

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ  
ІВАНО-ФРАНКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
НАФТИ І ГАЗУ

На правах рукопису

РУДИЙ СЕРГІЙ МИРОСЛАВОВИЧ



УДК 622.276.4

УДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЙ ОБРОБЛЕНЬ  
ПРИСВЕРДЛОВИННОЇ ЗОНИ ПЛАСТА З ВИКОРИСТАННЯМ  
БОРОФТОРИСТОВОДНЕВОЇ КИСЛОТИ

05.15.06 – Розробка нафтових і газових родовищ

Дисертація на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

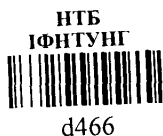
Науковий керівник:

Кондрат Роман Михайлович

доктор техн. наук, професор

*Всі примірники дисертації 'дехтими' за змістом  
Взятий секретар слес. Всього рахунок ДНО. 05.02.12 (Набл. Слес. і. д. /  
18.12.2012)*

Івано-Франківськ – 2012



d466

## ЗМІСТ

ВСТУП .....	4
РОЗДІЛ 1	
АНАЛІЗ ДОСЛІДЖЕНЬ І ПРАКТИКИ ВИКОРИСТАННЯ ГЛИНОКИСЛОТНИХ РОЗЧИНІВ ДЛЯ ЗБІЛЬШЕННЯ ПРОДУКТИВНОСТІ ТЕРИГЕННИХ КОЛЕКТОРІВ .....	
	11
1.1 Досвід використання глинокислотних розчинів на основі фтористоводневої кислоти .....	11
1.2 Досвід використання глинокислотних розчинів на основі кремнійфтористоводневої кислоти .....	31
1.3 Досвід використання глинокислотних розчинів на основі борофтористоводневої кислоти .....	34
Висновки до першого розділу .....	37
РОЗДІЛ 2	
ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ОСНОВНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ БОРОФТОРИСТОВОДНЕВОЇ КИСЛОТИ ТА СУМІШЕЙ НА ЇЇ ОСНОВІ .....	
	40
2.1 Дослідження розчинності глинистих матеріалів кислотними розчинами на основі борофтористоводневої кислоти .....	40
2.2 Дослідження швидкості руйнування глинистих взірців кислотними розчинами на основі борофтористоводневої кислоти .....	91
2.3 Дослідження розчинності карбонатних матеріалів кислотними розчинами на основі борофтористоводневої кислоти .....	99
2.4 Дослідження корозійної активності кислотних розчинів на основі борофтористоводневої кислоти .....	103
2.5 Дослідження фільтрації глинокислотних розчинів на основі борофтористоводневої кислоти на взірцях гірських порід .....	108
Висновки до другого розділу .....	139

## РОЗДІЛ 3

РОЗРОБЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЙ ГЛИНОКИСЛОТНОГО ДІЯННЯ З ВИКОРИСТАННЯМ БОРОФТОРИСТОВОДНЕВОЇ КИСЛОТИ .....	144
3.1 Технології глинокислотного діяння з самостійним використанням борофтористоводневої кислоти .....	144
3.2 Технології глинокислотного діяння з використанням суміші борофтористоводневої та соляної кислоти .....	147
3.3 Технології глинокислотного діяння з використанням суміші борофтористоводневої, соляної та фтористоводневої кислот .....	153
3.4 Технології глинокислотного діяння з використанням суміші борофтористоводневої та слабої кислоти .....	157
Висновки до третього розділу .....	166

## РОЗДІЛ 4

ДОСЛІДНО-ПРОМИСЛОВІ ВИПРОБУВАННЯ І ВПРОВАДЖЕННЯ РОЗРОБЛЕНИХ ТЕХНОЛОГІЙ ГЛИНОКИСЛОТНОГО ДІЯННЯ НА ПРИСВЕРДЛОВИННУ ЗОНУ ПЛАСТА НАФТОВИХ І ГАЗОВИХ РОДОВИЩ УКРАЇНИ .....	167
4.1 Технологічна ефективність розроблених глинокислотних розчинів на основі борофтористоводневої кислоти і технологій глинокислотного діяння .....	167
4.2 Аналіз ефективності глинокислотного діяння за результатами гідродинамічних досліджень свердловин до і після їх оброблення..	173
Висновки до четвертого розділу .....	186
ВИСНОВКИ .....	187
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ .....	190
ДОДАТКИ .....	206

## ВСТУП

### **Актуальність теми.**

Енергетична безпека України є складовою частиною її національної незалежності. Провідну роль у паливно-енергетичному балансі України належить нафті і газу, більша частина яких імпортується (приблизно 50 – 70 % від потреб). Тому актуальним є питання збільшення власного видобутку вуглеводневої сировини, для вирішення якого необхідно підвищити ефективність видобування вуглеводнів з родовищ, що розробляються; та прискорити введення в розробку нових родовищ.

Складність проблеми стабілізації і збільшення власного видобутку нафти і газу пояснюється тим, що більшість родовищ знаходиться на пізній стадії розробки. Одним із напрямків інтенсифікації видобутку вуглеводнів з виснажених родовищ є хімічні методи з використанням кислотних розчинів для впливу на продуктивні пласти у привибійній зоні видобувних і нагнітальних свердловин. Ці методи забезпечують відновлення або підвищення фільтраційно-ємнісних характеристик продуктивних пластів, що призводить відповідно до збільшення дебіту видобувних та приймальності нагнітальних свердловин.

Для кислотного діяння на пласт використовуються, переважно, солянокислотні та глинокислотні розчини. Первинне діяння на привибійну зону свердловин кислотними розчинами за базовими технологіями забезпечує високі технологічні показники щодо додаткового видобутку нафти і газу. Проте, при повтореннях кислотного діяння ефективність методу поступово знижується, а в ускладнених геолого-промислових умовах та при підвищенні температури призводить до неефективного використання кислот. Для зменшення негативного впливу глинокислотного розчину застосовують різні заходи – зниження концентрації кислот, заміну соляної кислоти на іншу тощо. Проте, зниження концентрації фтористоводневої кислоти в розчині призводить до

додаткового зменшення глибини кислотного діяння, особливо на силікатні компоненти теригенної породи.

Для підвищення технологічної та економічної ефективності методів інтенсифікації видобування нафти і газу в таких ускладнених умовах виникає проблема постійного пошуку нових реагентів для впливу на породу пласта з іншим механізмом дії, ніж відомі технології кислотного діяння. Відповідно розроблення нових чи вдосконалення відомих технічних і технологічних рішень кислотного діяння на пласти у привибійній та віддаленій зоні видобувних свердловин вимагає проведення значної кількості експериментальних досліджень для вивчення особливостей взаємодії нових реагентів з основними компонентами породи. Одним з таких перспективних реагентів, що може бути використаний для дії на теригенні породи, є борофтористоводнева кислота – комплексна сполука фтористоводневої кислоти на основі бору.

#### **Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.**

Дисертаційна робота відповідає основним науковим напрямкам діяльності нафтогазового комплексу України. Проведені автором дослідження виконані в Науково-дослідному і проектному інституті ПАТ "Укрнафта" на замовлення ПАТ "Укрнафта" та її шести структурних одиниць з метою інтенсифікації видобування нафти і газу для виконання основних показників Енергетичної стратегії України до 2030 року.

Основні результати науково-дослідних робіт, що виконані за наряд-замовленнями та договорами з ПАТ "Укрнафта" (№№ 100641, 100655, 210651, 310651, 410652, 510651, 610651, 210661, 310661, 410661, 510661, 610661, 210671, 310671, 410671, 510671, 610671, 210681, 310681, 410681, 510681, 610681, 212591, 312591, 412591, 512591, 612591, 212501, 312501, 412501, 512501, 612501), використані для розроблення нових технологій кислотного діяння та нормативних документів (СОУ) на ці методи діяння.

## **Мета і задачі дослідження.**

*Метою дослідження є підвищення ефективності глинокислотного діяння на продуктивні пласти шляхом розроблення нових рецептур глинокислотних розчинів на основі борофтористоводневої кислоти та вдосконалення технологій їх використання.*

*Для досягнення мети поставлені такі задачі:*

1. Вивчення розчинної здатності та руйнування глинистих утворень глинокислотними розчинами різного складу.

2. Вивчення розчинної здатності карбонатних порід глинокислотними розчинами різного складу.

3. Вивчення корозійної активності глинокислотних розчинів на основі борофтористоводневої кислоти.

4. Вивчення впливу глинокислотних розчинів на основі борофтористоводневої кислоти на проникність порід-колекторів.

5. Розроблення та удосконалення технологій обробки привибійної та віддаленої зон пласта з використанням борофтористоводневої кислоти.

6. Проведення промислових випробувань та впровадження розроблених технологій кислотного діяння на пласт у видобувних і нагнітальних свердловинах глинокислотними розчинами на основі борофтористоводневої кислоти.

*Об'єктом дослідження цієї роботи є процес інтенсифікації нафтогазовидобування методом глинокислотного діяння на привибійну та віддалену зону пласта з використанням борофтористоводневої кислоти.*

*Предметом дослідження є глинокислотне діяння на породи продуктивних пластів і підземне обладнання свердловини та технології інтенсифікації нафтогазовидобування з використанням розчинів борофтористоводневої кислоти для дії на продуктивні пласти.*

### **Методи дослідження.**

При виконанні дисертаційної роботи використано фізичні, хімічні та фізико-хімічні методи досліджень, статистичні методи обробки та аналізу промислових даних і результатів експериментальних досліджень з використанням борофтористоводневої кислоти.

### **Наукова новизна одержаних результатів.**

1. Вперше встановлено, що при взаємодії бентонітового глинопорошку із сумішшю соляної та фтористоводневої кислот при надлишку породи збільшення тиску призводить до зміни порядку розчинення його складових завдяки збільшенню на 2 – 4% розчинення оксиду кремнію, який при атмосферному тиску є нерозчинним.

2. Вперше встановлено, що при взаємодії розчинів борофтористоводневої кислоти з бентонітовою глиною додавання фтористоводневої або соляної кислот збільшує швидкість розчинення глини в 1,1 – 1,3 рази, а у разі додавання фосфорної або оцтової кислот, неіоногенних ПАР чи водорозчинних полімерів розчинність глин сповільнюється в 1,2 – 17,5 разів.

3. Вперше встановлено, що при фільтрації в поровому колекторі розчину борофтористоводневої кислоти за концентрації 1 – 10 % на відміну від суміші соляної та фтористоводневої кислот забезпечується зменшення частки утворених пелітових частинок.

### **Основні положення, що захищаються.**

1. Результати лабораторних досліджень з вивчення основних властивостей борофтористоводневої кислоти та сумішей на її основі (розчинна здатність щодо глини, карбонатів і заліза, диспергуюча здатність, вплив на проникність порід-колекторів та інші) залежно від таких чинників як температура, концентрація, тип додатку, карбонатність і глинистість породи тощо.

2. Нові рецептури базових глинокислотних розчинів на основі борофтористоводневої кислоти та удосконалені технологічні схеми їх застосування.

### **Практичне значення одержаних результатів.**

1. Результати експериментальних досліджень стали базою для розроблення нових та удосконалення існуючих технологій глинокислотного діяння на привибійну зону видобувних (нафтових, газоконденсатних) та нагнітальних свердловин. Розроблено три технології глинокислотного діяння на присвердловинну зону пласта з використанням 9-ти базових складів глинокислотних розчинів на основі борофтористоводневої кислоти, на які отримано 4 патенти України.

2. Для технологічного забезпечення реалізації розроблених процесів глинокислотного діяння на присвердловинну зону пласта розроблено нормативний документ (стандарт підприємства).

3. Проведено 119 свердловино-операцій з використанням розроблених технологій глинокислотного діяння, що дозволило додатково отримати 89,5 тис. т нафти та 63,5 млн. м<sup>3</sup> газу.

4. Результати досліджень увійшли до науково-технічної літератури та використовуються для підвищення науково-технічного рівня інженерно-технічних працівників галузі та в навчальному процесі для аспірантів та студентів.

### **Особистий внесок здобувача.**

Основні теоретичні та практичні результати дисертаційної роботи отримані здобувачем особисто. Ініційована автором робота виконувалась особисто в частині постановки завдань досліджень, вибору наукових підходів до їхнього вирішення, методології експериментальних і промислових випробувань та під його методичним керівництвом у відділі нафтовіддачі та інтенсифікації видобутку нафти НДПІ ПАТ "Укрнафта". Визначальний внесок автора при обробленні результатів лабораторних і промислових експериментів, формуванні висновків, підготовці публікацій за результатами отриманих досліджень [1 – 8, 13 – 20] та при розробленні основ і технологічних процесів кислотного діяння для родовищ вуглеводнів з ускладненими геолого-промисловими умовами [9 – 12]. Автор особисто приймав активну участь у



підготовці та проведенні лабораторних і промислових експериментів та промислового впровадженні результатів дисертаційної роботи. Особистий внесок автора становить 90%.

### **Апробація результатів дисертації.**

Основні результати та положення дисертаційної роботи відображено у доповідях та при обговореннях на:

- VII Міжнародній науково-практичній конференції "Нафта і газ України – 2002" – м. Київ, 31 жовтня – 1 листопада 2002 р.;
- Науково-практичній конференції "Стан і перспективи розробки родовищ нафти і газу України" – м. Івано-Франківськ, 18 – 21 листопада 2003 р.;
- VIII Міжнародній науково-практичній конференції "Нафта і газ України – 2004" – м. Судак, 29 вересня – 1 жовтня 2004 р.;
- Міжнародній конференції "Нафтогазовий комплекс України: стратегія розвитку" (м. Київ, листопад 2006 р.);
- II конференції молодих спеціалістів ВАТ "Укрнафта" – м. Івано-Франківськ, 15 червня 2006 р.;
- III конференції молодих спеціалістів ВАТ "Укрнафта" – м. Івано-Франківськ, 3 липня 2008 р.;
- IV конференції молодих спеціалістів ВАТ "Укрнафта" – м. Івано-Франківськ, 4 листопада 2010 р.;
- Науково-технічній конференції "Підвищення ефективності буріння свердловин та інтенсифікації нафтогазовидобутку на родовищах України" – м. Івано-Франківськ, 16 – 18 листопада 2010 р.;
- Міжнародній науково-технічній конференції "Нафтогазова енергетика – 2011" – м. Івано-Франківськ, 10 – 14 жовтня 2011 р.;
- Міжнародній науково-технічній конференції "Теорія і практика сучасних методів інтенсифікації видобутку нафти і збільшення нафтовіддачі пластів" – м. Речиця, 24 – 25 травня 2012 р.;

- Міжнародній науково-технічній конференції "Інноваційні технології буріння свердловин, видобування нафти і газу та підготовки фахівців нафтогазової галузі" м. Івано-Франківськ, 03-06 жовтня 2012 р.

У повному обсязі дисертаційна робота доповідалась й обговорювалась на міжкафедральних засіданнях кафедри розробки та експлуатації нафтових і газових родовищ Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу (листопад 2011 р., червень 2012 р.; вересень 2012 р.).

### **Публікації.**

За матеріалами дисертації опубліковано 17 наукових праць, зокрема п'ять статей у фахових виданнях України, дві статті у фахових виданнях Російської Федерації, одна монографія, шість праць у матеріалах міжнародних та всеукраїнських наукових конференцій, на три винаходи отримано патенти України.

Автор висловлює щиру подяку за цінні поради і допомогу при виконанні даної роботи науковому керівнику, професору, доктору технічних наук Р.М. Кондрату, а також колективам кафедри розробки та експлуатації нафтових і газових родовищ та Науково-дослідного і проектного інституту й нафтогазовидобувних управлінь ПАТ "Укрнафта" за корисні поради та участь у виконанні промислових досліджень і впровадженні розробок дисертаційної роботи, та пропозиції й побажання щодо змісту роботи, які дозволили значно покращити викладений в роботі отриманий на практиці науковий матеріал.

## РОЗДІЛ 1

### АНАЛІЗ ДОСЛІДЖЕНЬ І ПРАКТИКИ ВИКОРИСТАННЯ ГЛИНОКИСЛОТНИХ РОЗЧИНІВ ДЛЯ ЗБІЛЬШЕННЯ ПРОДУКТИВНОСТІ ТЕРИГЕННИХ КОЛЕКТОРІВ

Порода теригенних колекторів представляє собою складну суміш різних мінералів. Основу таких порід (від 50 до 98 %) складає оксид кремнію у вигляді мінералу кварц. Іншою значною складовою теригенних порід є силікатні (глинисті) та карбонатні компоненти. За концентрації від 0,01 до 40 % вони можуть суттєво впливати на властивості теригенних порід – проникність, характер змочування, наявність щілин, стисливість та інші [21]. Прикладом силікатних компонентів є монтморилонітові, каолінітові, гідрослюдисті, ілітові та інші глини. Прикладом карбонатних компонентів є вапняк, доломіт, сидерит.

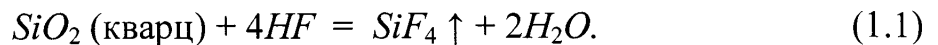
Силікатні компоненти здатні розчинятись тільки фтористоводневою ( $HF$ ) кислотою або її комплексними сполуками – кремнійфтористоводневою ( $H_2SiF_6$ ) і борофтористоводневою ( $HBF_4$ ) кислотою. Іншими неорганічними кислотами, такими як соляна, сірчана, азотна, фосфорна силікатні компоненти розчиняються тільки частково. Карбонатні компоненти здатні розчинятись практично всіма кислотами. Тому для кислотного діяння на теригенний колектор для максимального розчинення породи необхідно застосовувати фторвмісні кислоти або самостійно, або в суміші з іншими кислотами.

#### 1.1 Досвід використання глинокислотних розчинів на основі фтористоводневої кислоти для діяння на теригенні породи-колектори

Глинокислотне діяння (ГКД) з використанням суміші соляної та фтористоводневої кислот є традиційним та найбільш вживаним методом дії на теригенні породи. Значний вклад у вивчення механізму дії суміші соляної та фтористоводневої кислот і розроблення ефективних технологій ГКД на пласти внесли Ф.С. Абдулін [22 – 25], Ю.А. Балакиров [26 – 29], В.С. Бойко [30],

С.М. Гадієв [31 – 34], С.В. Даровських [35], М.Д. Економидис [36], Ю.В. Зайцев [37, 38], Ю.Д. Качмар [39 – 52], О.І. Комісаров [53 – 65], М. Кристіан [66], В.А. Сидоровський [21, 67 – 73].

