, буріння свердловин, видобування нафти і газу, їх транспортування, переробка, газопостачання і газифікація та забезпечення галузі кадрами. Описи всіх напрямів – це сконцентровані хронологічні зведення виробничої діяльності з цифрами, персоналіями, результати науково-дослідних робіт, сьгоднішні проблеми і напрями подальших робіт. Повною і висококваліфікованим викладом вирізняються напрями буріння свердловин і переробка нафти і газу.

У другому розділі наводяться стислі біографії і трудові досягнення 515 особистостей, у т.ч. дванадцяти жінок. Розділ охоплює розповіді про фахівців вікового діапазону від 1854 до 1984 року. Абсолютна більшість них народилися, вчилися та працювали в Україні, 15 % приїхали в Україну в основному з Ро-



сії і Азербайджану. 8 % фахівців, народившись та здобувши освіту в Україні, працювали за межами батьківщини (в основному в Росії) та досягли значних виробничих успіхів.

Наполегливість у досягненні мети та бажання самовдосконалюватися – ось визначні риси характеру та вдачі багатьох нафтовиків та газовиків. Це стало запорукою розквіту галузі у другій половині ХХ ст. За період становлення нафтогазового комплексу виросли сімейні династії фахівців Киселів, Михалевичів, Мрозеків, Рудків та ін.

На жаль, до книги не увійшли життєписи С.П. Вітрика, В.Ю. Зайченка, В.П. Козака, В.І. Мяснікова,

В.М. Стефанишина, С.Є. Черпака, М.В. Червінської, які зробили вагомий вклад у розширення ресурсної бази газу і нафти та обсягів їх видобутку на сході України.

Книга стане корисною не тільки для фахівців і студентів нафтогазової галузі, а й для вітчизняних істориків, економістів і етнографів.

І. Леськів

канд. геол.-мінерал. наук