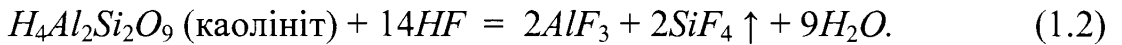
Глинокислотним розчином (ГКР) у нафтогазовидобувній промисловості, зазвичай, називають суміш соляної та фтористоводневої кислот. В основу таких кислотних систем покладено здатність фтористоводневої кислоти розчиняти силікатні та глинисті компоненти теригенної породи продуктивного пласта. Реакція  $HF$  з похідними кремнію відбувається з утворенням фториду кремнію:



Швидкість взаємодії  $HF$  з діоксидом кремнію збільшується з температурою. При її підвищенні від 25 до 50 °С або від 50 до 80 °С вона збільшується приблизно у два рази. Підвищення тиску сприяє сповільненню швидкості реакції  $HF$  з породою завдяки втримуванню газоподібного  $SiF_4$  в розчиненому стані. Вказаний факт був підтверджений при фільтрації 2 % розчину  $HF$  через взірці гірських порід [41]. При нормальних умовах нагнітання 2 %  $HF$  призводить до повної нейтралізації першого порового об'єму розчину. В подальшому із взірця виходить частково нейтралізований розчин (величина залишкової кислотності не перевищує 0,1 від початкової). При створенні протитиску на виході із взірця величиною 10 МПа повністю нейтралізується тільки перша половина першого порового об'єму ГКР. При подальшому нагнітанні 2 %  $HF$  залишкова кислотність зростає і стабілізується на рівні 0,6 від початкової. Подібну залежність отримано і при розчиненні взірців карбонатних пісковиків (еоценові відклади Прикарпаття) глинокислотним розчином на основі 10 %  $HCl$  та 1 – 3 %  $HF$  – збільшення тиску з 0,1 до 10 МПа призводить до зниження швидкості розчинення у два рази при температурі 40 °С та в півтора рази при температурі 80 °С [74]. В той же час Смітом та Хендріксоном [75] було встановлено, що збільшення тиску до 10 МПа призводить до зростання швидкості реакції фтористоводневої кислоти зі скляними та кварцовими пластинками і пісковиком з родовища Бера на 20 %. Отримані результати свідчать про те, що єдиного механізму щодо впливу

тиску на процес взаємодії кислоти з теригенною породою на даний час немає. Відповідно, пояснити отримані протилежні результати без проведення додаткових досліджень не представляється можливим.

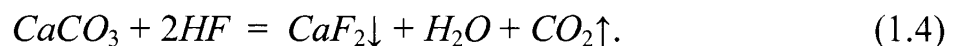
Із глинами фтористоводнева кислота взаємодіє за наступною схемою:



Фторид кремнію  $SiF_4$  з надлишком  $HF$  утворює кремнійфтористоводневу кислоту, яка є розчинною у воді:



Фтористоводнева кислота значно активніша відносно до  $CaCO_3$ , ніж до глин, та менш активна до  $SiO_2$  (пісок, кварц). Контакт  $HF$  з карбонатною породою призводить до утворення нерозчинного фториду кальцію –  $CaF_2$ :



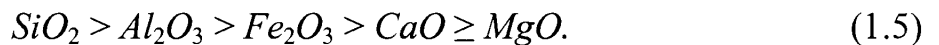
Утворення  $CaF_2$  в поровому колекторі сприяє блокуванню порових каналів. Такий механізм взаємодії фтористоводневої кислоти з компонентами теригенної породи за певних умов замість збільшення проникності карбонатних пісковиків може призводити до часткового або повного блокування пласта.

Дослідження нагнітання 4 – 8 % розчинів  $HF$  показали, що проникність пісковиків, до складу яких входить глина, спочатку частково зменшується до значення 20 – 60 % від початкової, а потім поступово відновлюється після пропомповування значних об'ємів розчину (від 2 до 10 порових об'ємів ГКР). При подальшому нагнітанні розчину  $HF$  проникність глинистих пісковиків збільшується. Причиною такої поведінки є взаємодія  $HF$  із глинами. При першому контакті частинок глини з кислотою вони відриваються від матриці пласта, що призводить до утворення пелітових частинок та часткової закупорки порових каналів. У подальшому кислота розчиняє частинки глини, і проникність поступово збільшується. При високому вмісті  $HF$  (6 – 8 %) зниження проникності носить різко виражений характер, а при низьких (2 – 4 %) – більш ослаблений характер.

Враховуючи складний характер взаємодії кислоти з породою та складовими пластової води, фтористоводневу кислоту пропонується

використовувати тільки у суміші з соляною, що попереджує ймовірність утворення осаду фториду кальцію при контакті  $HF$  з карбонатними породами. При дослідженні реакції ГКР (15 %  $HCl$  + 5 %  $HF$ ) з компонентами породи встановлено, що найбільш висока швидкість взаємодії спостерігається для глини впродовж перших двох годин, а для кварцу – впродовж першої години. При цьому для різних порід існує різна мінімальна залишкова концентрація  $HF$  у розчині, після досягнення якої швидкість реакції різко сповільнюється [76].

Для глинисто-карбонатних пісковиків та городищенського глинопорошку при взаємодії з ГКР спостерігається переважне винесення кальцію, магнію та заліза, що зумовлено структурою мінералів (гідрослюди та монтморилоніту), з яких вони складені [39, 77, 78]. Кристалічна решітка цих мінералів складається з макроаніонів та катіонів  $Ca$ ,  $Mg$ ,  $Na$ ,  $K$ , що розміщуються між шарами або впроваджених у решітку у виді ізоморфних домішок в октаедричних сітках ( $Al$ ,  $Fe$ ). Звичайно, зв'язок цих міжшарових катіонів з решіткою є менш стійким, ніж зв'язок з елементами, що знаходяться переважно в центрі решітки –  $Si$ ,  $Al$ . Тому винесення останніх відбувається значно менше. Залежно від надлишку породи або кислоти механізм розчинення відбувається по-різному. При надлишку кислоти це відповідає початковому вмісту компонентів, тобто винесення оксидів породи можна представити наступним рядом (за мірою зниження кількості оксидів):



При використанні глинопорошку відносне винесення оксиду кремнію становить 12,9 – 27 % від початкового вмісту у пробі, оксиду алюмінію – 20 – 60 %, а оксидів заліза, кальцію та магнію – 65 – 100 %. У разі використання пісковиків відносне винесення оксиду кремнію становить тільки 10 %, а оксидів заліза, алюмінію, кальцію та магнію – 80 – 100 %. При надлишку породи ГКР діє вибірково – розчиняються у першу чергу міжшарові катіони та ізоморфні домішки. Винесення оксидів породи можна представити наступним рядом (за мірою зниження кількості оксидів):



Відносне винесення оксидів металів при надлишку породи становить приблизно 50 % від їх початкового вмісту у пробі як при використанні глинопорошку, так і у разі використання пісковиків. Збільшення часу витримування при цьому дозволяє збільшити винесення оксидів на 15 – 35 %.

Вказаний механізм взаємодії ГКР характерний і для поліміктових пісковиків суторминського, карамовського та вингапурського родовищ. Встановлено, що в результаті солянокислотного діяння взірць пісковіку суторминського родовища розчиняється на 7,45 %, з яких 5,99 % складають оксиди заліза та алюмінію, 0,3 % оксид кальцію та 0,11 % оксид магнію [79]. Застосування ГКР (12 %  $HCl$  з 3 %  $HF$ ) збільшує розчинність взірця до 14,77 %, з яких 12,25 % складають оксиди заліза та алюмінію.

Дослідження кінетики реакції ГКР із взірцями пісковіку еоценових відкладів та глинопорошком показали, що тільки на початковому етапі розчинення глинопорошку в розчині фтористоводневої кислоти досліджувана реакція зсувається в кінетичну ділянку. В подальшому взаємодія відбувається в дифузійній області та підлягає закономірності реакції першого порядку [40]. На цій стадії швидкість реакції не залежить від початкової концентрації кислоти і від температури (зі збільшенням температури від 40 до 80 °C швидкість змінюється незначно).

Ступінь виснаження фтористоводневої кислоти в складі ГКР при реакції з алюмосилікатами залежить від початкової концентрації, що відрізняє її від реакції першого порядку. Описується вона рівнянням:

$$C/C_0 = \alpha + 0,46 \lg C_0. \quad (1.7)$$

Суттєвий вплив на кінетику процесу має також відношення об'єму кислотного розчину до поверхні породи ( $V/S = (10 - 600) \cdot 10^{-4}$  мл/см<sup>2</sup>). Так, зі збільшенням відношення об'єму розчину до наважки взірця швидкість нейтралізації ГКР зменшується. Описується вона рівнянням:

$$C/C_0 = m + P \cdot \lg V/S = m + P \cdot \lg r/2, \quad (1.8)$$

де  $V/S = r/2$ ,

$r$  – радіус порових каналів, см.

Використання рівняння показує, що за одну хвилину реакції в поровому каналі радіусом 100 мкм залишкова концентрація ГКР (10 %  $HCl$  + 1 %  $HF$ ) висока – більше 50 % від початкової, а в каналі 5 мкм вона не перевищує 2 % від початкової. Наприклад, у найбільш проникних порових каналах Прикарпаття (10 мкм) кислота практично нейтралізується (залишкова кислотність не перевищує 10 %) за 10 хвилин [40]. Таким чином, час нейтралізації кислоти в порах пісковиків вимірюється хвилинами і виснаження її проходить, переважно, ще при фільтрації кислотного розчину в пласт.

При глинокислотній дії на еоценові пісковики Прикарпаття сумішшю 10 %  $HCl$  та 1 %  $HF$  їх проникність зростає багаторазово – в 1,7 – 7,2 раза [80]. Таке збільшення коефіцієнта проникності супроводжується невеликим зростанням пористості в середньому на 17 % від початкової. Зі сторони входу кислоти взірці гірських порід частково руйнуються, але зниження коефіцієнта проникності при цьому не спостерігається. Такий характер поведінки пов'язаний з хорошим очищенням порових каналів від пелітової частини породи. Збільшення концентрації фтористоводневої кислоти у ГКР до 3 – 5 % призводить до руйнування взірців та зниження їх проникності.

Подібний механізм дії спостерігається і при використанні менілітового пісковикку Прикарпаття. Так, при нагнітанні близько 30 порових об'ємів ГКР коефіцієнт зростання проникності може становити до 12 разів. Збільшення об'єму нагнітання до 100 порових об'ємів ГКР може збільшити проникність взірця в 260 разів.

При використанні пісковиків з вигодських відкладів прикарпаття процес розчинення носить більш складний характер. При використанні перших 20 порових об'ємів ГКР спостерігається збільшення проникності взірця з початковою проникністю  $0,00088 \text{ мкм}^2$  та карбонатністю 1,6 % в 3,8 раза. Подальше нагнітання других приблизно 20 порових об'ємів ГКР призводить до часткового зниження проникності – до 1,6 від початкової. І тільки подальше нагнітання глинокислотного розчину дозволяє стабільно нарощувати



Проникність теригенного взірця (при сумарному використанні 90 порових юб'ємів коефіцієнт зростання проникності становить 8 разів).

Особливо специфічною є взаємодія глинокислотного розчину з поліміктовим пісковиком. Діяння на поліміктові взірці глинокислотними розчинами різного складу показує, що в першу чергу розчиненню підлягає переважно фосфатний і карбонатний матеріал, рідше – каолінітовий [78], і в незначній степені мінерали, до складу яких входить титан та сульфід металів [67]. При використанні тільки соляної кислоти відбувається розчинення виключно карбонатних та фосфатних включень. Застосування біфторид амонію (БФА) сприяє розчиненню і каолінітового цементу, але ступінь такого розчинення є малим. Рівноцінний ГКР з фтористоводневою кислотою за розчинною здатністю цементу поліміктових пісковиків поступається розчину з БФА.

Пісковики шаїмського нафтопромислового району цементують як карбонатним, так і глинистим матеріалом. Глинистий цемент складається переважно з каолініту, а карбонатний – з кальциту. При нагнітанні ГКР в такі колектори розчиненню піддаються тільки аутигенні каолініти. Цьому сприяє наявність субкапілярних та капілярних пор між окремими нашаруваннями каолініту. При цьому повного розчинення окремих кристалів каолініту не відбувається. Вони тільки кородують, що сприяє деякому розширенню пор [81]. Фосфатний цемент представлений включеннями овальної форми розміром 0,1 – 0,4 мм або цементом базальтового типу. Розчиняються вони краще, ніж каолініти, але також неповністю, оскільки пігментовані тонкодисперсною глинистою та органічною речовиною, яка не розчиняється кислотою і перешкоджає вільному її доступу до поверхні. В результаті розчинення фосфати перетворюються в структуру, що представляє собою сито з багаточисельними мілкими (розміром до 0,013 мм) відкритими порами. Завдяки цьому вони стають проникними для пластової рідини. Карбонатний цемент розчиняється повністю, утворюючи відкриті пори складної форми розміром до 0,08 – 2 мм, рідше 0,5 – 0,8 мм.

Необхідно відмітити, що поліміктові пісковики Західного Сибіру при їх розчиненні глинокислотним розчином здатні утворювати достатньо широкий спектр продуктів реакції. Це пов'язано з тим, що порода подібних пісковиків містить близько 43 мінералів, 300 фосфатних сполук та 6 видів органічних сполук. При реакції суміші соляної та фтористоводневої кислот з такими породами утворюється більше як 45 продуктів реакції [68]. Встановлено, що глинисті матеріали різних родовищ не однаково взаємодіють з глинокислотним розчином, що пов'язано з мінеральним складом глинистих матеріалів. А склад їх досить неоднорідний. Так, глинисті частинки можуть містити від 20 до 90 % каолініту, від 5 до 50 % гідрослюди, від 10 до 65 % змішано-шарової фази гідрослюди-монтмориллоніту з перевагою останнього, від 5 до 20 % хлориту.

Встановлено, що чим більша частка гідрослюди в пробі, тим швидкість розчинення породи менша [37, 82], оскільки гідрослюда є найбільш стійким матеріалом при діянні глинокислотним розчином. Тому, в пластах, де основну масу глинистих матеріалів складає гідрослюда, ефективність ГКД буде низька. Більшість продуктивних горизонтів газових родовищ Дніпровсько-Донецької западини (Шебелинське, Кегичевське, Єфремівське, Західно-Сосновське, Західно-Медведівське та інші) містять 60 – 95 % гідрослюди в глинистих частинках. Тому більш перспективними для ГКД є Перещепинське, Вергунське, Боровське, Солохівське, Качанівське родовища, оскільки частка гідрослюди в глинистих включеннях є низькою, а переважає каолінит.

Накопичений досвід використання глинокислотних розчинів показує, що для продуктивних пластів кожного з нафтового покладу на основі експериментальних досліджень повинен бути розроблений оптимальний склад глинокислотного розчину. Зміна мінералогічного складу породи суттєво впливає на механізм ГКД. Наприклад, поклади нижньої крейди на площах західної частини Криму представляють собою терригенно-туфогенну товщу, яка складається з чергування піщано-алевролитових, туфових, туфо-піщаних та глинисто-алевролитових порід [83]. Встановлено, що при температурі 60 °С 0,5 – 6 % розчини  $HF$ , а також суміш  $HF$  та  $HCl$  з концентрацією від 4 до 16 %

через взірці гірських порід не фільтруються, так як в результаті взаємодії утворюється нерозчинний осад алофану, який призводить до повної закупорки порових каналів. Зменшення концентрації  $HF$  до 0,2 % дозволяє при малих об'ємах нагнітання (до  $0,1 \text{ м}^3/\text{м}$ ) отримувати збільшення проникності. Проте, при подальшому збільшенні об'єму нагнітання відбувається поступове блокування взірця до повного припинення фільтрації.

Монтморилонітові глини характеризуються найбільшою здатністю до набрякання в прісній воді та найменшою – в розчинах електролітів [23]. Після ГКД вони втрачають здатність до набрякання. Встановлено, що глиниста порода расшеватівського родовища за чотири години витримування повністю розпадається в дистильованій воді. У той же час взірці після їх обробки впродовж 24 год ГКР, що містить 7 %  $HF$ , повністю зберегли свою геометричну форму при витримуванні впродовж п'яти місяців.

Для глинокислотного діяння розчинами на основі фтористоводневої кислоти можна використовувати декілька кислотних сумішей. Це суміш соляної та фтористоводневої кислот, суміш соляної кислоти та солі фтористоводневої кислоти, суміш фосфорної та фтористоводневої кислот та інші суміші. Самостійно ГКР на основі  $HCl$  та  $HF$  використовують для очищення вибою свердловини від залишків глинистого розчину в процесі закінчування свердловини [84]. Оскільки швидкість реакції  $HF$  з глиною є низькою, то необхідно забезпечити значний час для контактування розчину з глинистою кіркою. Це досягається витримуванням ГКР на вибої тривалий час у вигляді статичної чи динамічної ванни або нагнітанням розчину з малою швидкістю.

ГКД на поровий простір теригенних порід, враховуючи особливості взаємодії фтористоводневої кислоти з карбонатними компонентами, здійснюється переважно в три етапи. На першому етапі в продуктивний пласт нагнітають 5 – 15 % розчин  $HCl$  для розчинення карбонатних компонентів породи. Завдяки цьому попереджують утворення фториду кальцію, що здатний блокувати порові канали, та забезпечують витиснення із зони дії пластової

води, яка через наявність іонів кальцію та магнію здатна утворювати нерозчинні та гелеподібні сполуки. На першому етапі об'єм СКР рекомендується з розрахунку  $0,5 - 1 \text{ м}^3$  на 1 м товщини пласта [66]. За значного вмісту карбонатів у теригенній породі або кольматуючих речовин процес попередньої солянокислотної дії повторюють. У цьому разі технологія дії на пласт полягає в нагнітанні соляної кислоти з наступним вилученням продуктів реакції [38].

На другому етапі без зупинки в пласт нагнітають ГКР оптимального складу. На цій стадії відбувається реакція  $HF$  з глинами, буровим розчином, фільтратом бурового і цементного розчину. Соляна кислота реагує тільки частково і забезпечує розчину збереження кислотності, що попереджує відкладення в порах вторинних продуктів реакції з  $HF$ . Склад ГКР може бути різним. Найбільш вживаною є композиція, що містить суміш  $10 - 15 \%$   $HCl$  та  $0,5 - 4 \%$   $HF$ . Можливе використання висококонцентрованого ( $10 - 12 \%$   $HCl$  та  $5 - 8 \%$   $HF$ ) та ультраконцентрованого ( $12 - 25 \%$   $HCl$  та  $10 - 20 \%$   $HF$ ) ГКР [26]. В умовах високотемпературних свердловин використовують суміші фтористоводневої кислоти з органічними кислотами. Як приклад можна навести композицію, що містить  $3 \%$   $HF$  та  $9 \%$  мурашиної кислоти або  $10 \%$  оцтової кислоти. Об'єм глинокислотного розчину рекомендується з розрахунку  $1,5 - 2,5 \text{ м}^3$ , а іноді до  $5 \text{ м}^3$  на 1 м товщини пласта. Нагнітання ГКР з підвищеною концентрацією  $HF$  рекомендується здійснювати за максимально можливою швидкістю або застосовувати сповільнювачі швидкості розчинення [72].

На третьому етапі у пласт нагнітають або  $15 \%$  розчин соляної кислоти, або вуглеводневу рідину (дизпаливо, нафта), або газоподібний агент (азот, природний газ). Використання цих буферних рідин забезпечує протиснення СКР та ГКР у продуктивний пласт і попереджує змішування глинокислотного розчину та пластової води.

Згідно з роботами інших авторів [34] концентрація кислот у всіх трьох порціях може бути дещо іншою за вживану. Наприклад, концентрація соляної

кислоти у першій порції складає 2 – 10 %, а ГКР представляє собою суміш 3 – 10 %  $HCl$  та 3 – 6 %  $HF$ . На третьому етапі у пласт нагнітають 2 – 10 % солянокислотний розчин.

Для дії на пласт на родовищах ставропольського краю використовують ГКР зі звичайним та підвищеним вмістом соляної кислоти. У першому випадку концентрація соляної кислоти в першій та другій порціях становить 15 %, а в другому – 20 – 26 % [85]. Витрата кислотних розчинів при кислотній дії повинна становити 0,3 – 0,8 м<sup>3</sup>/м. У разі застосування концентрованих розчинів витрата зростає і становить 0,5 – 1,2 м<sup>3</sup>/м. Час витримування таких ГКР в пласті повинен становити 0,5 – 2 год. Для збільшення кількості розчиненого аргіліту концентрації фтористоводневої кислоти в ГКР збільшують з 3-5 % до 6-12 %, а її нагнітання проводять на форсованому режимі після повільного нагнітання буферного розчину соляної кислоти з наступним розрядженням свердловини для винесення нейтралізованого кислотного розчину [86].

Для протиснення ГКР у привибійну зону пласта рекомендується використовувати лужну пластову воду, а за її відсутності – технічну воду або воду, що оброблена ПАР [37]. Якщо в пласті знаходиться вода хлоркальцієвого типу, утворення осаду при контакті з ГКР залежить від концентрації іонів кальцію. За концентрації іонів кальцію менше 0,1 % нагнітання ГКР не викликає зниження проникності. При концентрації іонів кальцію 0,1 % і вище відбувається різке зниження проникності взірців [87]. Самостійно ГКР також використовують у продуктивних пластах з низькою карбонатністю та відсутністю мінералізованої пластової води, що характерно для газових свердловин. У нафтових свердловинах, де можливий контакт ГКР з пластовою водою, при його самостійному нагнітанні використовують буферну рідину, наприклад, хлорид амонію або нафту [88].

Ефективність дії на теригенні породи ГКР залежить від багатьох чинників, основними з яких є склад та тип цементуючого матеріалу пісковіку. Зі збільшенням карбонатності породи проникність пісковіків при ГКД різко зростає, особливо при значеннях, більших за 20 %, а відносно глинистого

цементу ця залежність зворотна. З підвищенням водонасиченості пісковиків необхідно збільшувати концентрацію кислоти. В цілому водонасиченість пластів зменшує ефективність ГКД [89]. Ефективність дії ГКР залежить і від початкової проникності взірців гірських порід [90]. Під час дії на взірці з проникністю менше  $1 \cdot 10^{-3}$  мкм<sup>2</sup>, збільшення проникності не відбувається. За карбонатності порід до 3 % та проникності  $3 \cdot 10^{-3}$  мкм<sup>2</sup> і вище спостерігається значне збільшення їх проникності (у десять разів і більше).

Промисловий досвід свідчить про те, що глинокислотне діяння є одним з основних методів інтенсифікації видобутку нафти і газу на родовищах вуглеводнів, продуктивні пласти яких представлені теригенними породами. Використання відомих методів ГКД на початковій стадії розробки родовищ забезпечує значне зростання продуктивності видобувних свердловин завдяки очищенню привибійної зони пласта від привнесених забруднень та збільшенню проникності пласта. Проте, повторення методів ГКД за стандартними технологіями призводить до зниження технологічної ефективності цього методу. Ускладнення геолого-промислових умов на нових родовищах (зростання пластових температур зі зростанням глибини залягання покладів, зростання глинистості породи тощо) тільки погіршує умови використання та знижує ефективність стандартних методів глинокислотного діяння. Це пов'язано з тим, що і соляна, і фтористоводнева кислоти є сильними кислотами і, відповідно, забезпечують високі показники розчинення глинистих і силікатних компонентів породи. Інтенсивний характер розчинення компонентів породи фтористоводневою кислотою відповідно обмежує значення максимальної концентрації кислоти в ГКР (не більше 5 %) та глибину дії на продуктивний пласт за високих температур через високу швидкість розчинення породи та малу концентрацію самої кислоти в розчині. За певних умов це призводить до утворення каверн у пристовбурній частині пласта (ймовірність утворення заколонних перетоків) та відсутності або незначної взаємодії зі скелетом пласта на деякій відстані від стовбура свердловини.

Інтенсивний характер розчинення глинистих компонентів породи стандартним ГКР призводить до утворення пелітових частинок, які, в свою чергу, спричиняють блокування порового колектору в місцях звуження порових каналів (як це відбувається при дії на вигодські пісковики Передкарпаття). Відповідно, технологічна ефективність ГКД в таких умовах або зменшується, або взагалі стає від'ємною. Для отримання позитивного результату в таких умовах необхідно нагнітати значні об'єми ГКР для розчинення вказаних пелітових частинок.

Для зменшення негативного впливу стандартної суміші соляної та фтористоводневої кислоти використовують сповільнено діючі глинокислотні розчини. Завдяки присутності іншої хімічної речовини або іншому механізму сповільнення забезпечується зниження швидкості утворення фтористоводневої кислоти та, відповідно, сповільнення швидкості розчинення породи ГКР і більш глибоке його проникнення у поровий колектор в активному стані. Для цього в складі ГКР додатково застосовують тетраборат натрію [91], хлорид алюмінію [38], суміш солі фтористоводневої кислоти та кислотоутворюючу речовину [92], суміш 7 – 60 % хлориду кремнію та 0,005 – 8 % солі *HF* на дизельному паливі [93], або здійснюють послідовне нагнітання *HF* або її солі, буферної рідини, розчину солі кальцію або натрію та соляної кислоти [94], або здійснюють послідовне нагнітання у пласт розчину соляної кислоти та облямівки слабого розчину фтористоводневої кислоти або суміші, що виділяє *HF* [95], або суміш органічної кислоти, її амонійної солі та фториду амонію [96], або галогенпохідні вуглеводні чи фреони:  $C_xH_yHal_z$ , де  $x = 1 - 5$ ,  $y = (2x + 2) - z$ ,  $z = 1 - (2x + 2)$ , *Hal* – *Cl*, *Br*, *I* або їх суміші [97, 98].

До цього класу ГКР відносяться кислотні системи, що отримують змішуванням сильної кислоти (наприклад, соляної, фосфорної або іншої) із сіллю фтористоводневої кислоти. У цьому разі утворюється стандартний ГКР, що, крім суміші кислот, додатково містить сіль сильної кислоти. Такий шлях приготування глинокислотних розчинів забезпечує технологічність приготування та зберігання агресивних кислот в ускладнених умовах (гірські

умови, сильні морози). Для отримання  $HF$  використовують її амонійні солі: фторид, біфторид або біфторид-фторид. При використанні фториду амонію для отримання молекули  $HF$  необхідна одна молекула  $HCl$ :



Використання біфториду амонію є більш ефективне – на одну молекулу  $HCl$  виділяються дві молекули  $HF$ . При надлишку або недостатній кількості біфториду амонію в розчині  $HCl$  він випадає в осад. Зі збільшенням концентрації  $HCl$  з 5 до 15 % випадання БФА з розчину зменшується з 24 до 1 % від початкової її концентрації, а з підвищенням температури з 20 до 80 °C стабільність розчину збільшується в 2 – 3 рази [41]. Зростання концентрації БФА більше 10 % призводить до різкого випадання солі.

Підвищення температури призводить не тільки до збільшення швидкості розчинення пісковика, але і до збільшення оптимальної концентрації БФФА. Так, збільшення температури з 20 до 100 – 150 °C підвищує розчинність пісковика в 7,5 – 9 разів. Оптимальний вміст БФФА у кислотному розчині підвищується з 2 – 2,5 до 5 – 6 % при зростанні температури з 25 до 150 °C. Встановлено, що сповільнена дія  $NH_4Cl$  в складі ГКР спостерігається тільки при концентрації 2,5 % і більше [31]. Зі збільшенням температури до 150 °C сповільнена дія хлориду амонію на розчинну здатність практично не відбувається.

Дослідження на взірцях мортим'я-тетеревського родовища показали, що розчинна здатність ГКР залежить як від його складу, так і від складу породи [69]. При збільшенні концентрації  $HCl$  з 10 до 15 % розчинність карбонатного та каолінітового цементів підвищується. Розчинність карбонатного цементу в СКР з добавкою 3 % БФА вища, ніж без нього. Збільшення концентрації біфториду амонію призводить до зниження розчинності породи. У разі каолінітового цементу, при збільшенні його вмісту у взірці загальна розчинність цементуючої речовини при досягненні максимуму зменшується. Підвищення концентрації БФА з 3 до 6 % призводить до збільшення розчинності каолініту. Подальше його збільшення знижує ефективність дії гкр.



Поетапний вплив на породу кислотними розчинами різного складу дає кращі результати щодо збільшення проникності теригенних взірців, ніж при використанні одинарних розчинів. Встановлено, що в результаті триетапного впливу (послідовне нагнітання 15 % розчину  $HCl$ , суміші 15 %  $HCl$  та 3 % БФА і знову суміші 15 %  $HCl$  та 6 % БФА) проникність взірців послідовно збільшується на 2 – 30 %, на 100 %, на 38 % [99].

Найбільший вклад у впровадження амонійних похідних фтористоводневої кислоти при ГKD внесли Аптікаєв Р.С. [76, 86, 100, 101], Гаріфулін Р.С. [102], Овнатов Г.Т. [103], Сидоровський В.А [67 – 73]. Для ефективного розчинення породи продуктивних пластів амонійні похідні фтористоводневої кислоти використовують виключно у суміші з соляною кислотою, тому технологія ГKD на теригенний пласт з їх застосуванням можлива як у вигляді однопорційного нагнітання розчинів, так і у вигляді дво-, три- та чотиріпорційного нагнітання.

Найпростішим є застосування однопорційного діяння з використанням суміші  $HCl$  та амонійних похідних  $NH_4F$ . Застосування такого ГKR можливе для створення кислотної ванни або для розкриття пласта в процесі переведення свердловини з буріння в експлуатацію. Кислотну ванну застосовують для очищення фільтру обсадженої колони, перфораційних каналів і щілин у привибійній частині пласта. Тому для її здійснення використовують висококонцентрований розчин, що містить 15 % соляної кислоти та 10 % біфториду амонію. Для діяння на привибійну зону однопорційний ГKR бажано використовувати для розчинення глинистих забруднень, що залишились після буріння. Оптимальну концентрацію біфториду амонію та соляної кислоти у суміші визначають на основі експериментальних досліджень на взірцях гірських порід. Промисловий досвід показує, що при обробленні теригенних пластів виключно одним глинокислотним розчином переважає використання розчинів, які містять 6 % БФА, ніж 3 % БФА [69, 103].

У зв'язку з різним характером взаємодії кислотних розчинів з карбонатним та каолінітовим цементом рекомендують ГKD проводити в

декілька етапів. Найпростішою такою схемою є двопорційне нагнітання кислотних розчинів. На першому етапі заповнюють 10 – 15 % розчин  $HCl$  для розчинення карбонатного цементу. На другому етапі в свердловину нагнітають ГКР, який містить 15 %  $HCl$  та 3-6 % БФА для розчинення каолінового цементу. Оптимальним є ГКР з 3 % вмістом БФА для висококарбонатних пластів, в межах 3 – 5 % – для низькокарбонатних пластів та близько 6 % – для пластів, які містять каоліновий цемент [104, 105]

Більш ефективною технологією ГКД є використання трипорційної дії на пласт. З цією метою у теригенний пласт послідовно нагнітають першу порцію, що містить 10 % соляної кислоти, другу порцію, що містить суміш 10 – 15 % соляної кислоти з 3 % БФА, та третю порцію, що містить суміш 10 – 15 % соляної кислоти з 6 % БФА [72]. Висока ефективність оброблення пластів трьома порціями кислоти зумовлена тим, що перші два кислотні розчини є підготовчими до повного розчинення породи. Отримані результати свідчать, що оптимальною концентрацією амонійної солі є 6 %.

Чотирипорційне ГКД полягає в послідовному нагнітанні першої порції, що містить 10 % соляної кислоти, другої порції, що містить суміш 10 – 15 % соляної кислоти з 3 % БФА, третьої порції, що містить суміш 10 – 15 % соляної кислоти з 6 % БФА, та четвертої порції, що містить суміш 10 – 15 % соляної кислоти з 10 – 26 % БФА [106].

Таким чином, використання амонійних похідних фтористоводневої кислоти при глинокислотному діянні забезпечує спрощення доставки вихідних реагентів, технологічність приготування ГКР, ефективне розчинення силікатних та глинистих компонентів теригенної породи. Сповільнений характер розчинення глинистих компонентів зі зростанням пластової температури завдяки присутності хлориду амонію спостерігається тільки при температурах до 70 °С. Подальше збільшення температури практично нівелює сповільнюючу дію цієї солі. Тому ефективність вказаних методів ГКД в умовах високих температур також погіршується.

Глинокислотні розчини на основі інших кислот використовують меншою мірою і скеровані на мінімізацію окремих недоліків стандартних ГКР на основі суміші соляної та фтористоводневої кислоти. З цією метою для дії на теригенні породи використовують суміші фтористоводневої кислоти з фосфорною, або сірчаною, або органічною кислотою, та суміші фосфорної кислоти з солями фтористоводневої кислоти. Вони, переважно, виконують наступні функції: сповільнення реакції  $HF$  з породою для збільшення глибини дії у пласті, попередження осадження побічних продуктів взаємодії кислоти з породою, попередження розущільнення зони оброблення у високоактивних покладах, забезпечення стабілізації пелітової частини пласта.

До покращення показників ГКД на продуктивні пласти завдяки сповільненню швидкості реакції з карбонатними і, меншою мірою, глинистими компонентами та зменшенню кількості утворення нерозчинних продуктів реакції призводить заміна  $HCl$  в складі ГКР на слабшу за силою, наприклад, фосфорну кислоту. Завдяки присутності слабкої кислоти, що частково дисоційована в розчині, забезпечується сповільнення нейтралізації  $HF$ , зниження корозії обладнання та можливість проведення кислотного діяння у високотемпературних свердловинах. Найбільший вклад у вивчення механізму дії фосфорної кислоти на породу пласта та розроблення технологій ГКД на її основі внесли Рудий М.І. та Рибчак О.В. [1, 107 – 111].

Найпростішою технологією ГКД з використанням ГКР на основі фосфорної кислоти є її нагнітання у вигляді однієї порції. Наприклад, для дії на теригенні породи можна використовувати кислотну систему, що містить 10 – 40 % фосфорної кислоти, 1 – 10 %  $HF$ , 0,1 – 2 % інгібітору кислотної корозії, 0,05 – 0,3 % ПАР та воду [107]. Для ГКД в пластах з карбонатністю до 10 % технологію діяння пропонується здійснювати шляхом нагнітання двох порцій за аналогією з послідовним нагнітанням СКР та ГКР [108]. У першій порції кислотного розчину нагнітають суміш 30 – 60 % фосфорної кислоти та 0,05 – 0,5 % інгібітору корозії, а у другій порції – суміш 8 – 10 % фосфорної кислоти, 1 – 4 %  $HF$  або її солі в перерахунку на кислоту та воду.

Для ГКД в теригенних пластах з карбонатністю більше 10 % технологію діяння можна здійснювати двома шляхами. Перша модифікація подібна до попередньої технології ГКД і полягає у послідовному нагнітанні двох порцій. При цьому перша порція представляє собою 10 – 20 % розчин *HCl* з необхідними додатками для інтенсивного розчинення карбонатних компонентів. Друга порція кислотного розчину залишається без змін. Згідно з другою модифікацією у розчин, що містить фосфорну кислоту, *HF* та воду, додатково вводять *HCl* та хлорид натрію, калію, амонію або їх суміш, за наступного співвідношення компонентів: 3 – 15 % фосфорної кислоти, 0,5 – 3 % *HF*, 0 – 5 % соляної кислоти, 2 – 20 % хлориду натрію, калію, амонію або їх суміші та вода – решта до 100 % [109].

За наявності у продуктивному горизонті обводнених прошарків ГКД рекомендується здійснювати з попереднім їх блокуванням. Як блокуючий розчин можна використовувати ту ж фосфорну кислоту в комплексі з суспензією на основі однієї зі сполук лужноземельного металу. Для цього у пласт послідовно нагнітають дві однакові порції 5 – 10 % розчину фосфорної кислоти, між якими у стехіометричному співвідношенні подають суспензію, яка під час взаємодії з фосфорною кислотою утворює нерозчинні фосфатні сполуки [110]. Після блокування у свердловину нагнітають ГKR, що містить 20 – 60 % фосфорної кислоти, 2 – 10 % соляної, або азотної, або фтористоводневої кислоти, 0,05 – 0,5 % інгібітору корозії, 0,1 – 0,5 % неіоногенної поверхнево-активної речовини (НПАР) та воду. Використання даної селективної технології ГКД забезпечує блокування обводнених прошарків та збільшення проникності низькопроникних нафтонасичених пластів.

Цікавим є використання фосфорної кислоти та солей фосфорної кислоти для комплексної дії у газовій свердловині, завдяки чому забезпечується одночасне видалення сольових відкладень, дія на пласт та інгібування поверхні від подальшого осадження солей [111].

Досвід використання фосфорної кислоти для ГКД свідчить про сповільнення швидкості розчинення карбонатних компонентів та часткове

зростання швидкості розчинення глинистих компонентів породи. Така особливість застосування ГКР на основі фосфорної та фтористоводневої кислот забезпечує зростання ефективності повторних обробок у свердловинах з високою пластовою температурою, але не забезпечує збільшення глибини кислотної дії за глинистими та силікатними компонентами породи, оскільки основним розчинним агентом залишається сильна фтористоводнева кислота.

Для підвищення продуктивності свердловин на родовищах ПАТ "Укрнафта" широко застосовуються кислотні розчини різного складу, частка з котрих припадає на фторвмісні кислотні системи. Серед найбільш поширених фторвмісних кислотних систем є стандартні глинокислотні розчини (суміш соляної та фтористоводневої кислот), глинокислотні розчини на основі ортофосфорної кислоти (суміш ортофосфорної та фтористоводневої кислот), глинокислотні розчини на основі біфторид-фторид амонію (суміш соляної або ортофосфорної кислоти та БФФА).

Технології звичайного ГКД застосовували на родовищах усіх шести нафтогазовидобувних управлінь ПАТ "Укрнафта" на ранній та середній стадіях розробки родовищ. В НГВУ "Охтирканафтогаз" застосування стандартних ГКР здійснюється і зараз. Найбільш широко стандартні глинокислотні розчини на основі  $HCl$  та  $HF$  використовували в НГВУ "Долинанафтогаз". Порівняння ефективності глинокислотного діяння по покладах у часі (зокрема 1968 рік та період з 1983 р. до 1994 р.) свідчить про зростання як успішності використання методів кислотного діяння, так і додатково видобутої нафти (табл. 1.1).

Збільшення ефективності застосування глинокислотних методів було досягнуто завдяки розширенню як спектру хімреагентів, які застосовуються під час інтенсифікації припливу нафти до свердловин, так і використанню більшого об'єму кислотного розчину під час діяння, ніж це відбувалось у 70-х роках. Усі ці чинники дозволили збільшити додатковий видобуток нафти на одну свердловино-операцію зі 180 т до 538 т по еоценовому покладу.

Таблиця 1.1 – Результати проведення глинокислотної дії по покладах в НГВУ "Долинанафтогаз" у 1968 та 1983 – 1994 рр.

Поклад	Кількість обробок, шт.	Успішність, %	Додатковий видобуток нафти, т	
			в загальному	на 1 св.-оп.
1968 р.				
менілітовий	12	25	220	18,33
еоценовий	21	76	3800	180,95
1983 – 1994 рр.				
менілітовий	28	71,4	11226,3	400,9
еоценовий	219	79,8	117996,0	538,8

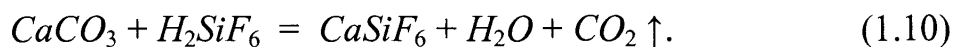
Але з часом ефективність застосування стандартних глинокислотних розчинів почала зменшуватись, а збільшення об'єму кислотного розчину під час проведення свердловинно-операцій не давало необхідного ефекту. Аналіз результатів впровадження кислотних систем на родовищах ПАТ "Укрнафта" за період з 1999 р. до 2009 р. показав, що навіть при зміні складу чи об'єму ГКР не забезпечується збільшення ефективності за кожен наступний календарний рік. Так, для НГВУ "Долинанафтогаз" (більш прогресивне НГВУ щодо впровадження нових технологій) коефіцієнт кореляції (річної зміни) становить 0,99 та середнє значення коефіцієнта зміни ефективності кислотного діяння – 0,96, а для НГВУ "Надвірнанафтогаз" (більш консервативне) ці показники становлять 0,93 та 0,68 відповідно [112].

Аналіз результатів проведених досліджень та досвіду застосування повторних методів глинокислотного діяння в одній і тій же свердловині за однією і тією ж технологією свідчить про актуальність пошуку ефективного сповільнено діючого еквівалента фтористоводневої кислоти та вдосконалення існуючих технологій глинокислотного діяння на продуктивний пласт.

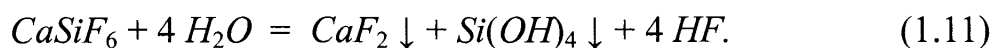
## 1.2 Досвід використання глинокислотних розчинів на основі кремнійфтористоводневої кислоти для діяння на теригенні породи

Сповільнено діючим аналогом  $HF$  є кремнійфтористоводнева кислота, що відноситься до сильних кислот. Найбільший вклад у вивчення механізму дії кремнійфтористоводневої кислоти та розроблення технологій ГКД на її основі внесли Вілісов В.І., Уголев В.С. [113 – 120], Шалінов В.П. [121 – 123], Южанінов П.М. [124 – 127]. Її кислотні властивості проявляються сильніше, ніж у сірчаної кислоти – ступінь дисоціації кислоти в 0,1 н розчині становить близько 75 % [113]. Більшість солей, що утворюються, є добре розчинними у воді. Погано або зовсім не розчинними є солі натрію, калію [124].

Взаємодія кислоти з карбонатами призводить до утворення гексафторсилікатів ( $CaSiF_6$ ):



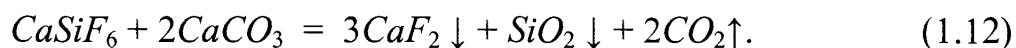
Утворений у ході реакції гексафторсилікат кальцію є добре розчинним у воді (до 23 °С), але при температурах, більших за 25 °С, він піддається гідролізу з утворенням важкорозчинних у воді продуктів [125]:



Було встановлено, що за температури 20 °С гідролізу піддається тільки 1,5 % від кількості  $CaSiF_6$ . З підвищенням температури зростає і ступінь гідролізу  $CaSiF_6$ . За температури 70 °С 10 % розчин  $CaSiF_6$  гідролізується вже на 95 % впродовж першої години [121]. Тому перед ГКД на основі кремнійфтористоводневої кислоти рекомендується нагнітання буферу соляної кислоти для вилучення карбонатних компонентів. З цією метою використовують також кристалогідрат хлориду алюмінію при концентрації 0,04 – 0,35 % [128].

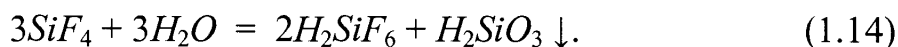
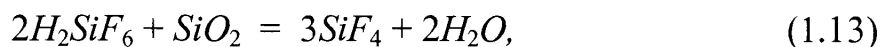
Уведення  $HCl$  до розчину  $H_2SiF_6$  істотно змінює характер розчинення карбонатів. Зі збільшенням вмісту  $HCl$  максимум розчинності зміщується в сторону менших значень концентрації. Це пов'язано з утворенням у присутності кислоти великої кількості  $HF$  і  $SiF_4$ , які утворюють нерозчинну сіль

фториду кальцію. Утворення цієї солі і призводить до зниження швидкості розчинення. Збільшення температури в інтервалі від 20 до 60 °С призводить до прискорення швидкості розчинення карбонатів. При подальшому збільшенні температури до 80 °С зростання швидкості розчинення незначне [126], що пов'язано з проходженням другої стадії реакції кислоти з карбонатами:



Дослідження, які здійснено на карбонатних пісковиках Прикарпаття, показали [1], що нагнітання кремнійфтористоводневої кислоти дозволяє отримувати неоднозначні результати – і збільшення, і зменшення проникності пісковиків. Для водонасичених взірців у більшості випадків спостерігається зниження проникності пісковиків. І тільки у разі використання гасонасичених взірців відбувається збільшення їх проникності на 20 – 30 % при використанні 10 – 25 порових об'ємів розчину. Причиною цього є проходження двох взаємно протилежних процесів. Перший процес – розчинення карбонатного цементу розчином  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ , що призводить до збільшення проникності пісковиків. Другий процес – це гідроліз утвореного кремнійфториду кальцію. Як результат цього в порових каналах утворюються нерозчинні у воді фторид кальцію та оксид кремнію.

Взаємодія кремнійфтористоводневої кислоти з силікатними породами відбувається за наступною схемою:



40 – 45 % розчин  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  взаємодіє з алевролітом з такою ж швидкістю, як і ГКР, що містить 10 %  $\text{HCl}$  і 10 %  $\text{HF}$  [124]. Аргіліт ефективно розчиняється як самою кислотою, так і кислотними сумішами на її основі, при цьому збільшення концентрації  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  та додавання сильної кислоти дозволяє покращити розчинність аргіліту.

Кремнійфтористоводневу кислоту можна застосовувати для дії на вибійні відкладення, привибійну та віддалену зони пласта у нафтових і нагнітальних свердловинах з теригенним колектором, для видалення глинистої



та цементної кірки, відкладень продуктів корозії. Технологія ГКД на продуктивні пласти з використанням кремнійфтористоводневої кислоти є подібною до технологій стандартної ГКД, але має і деякі свої особливості. Наприклад, її особливістю є можливість самостійного використання для кислотного діяння на пласт. У цьому разі для ГКД використовують 20 % розчин  $H_2SiF_6$ . Час витримування кислоти в пласті рекомендується в межах однієї години [113, 128] або двох-трьох годин [129]. При використанні висококонцентрованих розчинів кислоти технологія ГКД є подібною до стандартних технологій ГКД. У суміші з 5 – 20 %  $HCl$   $H_2SiF_6$  використовується за концентрації 5 – 45 % [130].

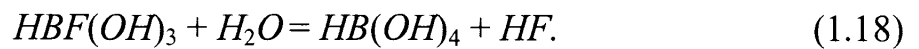
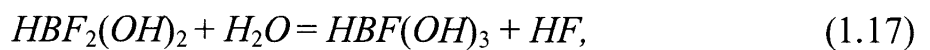
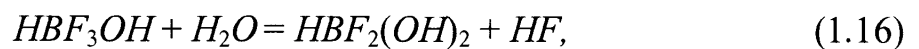
Для зменшення можливості утворення нерозчинних кремнійфторидів кальцію (КФК) та магнію при ГКД на продуктивні пласти до розчину кремнійфтористоводневої кислоти додатково вводять хлорид алюмінію за концентрації від 0,04 до 0,4 % [131]. Присутність хлориду алюмінію у розчині не зменшує швидкості розчинення карбонатної породи, а, навіть, здатна збільшувати її в 1,5 – 2 рази за високих значень концентрації  $H_2SiF_6$ . Для покращення взаємодії КФК з породою в ускладнених умовах ГКД на нафтонасичені пласти здійснюють за допомогою повільно згораючого порошу, що дозволяє збільшити швидкість розчинення порід у 13 разів [132].

Застосування кремнійфтористоводневої кислоти для ГКД на карбонатні пласти та карбонатні пісковики є можливим, але вже проблематичним, тільки при пластових температурах до 70 °С. За температури 70 °С і вище та довготривалого перемішування спостерігається протікання другої стадії реакції кислоти з карбонатами з утворенням нерозчинних солей, що здатні блокувати поровий простір пласта. Аналіз отриманих іншими вченими результатів дослідження різних властивостей кремнійфтористоводневої кислоти та впровадження технологій на основі цієї кислоти на різних родовищах дозволяють рекомендувати її для ГКД на пласти, що містять значну кількість глинистих компонентів та невелику кількість карбонатних компонентів. Такі умови не характерні для більшості нафтових і газових родовищ України.

Використання кремнійфтористоводневої кислоти є небажаним у свердловинах, пластова вода яких містить багато іонів натрію та калію, а також у колекторах, які містять глини на основі калієво-натрієвих шпатів або є висококарбонатними породами. Оскільки такі умови на родовищах України зустрічаються рідко, то її використання для ГКД не рекомендується через високу ймовірність отримання негативних результатів.

1.3 Досвід використання глинокислотних розчинів на основі борофтористоводневої кислоти для діяння на теригенні породи-колектори

Борофтористоводнева кислота відноситься до сильних кислот. Її кислотні властивості проявляються на рівні сили соляної кислоти. На відміну від кремнійфтористоводневої кислоти, яка веде себе як самостійна кислота,  $\text{HBF}_4$  є джерелом утворення фтористоводневої кислоти в результаті її гідролізу:

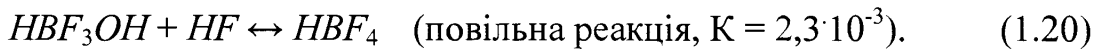
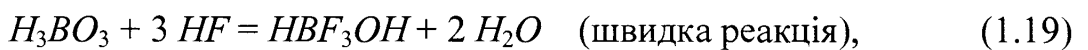


Оскільки сила кожної наступної кислоти, що утворюється в результаті гідролізу, є меншою від попередньої, то процес гідролізу відбувається повністю до утворення борної кислоти. Так, сила оксіборофтористоводневої кислоти ( $\text{HBF}_3\text{OH}$ ) є вже меншою за силу соляної кислоти і знаходиться на рівні сили трихлороцтової кислоти. Тому розчинна здатність цієї кислоти відносно породи пов'язана не з самою  $\text{HBF}_4$ , а з фтористоводневою кислотою, що утворюється в результаті її гідролізу.

На кінетику реакції гідролізу  $\text{HBF}_4$  впливають наступні чинники: концентрація іонів борофторидів, середня кислотність з каталітичним ефектом (тобто, реакція пропорційна концентрації іонів водню) та температура через її вплив на енергію активації. Швидкість реакції гідролізу кислоти збільшується в триста разів під час підігрівання суміші від температури 25 до 65 °С, і в 12000

разів при підігріванні від 25 до 105 °С. Рівновага цієї реакції встановлюється при кімнатній температурі за 40 хвилин у приготованому 1М розчині  $HBF_4$ . Під час цього близько 6% (молярно)  $HBF_4$  перетворюється в оксіборофтористоводневу кислоту в тому ж розчині. Це означає, що в будь-який вибраний проміжок часу і в будь-якому місці розчину міститься від 0,1 до 0,2% (за масою) вільної фтористоводневої кислоти за температури від кімнатної до 100 °С [36].

Для діяння на пласт можна застосовувати як концентрований розчин борофтористоводневої кислоти, так і суміш, що приготують шляхом змішування борної кислоти або бури з фтористоводневою кислотою або біфторидом амонію в комплексі з  $HCl$ . При використанні суміші кислота утворюється в результаті взаємодії борної та фтористоводневої кислот:



Встановлено, що 5% розчин  $HBF_4$  при температурі 25 °С розчиняє крейду зі швидкістю 0,49 г/м<sup>2</sup>·с. При цьому зі зростанням часу витримування від 1 до 10 хв швидкість розчинення зменшується до 0,19 г/м<sup>2</sup>·с, хоча кількість карбонатів, що розчиняється, зростає від 1,21% до 5,61% [1]. Збільшення температури до 75 °С призводить до зростання швидкості розчинення. Порівняння розчинності різних ГКР свідчить про те, що розчинна здатність готової кислоти є більшою, ніж кислоти, що отримана змішуванням борної та фтористоводневої кислоти. Це пов'язано з тим, що при змішуванні кислот утворення  $HBF_4$  не йде до кінця.

Реакція розчинення глинистих компонентів  $HBF_4$  є реакцією першого порядку, як і у разі  $HF$ . Швидкість нейтралізації борофтористоводневої кислоти на предметному склі (кварц) при температурі 65,5 °С становить 1/10 швидкості нейтралізації  $HF$  тієї ж концентрації. Вивчення розчинної здатності  $HBF_4$  на бентоніті з покладу "вайомінг" показало, що при надлишку глинопорошку кислота нейтралізується за 30 хв за температури 65,5 °С.

Перевагою борофтористоводневої кислоти над іншими є її здатність забезпечувати стабілізацію глинистої пелітової частини покладу, яка є не зв'язаною з породою і вільно рухається поровими каналами, що за певних умов може призводити до зниження проникності. Така властивість кислоти пов'язана з реакцією борат-іонів та фторборат-іонів з глинами. По-перше,  $HBF_4$  здатна значно зменшувати об'єм глин, що вже набрякли у воді. Так, для бентоніту з покладу "вайомінг" спостерігається зменшення об'єму активованої глини на 93 %. По-друге, кислота здатна прикріпляти до поверхні породи мігруючу глину та інший малодисперсний матеріал завдяки очищенню поверхні породи, утворенню так званого боросилікатного клею або рідкого скла та скріпленню ним пелітових частинок до породи. З цією метою водний розчин кислоти нагнітають у пласт і залишають її під тиском на певний час [33].

Ще однією перевагою  $HBF_4$  над фтористоводневою кислотою може бути її використання у продуктивних пластах, що містять значну кількість алюмінію в глинистих компонентах та особливо в комплексі алюміній та калій (іллітові глини). У разі іллітових порід нагнітання фтористоводневої кислоти призводить до утворення кремнійфториду калію, який, як відомо, є нерозчинним і, відповідно, блокує порові канали пласта та зменшує проникність теригенних порід. При застосуванні борофтористоводневої кислоти в таких пластах утворюється фторид калію або борофторид калію, які є водорозчинними сполуками і тому не ускладнюють процес ГКД на вказану теригенну породу.

Технологію кислотного діяння на продуктивні пласти з використанням  $HBF_4$  рекомендується здійснювати як за технологіями стандартної ГКД, так і шляхом самостійного запомповування ГКР на основі  $HBF_4$  (у цьому разі її необхідно відділяти від іншої рідини буферною рідиною – солянокислотним розчином (СКР), розчином оцтової кислоти, сумішшю ароматичних вуглеводнів з соляною кислотою, розчинниками на основі похідних диоксану, розчином хлориду амонію [133]). Проте, в літературі даних про практичне використання борофтористоводневої кислоти в свердловинах вуглеводневих родовищ нами не знайдено.

Пошук інформації щодо механізму взаємодії борофтористоводневої кислоти з компонентами гірської породи свідчить про її відсутність. Тому необхідно здійснити експериментальні дослідження щодо вивчення можливості застосування борофтористоводневої кислоти для дії на поровий простір теригенних порід. На основі отриманих результатів досліджень необхідно розробити ефективні склади глинокислотних розчинів та технології глинокислотного діяння з використанням борофтористоводневої кислоти для різних умов нафтових і газових родовищ України.

### Висновки до першого розділу

1. Використання відомих методів глинокислотного діяння на ранній стадії розробки родовищ забезпечує значне зростання продуктивності видобувних свердловин завдяки очищенню привибійної зони пласта від привнесених забруднень та збільшенню його проникності. Проте, повторне застосування методів глинокислотної дії за стандартними технологіями (солянокислотні розчини, суміш соляної та фтористоводневої кислот) характеризується меншою технологічною ефективністю. Відповідно до ускладнених геолого-промислових умов на родовищах нафти і газу запропоновано ряд вдосконалених методів глинокислотного діяння (суміш соляної кислоти і амонійних солей фтористоводневої кислоти, суміш фосфорної і фтористоводневої кислот, кремнійфтористоводнева кислота), які дозволяють частково покращити ефективність стандартних методів глинокислотного діяння.

2. Дослідження механізму взаємодії фтористоводневої кислоти з компонентами породи свідчать, що вона є сильною кислотою і забезпечує високі показники розчинення глинистих і силікатних компонентів породи. Це робить її не замінимою при освоєнні свердловин після буріння, для розчинення привнесених глинистих забруднень, для дії на поровий простір продуктивного пласта з пластовою температурою до 80 °С. Проте, інтенсивний характер розчинення компонентів породи HF обмежує значення максимальної

концентрації кислоти в ГКР (не більше 5 %) та глибину дії на пласт за високих температур, спричиняє значне зростання кількості пелітових частинок. Використання сповільнено діючих ГКР (кислотні суміші різного складу) тільки частково мінімізує негативний вплив застосування суміші відомих сильних кислот ( $HCl$  і  $HF$ ), що вимагає постійного вдосконалення технологій ГКД.

3. Аналіз отриманих результатів дослідження різних властивостей кремнійфтористоводневої кислоти та впровадження технологій ГКД на основі цієї кислоти на різних родовищах Поволжя та Західного Сибіру дозволяє рекомендувати її для глинокислотного діяння на пласти, що містять значну кількість глинистих компонентів та невелику кількість карбонатних компонентів. Такі умови не характерні для більшості нафтових і газових родовищ України, що обмежує можливість її використання для інтенсифікації видобутку нафти і газу.

4. У зв'язку з обмеженнями щодо застосування глинокислотних розчинів на основі фтористоводневої і кремнійфтористоводневої кислот постає питання вдосконалення глинокислотного діяння з використанням сповільнено діючих кислот у відношенні до глинистих компонентів породи в умовах повторення операцій, зростання пластової температури та вмісту глини у породі пласта. Як сповільнено діючу кислоту рекомендується використати борофтористоводневу кислоту. Відомі з літератури переваги борофтористоводневої кислоти дозволяють теоретично покращити технологічні характеристики глинокислотних розчинів на її основі, проте відомості про механізм взаємодії кислоти з основними компонентами породи або обмежені, або взагалі відсутні.

5. З метою вивчення можливості застосування борофтористоводневої кислоти для дії на поровий простір теригенних порід необхідно здійснити експериментальні дослідження щодо вивчення механізму взаємодії даної кислоти з основними компонентами породи продуктивного пласта. Для цього необхідно дослідити розчинну здатність та швидкість диспергування глинистих утворень глинокислотними розчинами на основі борофтористоводневої

кислоти, а також розчинну здатність карбонатних порід, корозійну активність та вплив на проникність порід-колекторів.

6. Розуміння механізму взаємодії  $HBF_4$  з основними компонентами породи пласта дозволить розробити ефективні технології ГКД з використанням борофтористоводневої кислоти для різних умов нафтових і газових родовищ України. Проведення промислових випробувань та впровадження розроблених технологій ГКД на нафтових і газових родовищах у комплексі з гідродинамічними дослідженнями до і після обробки повинно підтвердити правильність зроблених висновків та технологічну і економічну ефективність розроблених методів ГКД.

Зроблений у цьому розділі аналіз сучасного стану проблеми використання різних складів та технологій глинокислотного діяння на теригенний пласт дав підстави для розроблення нових технологій кислотного впливу на основі борофтористоводневої кислоти. Мету і завдання досліджень у цьому напрямку повною мірою сформульовано у вступі.

## РОЗДІЛ 2

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ОСНОВНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ БОРОФТОРИСТОВОДНЕВОЇ КИСЛОТИ ТА СУМІШЕЙ НА ЇЇ ОСНОВІ

Для визначення можливості використання борофтористоводневої кислоти у складі глинокислотних розчинів для дії на пласти основних нафтових і газових родовищ України проведено експериментальні дослідження основних властивостей даної кислоти та сумішей на її основі, таких як розчинність глинистих матеріалів (взаємодія з природними та привнесеними глинистими компонентами), швидкість руйнування глинистих нашарувань (диспергування привнесених глинистих забруднень та створення завдяки цьому доступу до порових колекторів), розчинність карбонатних матеріалів (взаємодія з природними карбонатами), корозійна активність нових глинокислотних розчинів (взаємодія з металом підземного обладнання свердловини), особливості фільтрації нових глинокислотних розчинів через взірці гірських порід (взаємодія з породою порових колекторів основних родовищ України). Отримані результати експериментальних досліджень повинні стати основою для розроблення нових технологій глинокислотної дії на теригенні продуктивні пласти.

#### 2.1 Дослідження розчинності глинистих матеріалів кислотними розчинами на основі борофтористоводневої кислоти

##### 2.1.1 Методика дослідження

Дослідження розчинної здатності борофтористоводневої кислоти та її сумішей на глинистому матеріалі здійснювали за наступною методикою [134]. Як глинистий матеріал використовували бентонітовий глинистий порошок, отриманий з городищенського та дашуківського кар'єрів. Городищенський глинопорошок у своєму складі містив 66,7 % оксиду кремнію ( $SiO_2$ ), 12,4 %



оксиду алюмінію ( $Al_2O_3$ ), 5,6 % оксиду заліза ( $Fe_2O_3$ ), 1,4 % оксиду кальцію ( $CaO$ ) та 1,2 % оксиду магнію ( $MgO$ ). Дашуківський глино порошок у своєму складі містив 51,0 %  $SiO_2$ , 16,8 %  $Al_2O_3$ , 2,0 %  $Fe_2O_3$ , 2,7 %  $CaO$ , 4,3 %  $MgO$  та 0,8 % оксидів натрію та калію (в даний час, переважно, він використовується для приготування бурових розчинів і може бути основним забруднюючим компонентом у привибійній зоні пласта, тому основну кількість досліджень проведено саме з ним). Глинистий порошок висушували при температурі 100 °С та зважували відповідну пробу.

Співвідношення об'єму кислоти до наважки глино порошку вибирали таким чином, щоби змоделювати протилежні умови, які виникають у пласті при нагнітанні кислотних розчинів – умови надлишку породи та умови надлишку кислоти. Умови надлишку породи над об'ємом кислоти виникають на фронті руху активної кислоти в поровому колекторі. Для створення такого співвідношення кількість породи становила 5,5 г на 10 см<sup>3</sup> глинокислотного розчину. Умови надлишку кислоти над породою спостерігаються у привибійній зоні поблизу стовбуру свердловини. Для створення такого співвідношення кількість породи становила 2 г на 50 см<sup>3</sup> глинокислотного розчину. Оскільки зовнішня поверхня городищенського глино порошку, визначена методом седиментаційного аналізу, становить 0,08 м<sup>2</sup>/г, то співвідношення об'єму кислоти до зовнішньої поверхні породи, відповідно, становить  $(20 - 310) \cdot 10^{-4}$  см<sup>3</sup>/см<sup>2</sup>. Така величина відповідає відношенню об'єму кислотного розчину до поверхні циліндричного каналу радіусом 40 – 620 мікрон. Дослідження проводили при температурі 20, 40, 70 та 80 °С та тиску 0,1, 5, 10 та 15 МПа. Така методика проведення досліджень забезпечила створення умов протікання реакції розчинення, наближених до пластових.

Досліджуваний кислотний розчин прогрівали до потрібної температури. При необхідності створювали надлишковий тиск за допомогою використання спеціального пристрою, будову якого наведено в роботі [74]. Після цього кислотний розчин змішували з глинистим порошком і витримували суміш впродовж заданого часу. При дослідженнях час витримання залежно від мети

становив або 15 хв, або дві, або шість, або дванадцять годин. По завершенню цього часу відділяли окремо нерозчинений залишок та фільтрат кислотного розчину для подальшого визначення компонентного складу.

За зміною маси відфільтрованого нерозчиненого залишку та маси фільтру визначали відсоток розчинності глинопорошку кислотним розчином заданого складу за наступною формулою:

$$\Delta m = \frac{(m_{\phi} + m_{\text{бент}}) - (m_{\phi} + m_{\text{нероз.зал.}})}{m_{\text{бент}}} \cdot 100\%, \quad (2.1)$$

де  $\Delta m$  – маса розчиненого бентоніту, г;

$m_{\text{бент}}$  – маса взятого для дослідження порошку, г;

$m_{\phi}$  – маса фільтру, г;

$m_{\text{нерозч.зал.}}$  – маса порошку, який не розчинився під час реакції.

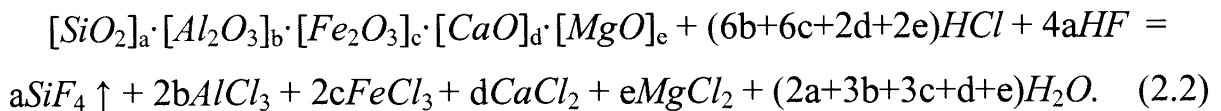
Аналіз хімічного складу глинопорошку та нерозчиненого залишку проводили згідно зі стандартною методикою аналізу силікатних порід [135, 136]. Для цього наважку взірця сплавляли в платиновому тиглі з карбонатом натрію для переведення силікатів у розчинний стан. Виділення оксиду кремнію з розплаву проводили прискореним методом з використанням желатину. Решту оксидів визначали в фільтраті розчину після виділення оксиду кремнію. Оксиди заліза та алюмінію виділяли з розчину осадженням аміаком у вигляді гідратів оксидів, які потім прогрівали до оксидів. Залізо визначали окремо шляхом титрування трилоном Б з індикатором сульфосаліциловою кислотою. Вміст оксиду алюмінію вираховували як різницю між загальною кількістю тривалентних оксидів та оксидом заліза. Оксиди кальцію та магнію визначали у фільтраті після осадження оксидів тривалентних металів трилоном Б з індикатором мурексидом і хромогеном чорним. Для виключення грубих помилок при визначенні хімічного складу даним методом проводили 5 – 7 паралельних аналізів.

Визначення загальної кислотності початкового фільтрату кислотного розчину здійснювали за методикою [137], що передбачає визначення вільної кислоти в присутності солей алюмінію та заліза. Для цього з фільтрату розчину

відбирали еквівалентну частину в мірну колбу на 250 см<sup>3</sup>, що використовується для визначення кількості розчинених оксидів ( $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ), додавали 100 см<sup>3</sup> насиченого розчину  $KF \cdot 2H_2O$ , які зв'язують солі в нерозчинні комплекси. Відфільтрований розчин титрували 0,5 N розчином  $NaOH$  з індикатором фенолфталеїном.

### 2.1.2 Дослідження розчинності бентонітового глинопорошку в стандартному глинокислотному розчині при надлишковому тиску

Взаємодія фтористоводневої кислоти з силікатними компонентами згідно з формулою 2.2 або взаємодія глинопорошку з сумішшю соляної та фтористоводневої кислот відбувається з утворенням газоподібного фториду кремнію:



Відповідно, утворення газоподібного продукту робить таку реакцію залежною від тиску, при якому вона відбувається (може змінюватись або швидкість розчинення породи, або кількість розчинених оксидів металів тощо).

Дослідження розчинності бентоніту з городищенського кар'єру (в подальшому – городищенський глинопорошок) в ГКР на основі 10 %  $HCl$  та 1%  $HF$  проводили в спеціальному автоклаві при температурі 40 та 80 °C та тиску 0,1, 5, 10 та 15 МПа. Вибір городищенського глинопорошку для досліджень пов'язаний з можливістю порівняння отриманих результатів з результатами дослідження розчинності бентоніту в глинокислотному розчині при атмосферному тиску [39]. Дослідження показали, що проведення процесу розчинення глинопорошку в розчині на основі 10 %  $HCl$  та 1 %  $HF$  при надлишковому тиску забезпечує не тільки зміну механізму винесення оксидів металу за певних умов, але і часткове зниження швидкості розчинення глинистих компонентів та зростання питомої витрати кислоти на протікання вторинних реакцій (табл. А.1).

Встановлено, що в умовах надлишку кислоти при збільшенні тиску з 0,1 до 15 МПа механізм винесення оксидів металів з глинопорошку зберігається і відбувається за формулою (1.5). При цьому кількість винесеного оксиду кремнію завжди переважає сумарну кількість інших оксидів:

$$[SiO_2] > ([Al_2O_3] + [Fe_2O_3] + [CaO] + [MgO]). \quad (2.3)$$

Отриманий порядок винесення оксидів за абсолютними величинами при надлишку кислоти відповідає природному їх розподілу в породі.

При надлишку породи при збільшенні тиску з 0,1 до 15 МПа механізм винесення оксидів металів з глинопорошку змінюється завдяки початку розчинення оксиду кремнію. В цілому ряд оксидів металу, що виноситься з глинопорошку, за зниженням їх кількості можна відобразити наступним чином:

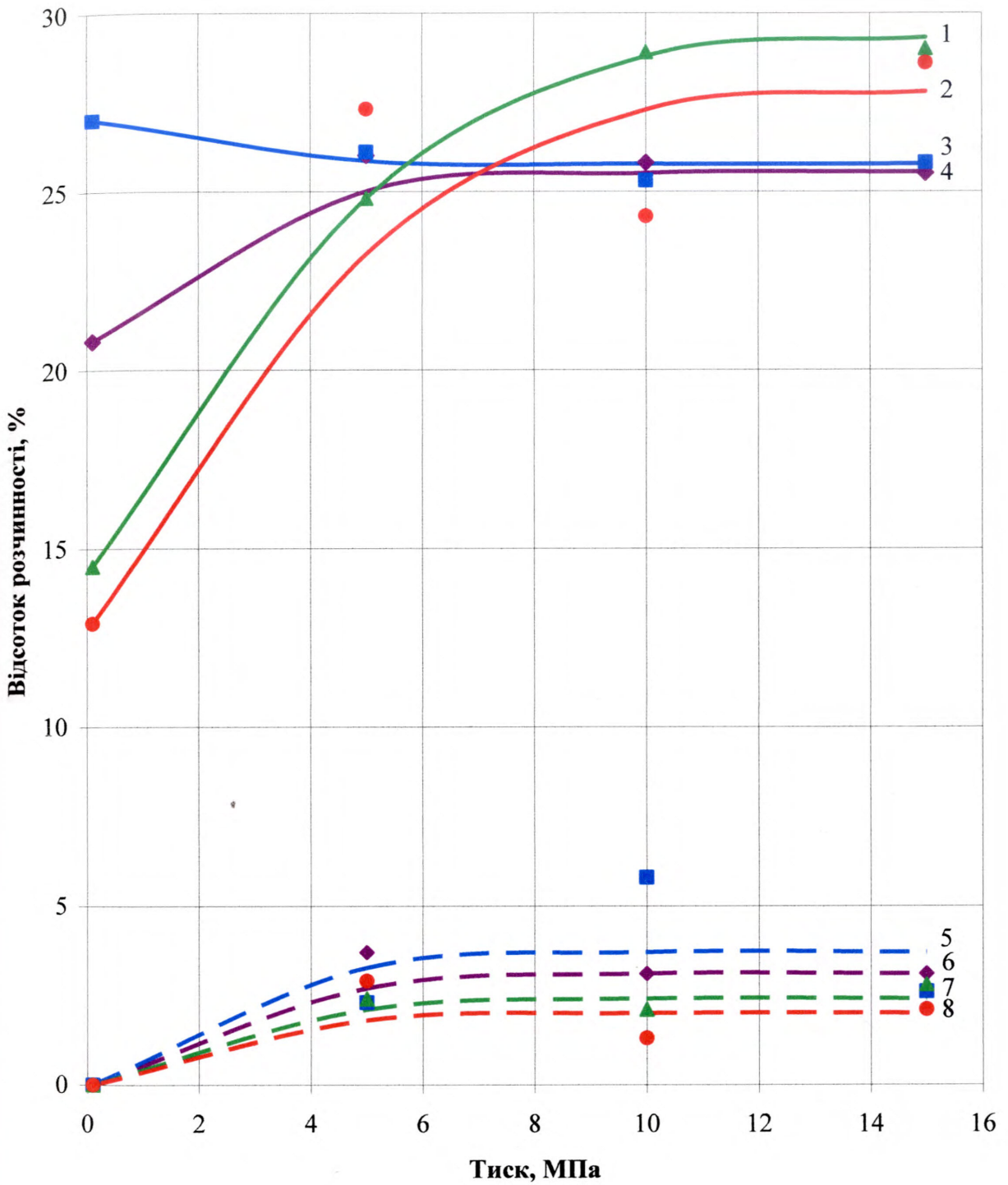
$$Al_2O_3 > Fe_2O_3 > SiO_2 > CaO > MgO. \quad (2.4)$$

При надлишку породи природний характер винесення оксидів порушується – в першу чергу розчиняються оксиди металів, що мають більшу швидкість розчинення ( $CaO$ ,  $MgO$ ) або до яких є більший доступ (міжшарові катіони та ізоморфні добавки –  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ). В цих умовах спостерігається найбільший вплив тиску на розчинення оксиду кремнію. При атмосферному тиску він практично не розчиняється глинокислотним розчином. Проте, вже створення невеликого тиску (5 МПа) призводить до часткового розчинення оксиду кремнію в межах 2 – 3 % від загальної його кількості. Подальше зростання тиску до 15 МПа до зростання розчинення оксиду кремнію не призводить. Такі результати свідчать про те, що зростання тиску посилює рух кислоти до структуроутворюючих катіонів кремнію, забезпечуючи при цьому їх часткове розчинення. Через невисоку швидкість розчинення таких оксидів їх частка в загальній кількості розчинених оксидів залишається незначною.

Таким чином, отримані результати дозволяють зробити висновок про те, що зі зростанням тиску взаємодії глинопорошку з глинокислотним розчином за всіх інших рівних умов зростає витрата фтористоводневої кислоти на розчинення оксиду кремнію (оскільки тільки вона здатна розчинити вказаний оксид). Найбільший вплив тиску на механізм розчинення глинопорошку

спостерігається за недостатньої кількості глинокислотного розчину, в умовах, коли величина розчинення оксидів, в першу чергу, визначається швидкістю їх розчинення та доступністю контакту оксиду з кислотою.

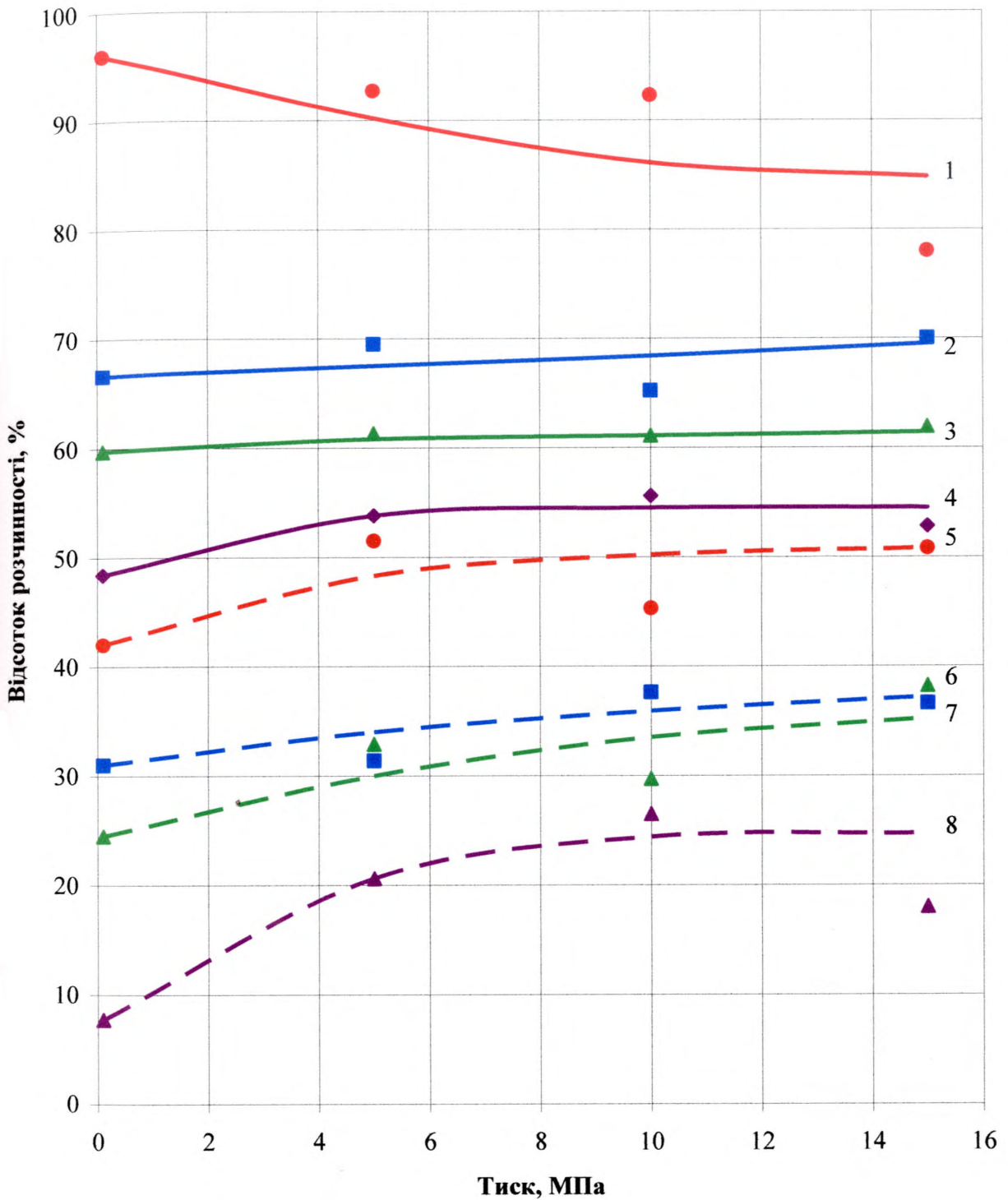
Більшою мірою впливає тиск на характер розчинення конкретних оксидів металу, що входять до складу глинопорошку (рис. 2.1 – 2.5). При надлишку породи за 15 хв витримування, тобто в умовах, що виникають на фронті руху активної кислоти в пласті, при температурі 80 °С та атмосферному тиску найбільші показники розчинення притаманні оксиду кальцію (64 % від вмісту в породі), оксиду магнію (60 %) та оксиду заліза (62 %). Оксид алюмінію при цьому виноситься на 30 %, а оксид кремнію взагалі не розчиняється. Збільшення тиску з 0,1 до 15 МПа спричиняє часткове, на 5 – 10 %, зниження винесення оксидів кальцію, магнію, заліза та зростання винесення оксиду кремнію – на 2 – 3 % та оксиду алюмінію – на 15 % від їх вмісту в породі. Таке зростання кількості оксидів  $Al_2O_3$  та  $SiO_2$ , що спостерігається зі зростанням тиску, пов'язано з покращенням умов проникнення обох кислот (але в першу чергу фтористоводневої) до центру кременистих тетраєдрів, де, переважно, розміщені іони кремнію та алюмінію. Зниження температури взаємодії з 80 до 40 °С також спричиняє зниження кількості всіх винесених оксидів на 5 – 10 %. Збільшення тривалості розчинення глинопорошку до 6 – 12 год дозволяє покращити процес винесення досліджених оксидів. Проте, при розчиненні окремих оксидів породи спостерігаються відхилення від загальної тенденції. Особливо це характерно для оксиду кремнію (рис. 2.1). При надлишку породи при температурі 40 °С процес розчинення оксиду кремнію з часом витримування зростає, а при тисках, що вищі за 5 МПа – стабілізуються на певному рівні. Проте, збільшення 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. При надлишку породи процес розчинення оксиду алюмінію при збільшенні тиску має тенденцію до зростання (рис. 2.2), а збільшення температури та часу витримування забезпечує зростання розчинності оксиду. При надлишку породи



1, 4, 6, 7 – час витримування 15 хв;

2, 3, 5, 8 – час витримування 6 год

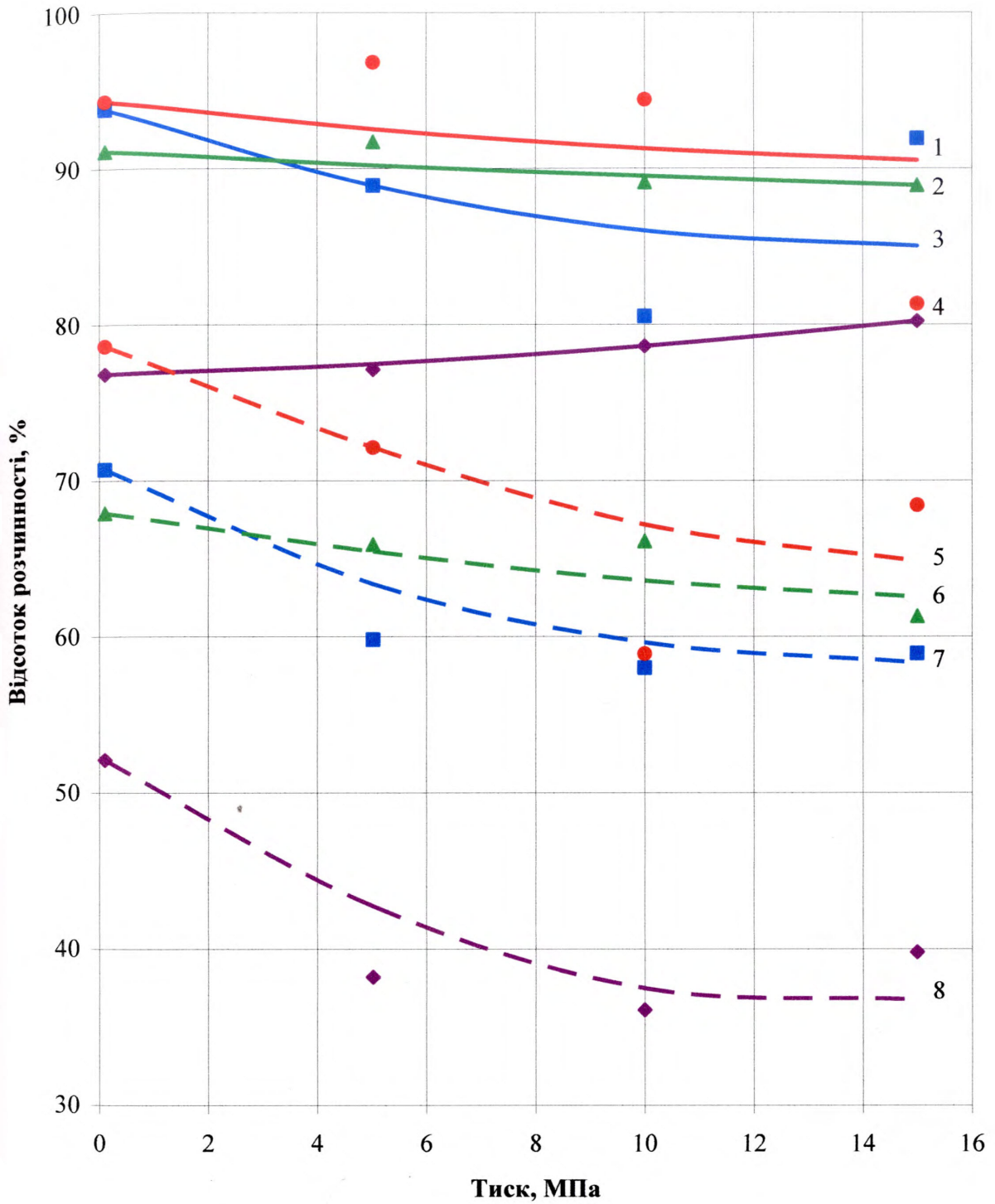
Рисунок 2.1 – Залежність розчинності оксиду кремнію з городищенського глинопорошку від тиску, температури (при 40 °С криві 3-6, при 80 °С криві 1, 2, 7, 8), надлишку кислоти (криві 1-4) або породи (криві 5-8) та часу витримування



3, 4, 7, 8 – час витримування 15 хв;

1, 2, 5, 6 – час витримування 6 год

Рисунок 2.2 – Залежність розчинності оксиду алюмінію з городищенського глинопорошку від тиску, температури (при 40 °С – криві 2, 4, 6, 8; при 80 °С – криві 1, 3, 5, 7), надлишку кислоти (криві 1 – 4) або породи (криві 5 – 8) та часу витримування

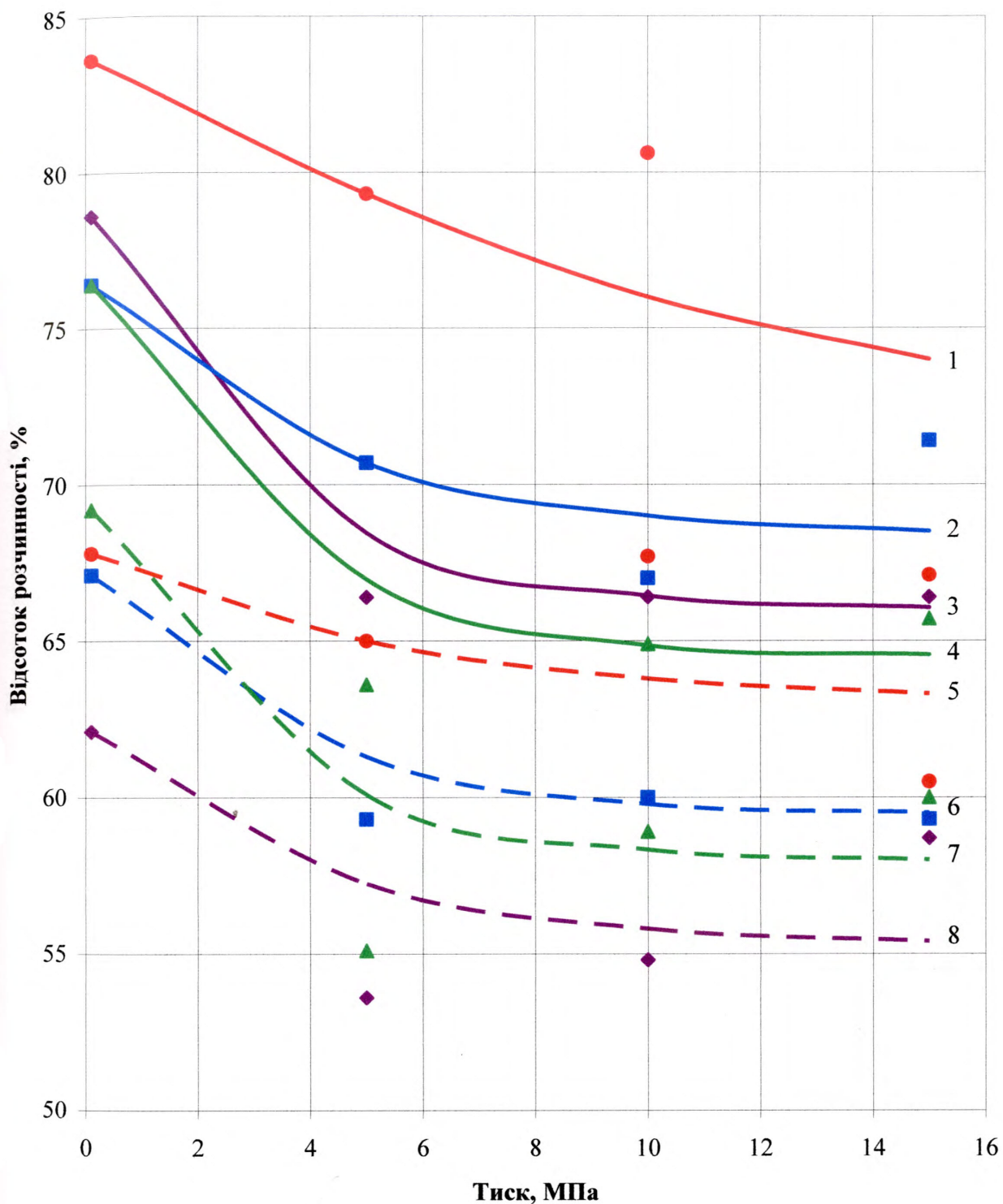


2, 4, 6, 8 – час витримування 15 хв;

1, 3, 5, 7 – час витримування 6 год

Рисунок 2.3 – Залежність розчинності оксиду заліза з городищенського глинопорошку від тиску, температури (при 40 °С – криві 3, 4, 7, 8; при 80 °С – криві 1, 2, 5, 6), надлишку кислоти (криві 1 – 4) або породи (криві 5 – 8) та часу витримування

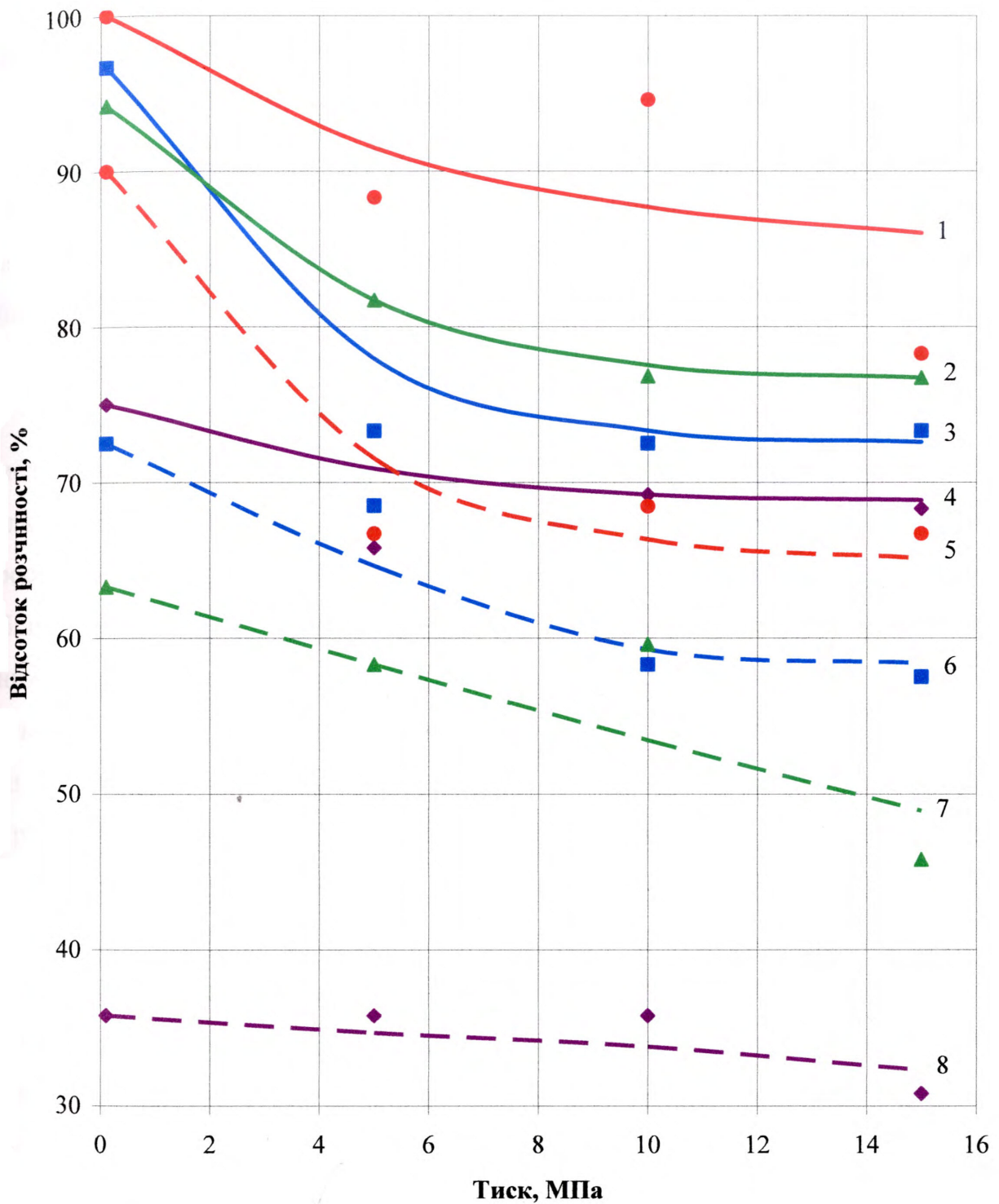




3, 4, 7, 8 – час витримування 15 хв;

1, 2, 5, 6 – час витримування 6 год

Рисунок 2.4 – Залежність розчинності оксиду кальцію з городищенського глинопорошку від тиску, температури (при 40 °С – криві 2, 3, 6, 8; при 80 °С – криві 1, 4, 5, 7), надлишку кислоти (криві 1 – 4) або породи (криві 5 – 8) та часу витримування



2, 4, 7, 8 – час витримування 15 хв;

1, 3, 5, 6 – час витримування 6 год

Рисунок 2.5 – Залежність розчинності оксиду магнію з городищенського глинопорошку від тиску, температури (при 40 °С – криві 3, 4, 6, 8; при 80 °С – криві 1, 2, 5, 7), надлишку кислоти (криві 1 – 4) або породи (криві 5 – 8) та часу витримування

розчинення оксиду заліза при збільшенні тиску має тенденцію до зниження (рис. 2.3), а збільшення температури та часу витримування забезпечує зростання розчинності оксиду. При надлишку породи розчинення оксиду кальцію при збільшенні тиску має тенденцію до зниження (рис. 2.4), а збільшення температури та часу витримування забезпечує зростання розчинності оксиду. При надлишку породи розчинення оксиду магнію при збільшенні тиску має тенденцію до зниження (рис. 2.5), а збільшення температури та часу витримування забезпечує зростання розчинності оксиду.

При надлишку кислоти (умови, що створюються за фронтом руху кислоти і характерні для більшості глинокислотного розчину) відбувається більш повне винесення досліджених оксидів. Для оксиду кремнію таке зростання становить 7 – 10 разів, а для інших оксидів – у 1,5 – 2 рази. Збільшення тиску взаємодії з 0,1 до 15 МПа спричиняє часткове на 5 – 15 % зниження винесення оксидів кальцію, магнію та алюмінію, до незначної зміни кількості оксиду заліза та до зростання винесення оксиду кремнію на 2 – 10 % від їх вмісту в породі. Тобто, зростання тиску в умовах надлишку кислоти спрацьовує як чинник зниження розчинності оксидів. Виняток тут становить тільки оксид кремнію, для якого покращення контакту з кислотою в умовах надлишкового тиску спричиняє зростання його розчинності. Іншими відхиленнями від загальних тенденцій протікання процесу розчинення є зниження розчинності оксиду кремнію при зростанні температури з 40 до 80 °С при атмосферному тиску та при зростанні часу витримування за температури 80 °С (див. рис. 2.1). При надлишку кислоти процес розчинення оксиду алюмінію при збільшенні тиску має тенденцію до зростання (див. рис. 2.2), окрім випадку значного витримування розчину з породою при температурі 80 °С. При надлишку кислоти розчинення оксиду заліза при збільшенні тиску має тенденцію до зниження (див. рис. 2.3), окрім випадку короточасного витримування розчину з породою при температурі 40 °С. При надлишку кислоти розчинення оксиду кальцію при збільшенні тиску має тенденцію до

зниження (див. рис. 2.4). При надлишку кислоти розчинення оксиду магнію при збільшенні тиску має тенденцію до зниження (див. рис. 2.5).

Таким чином, збільшення об'ємів нагнітання глинокислотного розчину на продуктивний пласт за такого механізму дії буде забезпечувати не тільки збільшення радіусу дії, але й покращить розчинність пісковиків у привибійній зоні пласта, особливо в її пристовбурній частині. Це забезпечує отримання позитивних результатів при первинній глинокислотній дії на пласт, коли максимальна кількість забруднюючих компонентів знаходиться в привибійній зоні пласта. При повторних проведеннях глинокислотної дії з використанням суміші соляної та фтористоводневої кислот такий механізм взаємодії вже не буде забезпечувати отримання позитивних результатів через те, що основна кількість кольматантів була вже розчинена при первинній дії, а дія на скелет пласта у привибійній зоні буде спричиняти до її руйнування та до утворення каверн у цій частині пласта (втрата міцності цементного каменю, можливість створення заколонних перетоків з інших прошарків тощо). Тому проведення повторної глинокислотної дії вимагає використання або сповільнено діючих глинокислотних розчинів, або розчинів з пониженим вмістом фтористоводневої кислоти у другій порції розчину.

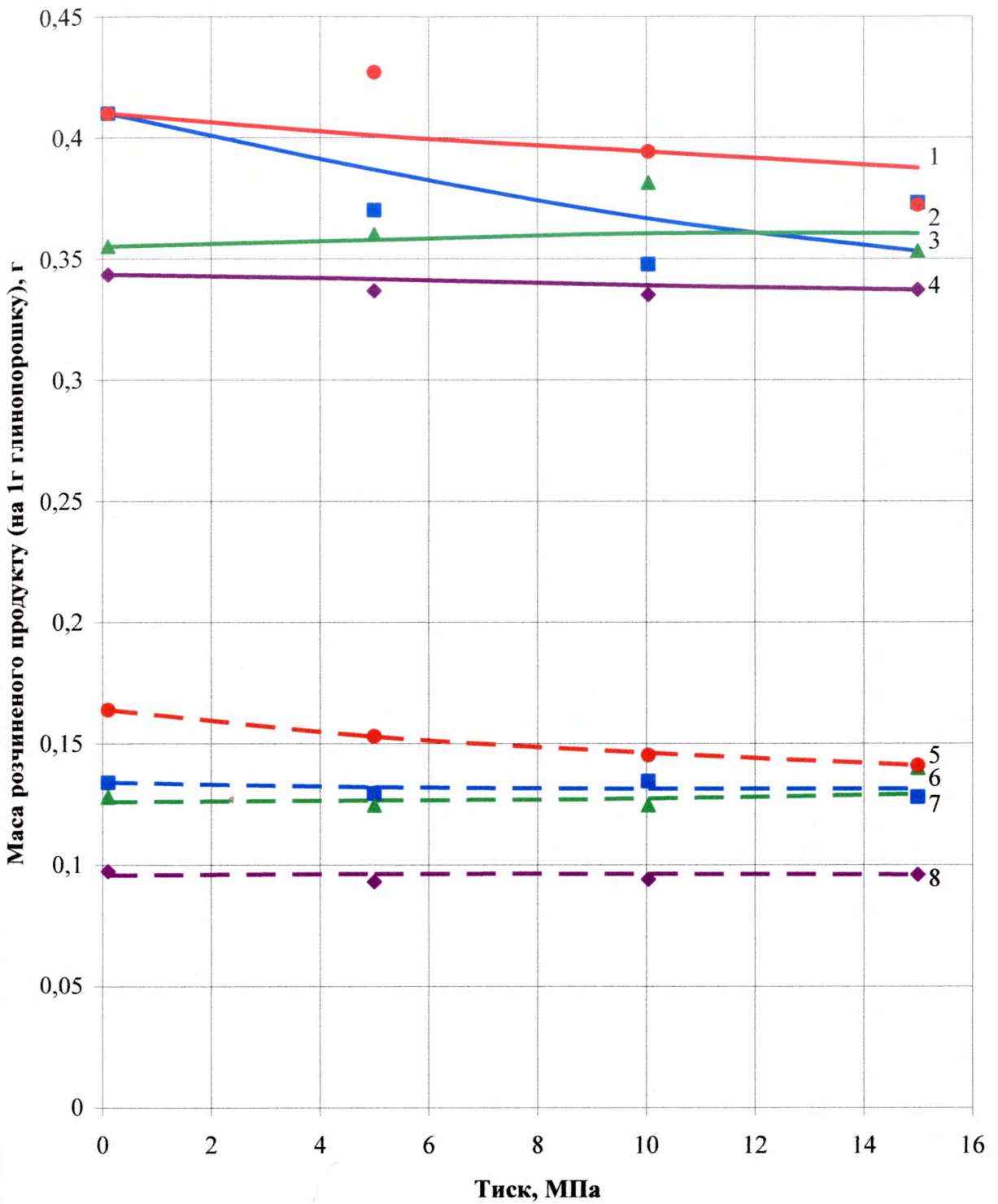
Відхилення розчинності оксиду кремнію при надлишку породи чи при надлишку кислоти від загальних тенденцій, особливо з підвищенням температури та часу витримування, пов'язане, на нашу думку, з протіканням вторинних реакцій при контакті кислот з продуктами нейтралізації. Результатом цього є часткове повернення оксиду кремнію (згідно з формулами 1.11 – 1.15), що знижує фактичні показники розчинення оксиду кремнію. Оскільки протікання вторинних реакцій з підвищенням температури та часу витримування зростає, то відповідно зростає і кількість оксиду кремнію, що повертається, та зменшується показник фактичного розчинення оксиду кремнію, що представлений на рис. 2.1.

Для досягнення максимальної розчинності глинопорошку час витримування стандартного глинокислотного розчину має бути значним (6 –

12 год). Такий час витримування в практиці сучасних технологій глинокислотної дії практично не реалізується через швидке протікання реакції в порових каналах після нагнітання кислоти в пласт. Реально час витримування глинокислотного розчину в пласті максимально становить 1 – 2 год, а при високих температурах до освоєння свердловини приступають зразу ж після нагнітання. Єдина технологія, в якій може реалізуватись тривалий час витримування (6 – 12 год), є спосіб глинокислотної дії на віддалену зону пласта з відтисненням продуктів реакції в глибину на відстань не менше 2 м.

Сумарне розчинення оксидів металів, що входять до складу глинопорошку, залежно від різних чинників свідчить про те, що тільки зростання тиску є чинником, який забезпечує сповільнення його розчинності (рис. 2.6). Порівняння розчинності глинопорошку та теригенних взірців у стандартному глинокислотному розчині при різних тисках свідчить, що у разі теригенних порід сповільнена здатність тиску є більшою [76]. Такі чинники як зростання температури, тривалість витримування та співвідношення об'єму кислоти до поверхні породи, навпаки, забезпечують зростання в більшій чи меншій мірі розчинності глинопорошку в суміші соляної та фтористоводневої кислот.

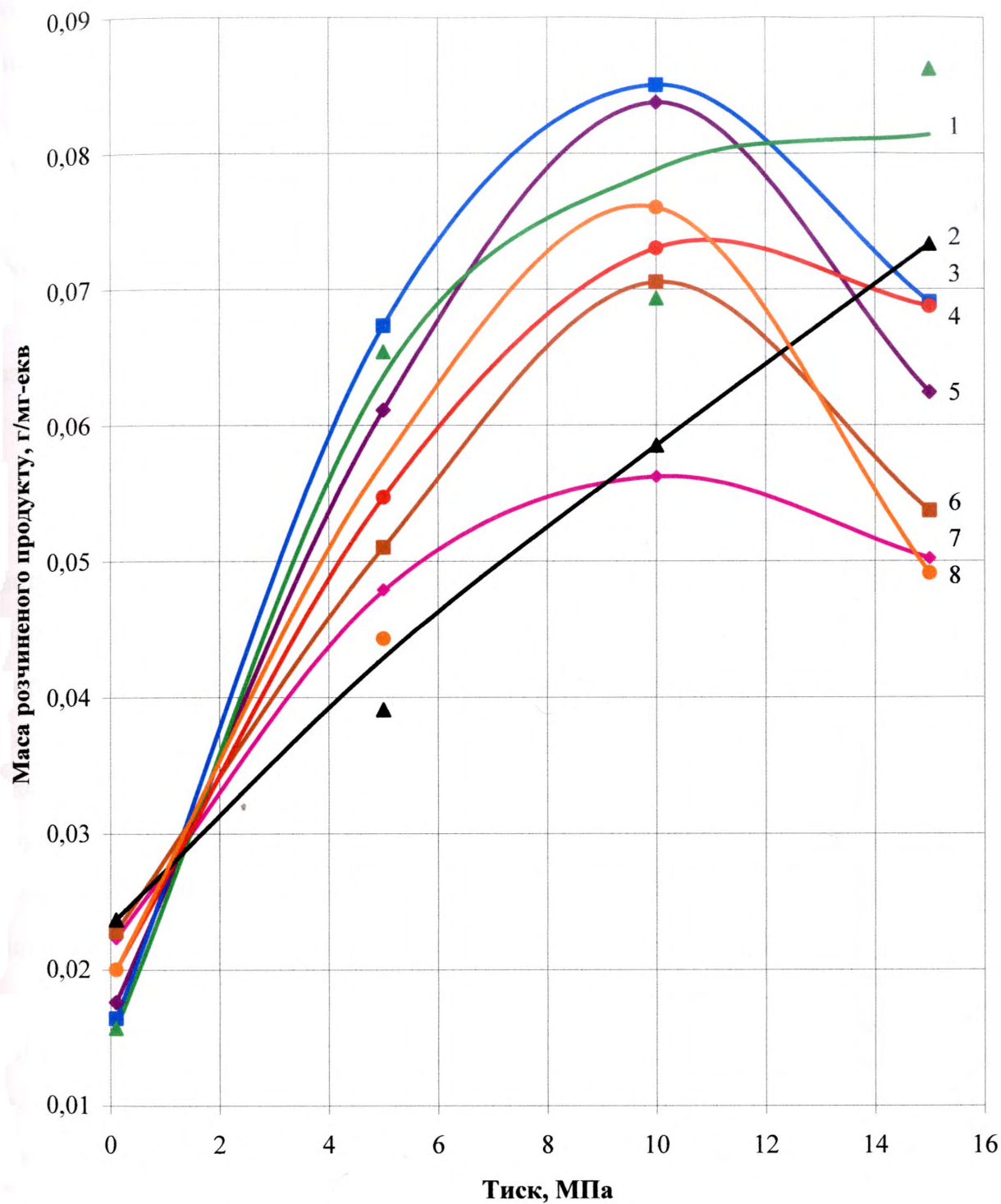
Також вивчали зміну ступеня використання кислоти залежно від зміни тиску в різних умовах її застосування. Встановлено, що при зростанні тиску з 0,1 до 15 МПа питома витрата кислоти на проведення взаємодії (кількість глинопорошку, розчиненого в 1 мг-екв кислоти) різко зростає в 5 – 8 разів (рис. 2.7). При цьому максимум зростання даного показника спостерігається при значенні тиску в 10 МПа. Такий характер залежності пов'язаний з часткою вкладу кожного конкретного оксиду в загальний результат. При тисках, що є меншими за 10 МПа, основний вклад у зростання питомої витрати кислоти пов'язаний зі збільшенням розчинності оксидів кремнію та алюмінію. Подальше зростання тиску стабілізує цей процес розчинення на певному рівні. Винесення решти оксидів зі збільшенням тиску має тенденцію до зниження.



2, 4, 7, 8 – час витримування 15 хв;

1, 3, 5, 6 – час витримування 6 год

Рисунок 2.6 – Залежність розчинності городищенського глинопорошку від тиску, температури (при 40 °С – криві 3, 4, 6, 8; при 80 °С – криві 1, 2, 5, 7), надлишку кислоти (криві 1, 2, 3, 4) або породи (криві 5, 6, 7, 8) та часу витримування



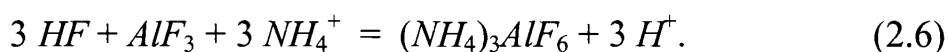
1, 2, 5, 7 – час витримування 15 хв;

3, 4, 6, 8 – час витримування 6 год

Рисунок 2.7 – Залежність питомої витрати кислоти на розчинення 1 мг-екв городищенського глинопорошку від тиску, температури (при 40 °С – криві 3, 5, 6, 7; при 80 °С – криві 1, 2, 4, 8), надлишку кислоти (криві 1, 3, 4, 5) або породи (криві 2, 6, 7, 8) та часу витримування

Тому при тисках, що є вищими за 10 МПа, відбувається часткове зниження вказаного показника.

Зростання питомої витрати кислоти на проведення взаємодії при частковому зниженні розчинності глинопорошку при зростанні тиску свідчить про неефективне використання глинокислотного розчину. Причиною цього є протікання вторинних реакцій при контакті кислот з продуктами нейтралізації. В першу чергу це пов'язано з фтористоводневою кислотою, яка здатна взаємодіяти з фторидами кремнію (формула 1.3) та алюмінію:



Утворення кремнійфтористоводневої кислоти, хоча і забезпечує наступне розчинення карбонатних та силікатних компонентів, проте в умовах порових каналів це може призводити до утворення водонерозчинних продуктів (формули 1.11 – 1.15) та їх блокування. Утворення комплексних солей алюмінію при надлишку фтористоводневої кислоти є можливим, оскільки розчинність таких солей є значно вищою за вихідну сіль (з 0,41 % до 7,6 % для амонійної солі). Присутність соляної кислоти в ГКР переважно забезпечує розчинення оксидів кальцію, магнію, заліза і перетворення малорозчинних солей фторидів алюмінію та заліза у більш розчинні солі хлоридів.

Проведені дослідження розчинності городищенського глинопорошку в суміші 10 % соляної та 1 % фтористоводневої кислот при підвищених тисках дозволяють зробити наступні висновки. При надлишку кислоти над породою зростання тиску не змінює механізм розчинення глинопорошку – він пов'язаний з вмістом оксидів у самій породі. При надлишку породи щодо кислоти зростання тиску взаємодії призводить до зникнення вибіркості розчинення оксидів, що відбувається завдяки пришвидшенню проникнення активної кислоти в глибину глинистої частинки та зростанню 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 за показники, що характерні для умов надлишку кислоти.

Такий механізм розчинення складових частинок при надлишку кислоти (основний потік глинокислоти) та надлишку породи (перші порції глинокислоти) при надлишковому тиску робить глинокислотну дію з використанням стандартної суміші соляної та фтористоводневої кислот високоефективною технологією при первинній дії на незабруднений пласт та при повторній дії з метою розглинізації привибійної зони забрудненого привнесеними глинистими частинками продуктивного пласта. Відповідно, для повторної глинокислотної дії на очищені пласти такий механізм розчинення є малоприсадним через можливість виникнення певних ускладнень (розущільнення порід, утворення каверн, піскопроявлення тощо). Для усунення недоліків стандартного глинокислотного розчину при повторних методах дії бажано вживати додаткові заходи – використовувати сповільнено діючі форми глинокислотних розчинів (суміш соляної та фтористоводневої кислот з відповідними додатками, суміш слабкої кислоти та HF або її солі, кремнійфтористоводневу чи борофтористоводневу кислоту тощо).

Збільшення тиску взаємодії з атмосферного до 15 МПа призводить до часткового зниження розчинності глинопорошку в умовах значного зростання питомої витрати кислоти на її проведення. Це свідчить про протікання вторинних реакцій, результатом яких є нераціональне використання кислот, особливо фтористоводневої, та повернення оксиду кремнію в результаті протікання нових реакцій. За умови використання малоконцентрованих за HF глинокислотних розчинів це спричиняє зниження глибини кислотної дії особливо на силікатні та глинисті компоненти.

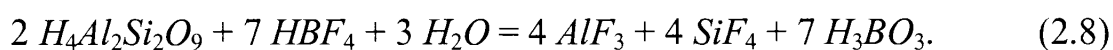
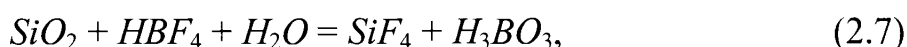
Оскільки збільшення тривалості витримування глинокислотного розчину забезпечує зростання розчинності глинопорошку, то при повторних методах дії на пласт перспективним є використання технології глинокислотної дії на віддалену зону пласта з відтисненням продуктів реакції в глибину пласта на відстань не менше 2 м. При цьому як глинокислотний розчин необхідно

використовувати суміш з максимальним вмістом фтористоводневої кислоти для розчинення значної кількості силікатних та глинистих компонентів та сповільненим характером розчинення породи. Таким умовам відповідає тільки борофтористоводнева кислота, яка продукує в розчин максимально 0,3 % вільної фтористоводневої кислоти. Решта цієї кислоти знаходиться в розчині в молекулярному стані (тобто, її активація відбуватиметься тільки після нейтралізації вільної фтористоводневої кислоти). А сповільнений характер розчинення породи порівняно з фтористоводневою кислотою робить її не замінимою при здійсненні глинокислотної дії на віддалену зону продуктивного пласта при повторних методах кислотного впливу.

### 2.1.3 Теоретичні розрахунки розчинної здатності різних складів глинокислотних розчинів

Результати дослідження розчинної здатності городищенського глинопорошку в глинокислотному розчині на основі 10 %  $HCl$  та 1 %  $HF$  свідчать, що збільшення температури, тиску та кількості глинистих компонентів при використанні сильної фтористоводневої кислоти призводить до збільшення швидкості розчинення глинистих мінералів, до протікання вторинних реакцій, результатом яких є нераціональне використання кислоти та утворення нерозчинних продуктів, а відтак, зниження глибини глинокислотної дії на продуктивний пласт. Зменшити негативний вплив використання фтористоводневої кислоти може її заміна в складі глинокислотного розчину на борофтористоводневу кислоту, що за певних умов є джерелом утворення  $HF$  в результаті гідролізу.

Взаємодія борофтористоводневої кислоти з карбонатами та пісковиками включає одночасно і реакцію гідролізу борофтористоводневої кислоти, і типові реакції  $HF$  з породою. Реакцію борофтористоводневої кислоти з кварцом та каолінітом можна описати наступним рівнянням:



На відміну від фтористоводневої (формули 1.1 та 1.2) чи кремнійфтористоводневої (формула 1.14) кислоти реакція  $HBF_4$  з силікатними чи глинистими компонентами відбувається за присутності води. Це необхідно для гідролізу борофтористоводневої кислоти та наступній взаємодії вільних іонів фтору та водню з компонентами породи. Воду для вказаної реакції використовують або зі складу кислотного розчину, що переважно представляє собою водний розчин кислоти, або зі складу набряклих глинистих компонентів, якщо використовують безводні кислотні системи (наприклад, суміш  $HBF_4$  на спиртовому розчиннику "Пропаніл"). Такий механізм взаємодії кислоти з глинистими компонентами забезпечує зниження їх водонасичення та об'єму, що займає глиниста частина. Відповідно, діаметр порових каналів буде збільшуватись, що призводить до зростання проникності глинистого вірця породи. Взаємодія фтористоводневої чи кремнійфтористоводневої кислоти з силікатними чи глинистими компонентами відбувається, навпаки, з виділенням води, що призводить до розведення кислотного розчину в зоні реакції.

Розрахунки щодо розчинності силікатних та глинистих компонентів одним кубічним метром глинокислотного розчину свідчать, що фтористоводнева та борофтористоводнева кислоти забезпечують приблизно однакові показники при концентраціях 0,5 – 5 % та значно переважають кремнійфтористоводневу кислоту за цим показником (табл. 2.1). Оскільки концентрація  $HF$  в глинокислотному розчині практично не перевищує 5 % (використовують висококонцентровані розчини  $HF$  для дії на привибійну зону в рідких випадках, а переважно для проведення глинокислотних ванн), то перевага борофтористоводневої кислоти спостерігається при високих її концентраціях. Наприклад, 20 % розчин  $HBF_4$  забезпечує розчинення кварцу в 4 – 6 разів більше порівняно зі стандартним ГКР на основі 5 %  $HF$ . Ця особливість поряд зі здатністю борофтористоводневої кислоти передати в розчин не більше 0,3 % вільних іонів фтору та водню робить вказану кислоту перспективною для дії на віддалену зону пласта при пластових температурах до 80 °С та для дії на привибійну зону при пластових температурах понад 80 °С.

Таблиця 2.1 – Розчинність силікатних та глинистих компонентів  
в 1 м<sup>3</sup> глинокислотного розчину (в кг)

Порода	Концентрація, %		
	0,5	5	20
<b>на основі HF</b>			
кварц	3,75 (надл. породи) 2,5 (надл. кислоти)	38,1 (надл. породи) 25,4 (надл. кислоти)	-
каолінит	4,62 (надл. породи) 3,6 (надл. кислоти)	46,81 (надл. породи) 36,4 (надл. кислоти)	-
<b>на основі H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub></b>			
кварц	1,05	10,83	48,88
каолінит	1,28	13,31	60,05
<b>на основі HBF<sub>4</sub></b>			
кварц	3,42	35,25	155,18
каолінит	4,2	43,31	190,65

2.1.4 Дослідження розчинності бентонітового глинопорошку в глинокислотних розчинах на основі борофтористоводневої кислоти

Вивчення особливостей взаємодії стандартного ГКР з бентонітовим (городищенським) глинопорошком, що розглянуті в попередньому підрозділі, та кінетики реакції борофтористоводневої кислоти з глинистими компонентами [26, 30, 36] свідчить про те, що їх розчинність головним чином залежить від температури, тиску, концентрації кислоти, часу витримування та співвідношення об'єму кислоти до поверхні породи. За результатами досліджень розчинності городищенського глинопорошку стандартним ГКР встановлено, що зростання тиску хоча і є чинником, що забезпечує зниження його розчинності, але ступінь цього зниження є величиною низькою в межах похибки проведення експерименту. Тому для спрощення проведення наступних досліджень їх здійснювали при атмосферному тиску. Концентрацію HBF<sub>4</sub> в ГКР при дослідженнях змінювали від 5 до 20 %, а температуру, відповідно, від 20 до 80 °С (але переважно при температурі 80°С, яка є усередненим значенням по родовищах ПАТ "Укрнафта"). Тривалість витримування глинопорошку в

кислотному розчині в подальших дослідженнях становила 2 год. Це було пов'язано з тим, що основна реакція взаємодії відбувається протягом першої години витримування, а в подальшому відбувається тільки часткове розчинення глинопорошку. Даний термін витримування найбільш часто використовують у реальних умовах проведення глинокислотного діяння на пласт. Для забезпечення максимальної розчинності бентонітового глинопорошку в кислотному розчині використовували фактор надлишку кислоти над породою, тобто, співвідношення об'єму ГКР до поверхні наважки становило  $50 \text{ см}^3$  розчину на 2 г наважки. Використання для досліджень бентоніту з дашуківського кар'єру (в подальшому – дашуківський глинопорошок) пов'язано з переважним його використанням у даний час для створення бурових промивальних рідин через вироблення городищенського кар'єру бентонітових глин.

Параметри, які характеризують процес:

$\eta$  – розчинність, %;

$x_1$  – концентрація борофтористоводневої кислоти, %;

$x_2$  – температура, °С.

Умовні позначення рівнів чинника наведено в таблиці 2.2. Тоді робоча матриця планування експерименту згідно з [138, 139] матиме вигляд таблиці 2.3. Отримані нами результати досліджень з вивчення розчинності дашуківського глинопорошку борофтористоводневою кислотою дозволяють визначити значення функції відгуку  $y$  (табл. 2.4). Значення коефіцієнтів рівняння регресії зводимо в табл. 2.5.

Тоді рівняння регресії має вигляд:

$$\eta = 42,432 + 2,207 \cdot C - 0,059 \cdot C^2 + 0,031 \cdot T + 1,648 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 + 6,333 \cdot 10^{-3} \cdot T \cdot C.$$

Аналізуючи отримані дані щодо помилки експерименту, приходимо до висновку що дисперсія однорідна ( $G_T > G_P$ , табличне значення критерію Кохрена для дослідів становить 0,6841, тоді як розрахункове експерименту – 0,2942).

Таблиця 2.2 – Матриця даних для факторного експерименту типу 3<sup>n</sup>

Рівні факторів та інтервали варіювання	Натуральні значення для кодованих значень факторів	
	x <sub>1</sub> (концентрація)	x <sub>2</sub> (температура)
Верхній рівень	20	80
Нижній рівень	5	20
Нульовий рівень	12,5	50
Інтервал варіювання	2,5	10

Таблиця 2.3 – Матриця планування експерименту з вивчення кінетики реакції борофтористоводневої кислоти з бентонітовою глиною

Номер дослідів	Значення факторів				
	умовна одиниця			фактична одиниця	
	x <sub>0</sub>	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	C, %	T, °C
1	+1	-1	-1	5	20
2	+1	+1	-1	20	20
3	+1	-1	+1	5	80
4	+1	+1	+1	20	80
5	+1	-1	0	5	50
6	+1	+1	0	20	50
7	+1	0	-1	12,5	20
8	+1	0	+1	12,5	80
9	+1	0	0	12,5	50

Таблиця 2.4 – Експериментальні значення вивчення кінетики реакції борофтористоводневої кислоти з бентонітовою глиною

Номер дослідів	Експериментальне значення y					
	y <sub>1</sub>	y <sub>2</sub>	y <sub>3</sub>	y <sub>4</sub>	y <sub>5</sub>	y
1	55,81	51,17	51,86	55,39	53,27	53,5
2	67,62	63,81	68,15	66,24	66,18	66,4
3	54,82	60,13	59,23	57,57	57,75	57,9
4	73,64	77,88	75,43	79,25	76,3	76,5
5	53,67	55,61	54,95	58,13	55,49	55,57
6	70,75	72,98	71,24	72,32	70,61	71,58
7	63,55	61,41	62,23	62,45	64,61	62,85
8	70,43	71,23	73,65	70,9	69,79	71,2
9	66,43	65,98	66,58	65,7	68,21	66,58

Таблиця 2.5 – Коефіцієнти рівняння регресії

$b_1$	$b_2$	$b_3$	$b_4$	$b_5$	$b_6$
42,432	2,207	-0,059	0,031	$1,648 \cdot 10^{-4}$	$6,333 \cdot 10^{-3}$

Перевірка значимості коефіцієнтів рівняння регресії підтвердила їх значимість (абсолютні значення коефіцієнтів є більшими довірчого інтервалу 0,0114). Отримане рівняння регресії є адекватним, оскільки виконується умова  $F_p < F_T$  (розрахункове значення критерію Фішера становить 2,068, в той час як табличне значення для умов наведеного експерименту становить 4,75).

За рівнянням регресії побудовано графічні залежності розчинності від концентрації борофтористоводневої кислоти в розчині при різних температурах 20 °C, 50 °C та 80 °C (рис. 2.8).

Вивчення впливу основних чинників, які впливають на процес розчинності глинистих матеріалів  $\text{HBF}_4$ , показує, що вплив як концентрації, так і температури на кінетику взаємодії кислоти з глиною є незначним. Якщо порівнювати вклад кожного з чинників, то можна зазначити більший вплив концентрації кислоти на розчинність бентонітової глини (його коефіцієнт значно більший за коефіцієнт, що характерний для температури).

Порівняння особливостей реакції борофтористоводневої кислоти з дашуківською бентонітовою глиною з кінетикою реакції  $\text{HF}$  [40] свідчить про їх подібність. Завдяки протіканню реакції в дифузійній області при використанні фтористоводневої кислоти швидкість реакції майже не залежить від початкової концентрації кислоти і температури (в діапазоні від 40 до 80 °C). Отримані нами результати підтверджують раніше зроблений висновок, що реакція розчинення глинистих компонентів  $\text{HBF}_4$  також майже не залежить від тих же показників, оскільки величини коефіцієнтів є дуже низькими. Американськими вченими встановлено, що швидкість нейтралізації борофтористоводневої кислоти на предметному склі (кварц) при температурі 65,5 °C становить 1/10 швидкості нейтралізації  $\text{HF}$  тієї ж концентрації, що характеризує її як реакцію першого порядку, як і у разі фтористоводневої

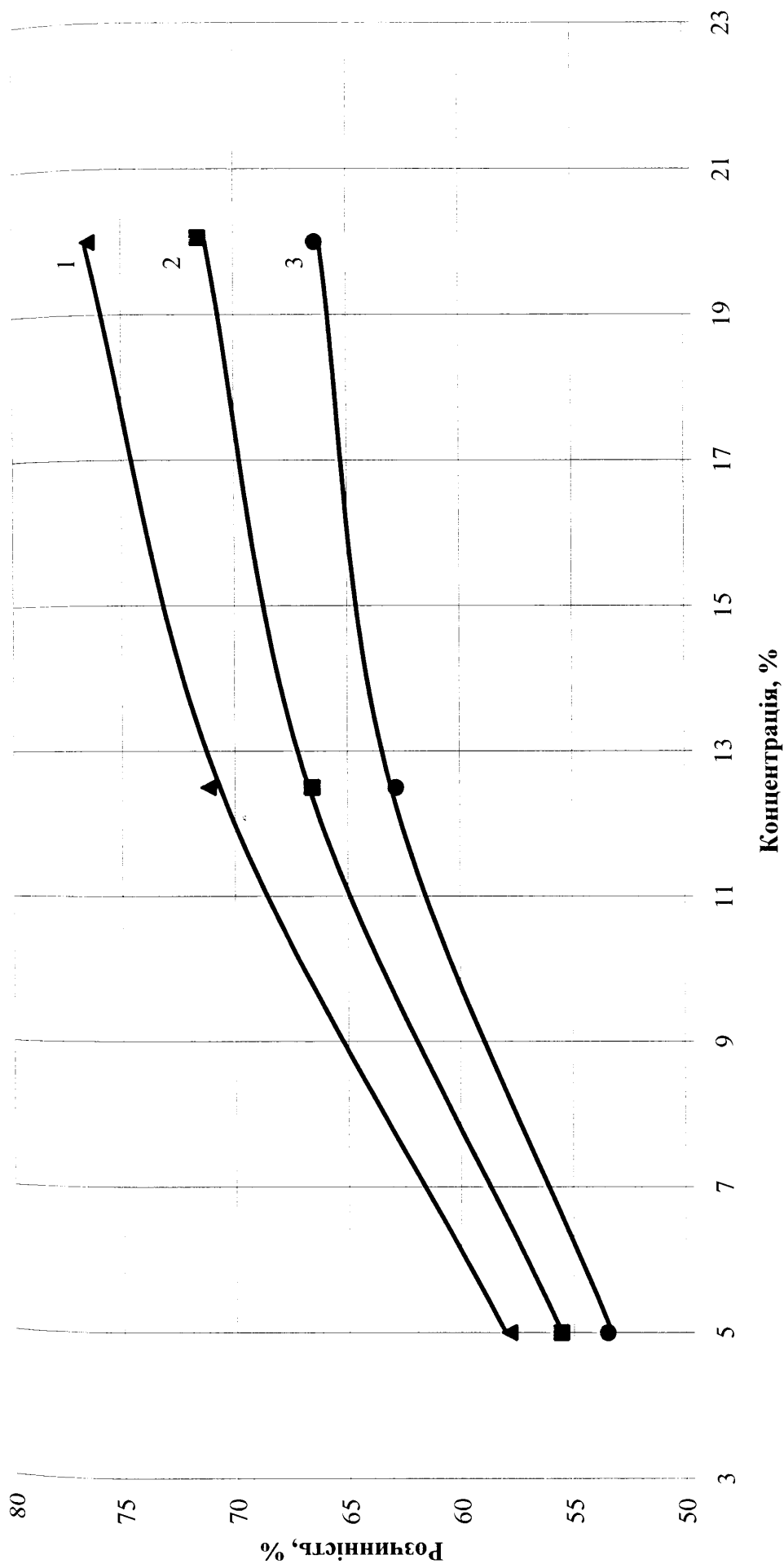


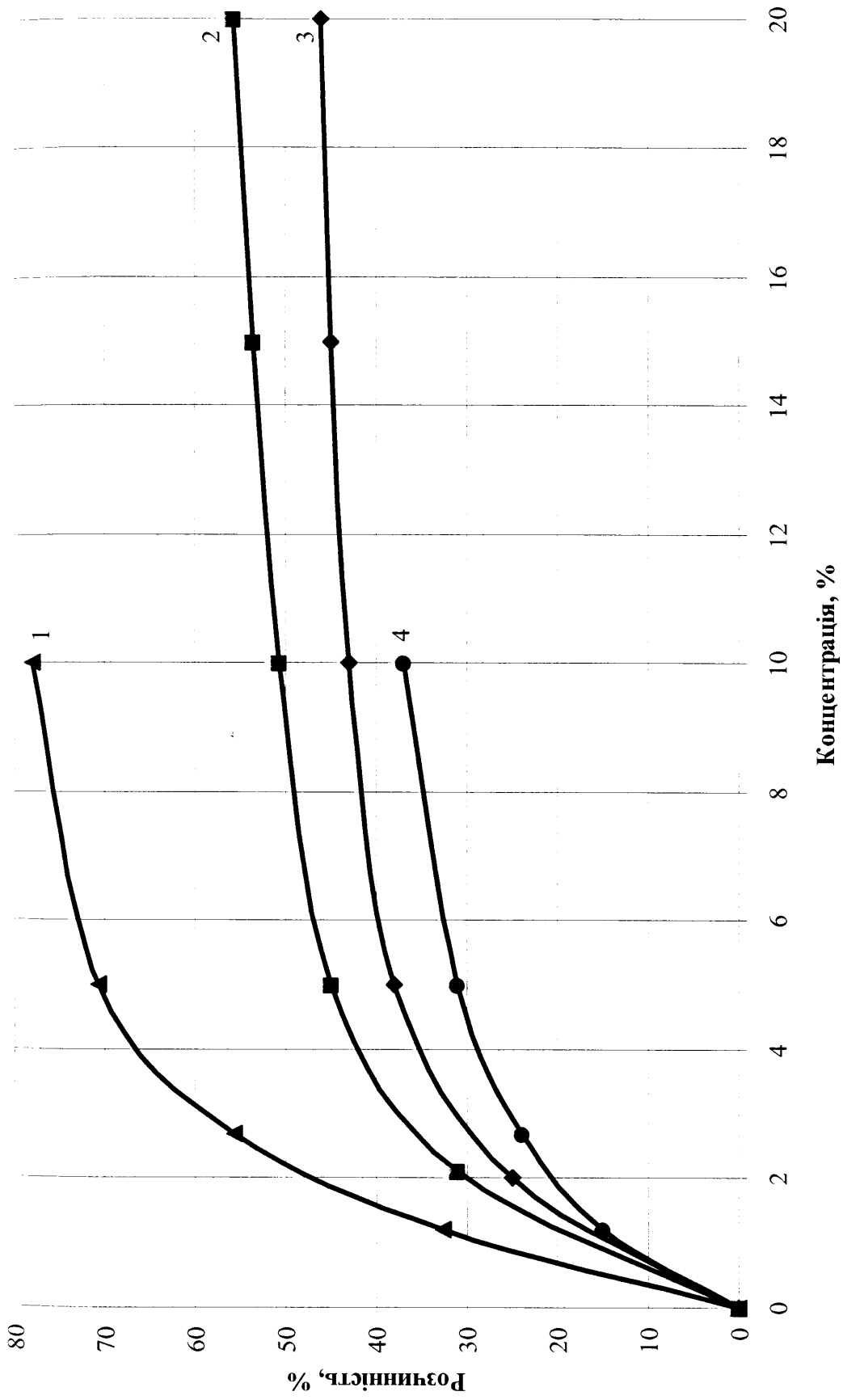
Рисунок 2.8 – Залежність розчинності бентоніту від концентрації борофтористоводневої кислоти при різній температурі (точки – фактичні дані, криві – дані за рівнянням регресії)



кислоти [30, 36]. Цей факт підтверджує те, що борофтористоводнева кислота є сповільнено діючим аналогом фтористоводневої кислоти (вклад  $HF$  на швидкість реакції є визначальним в обох випадках).

Борофтористоводневу кислоту для глинокислотної дії можна використовувати двох модифікацій: готову (виготовлену в заводських умовах) та отриману шляхом змішування з іншими вихідними реагентами (фтористоводнева кислота з борною кислотою чи бурою). Отримати  $HBF_4$  можна як шляхом розчинення концентрованої  $HF$  в розчині борної кислоти, так і шляхом розчинення сухої борної кислоти в концентрованій фтористоводневій кислоті. Перший шлях є більш технологічним у реаліях НГВУ ПАТ "Укрнафта", проте максимальна кількість  $HBF_4$ , яка може бути отримана в розчині, не перевищує 10 % через обмежену розчинність борної кислоти у воді. Використання другого шляху забезпечує отримання більш концентрованих розчинів кислоти, проте спосіб є не дуже технологічним через необхідність перемішування борної кислоти в концентрованій  $HF$ . Дослідження, які проведені з готовою борофтористоводневою кислотою, показали, що вона є більш активною при розчиненні глинопорошку, ніж суміш  $H_3BO_3$  з  $HF$  при тому ж стехіометричному співвідношенні [1]. Так, розчинність бентоніту зростає на 14 % порівняно з використанням суміші  $H_3BO_3$  з  $HF$  (рис. 2.9). Проте, порівняно з фтористоводневою кислотою борофтористоводнева є слабшою, і тільки при збільшенні її концентрації до 10 % її розчинна здатність досягає розчинності глинопорошку, характерної для 2 % розчину  $HF$ .

Встановлено, що основна розчинність бентоніту відбувається впродовж першої години витримання. В подальшому спостерігається деяке збільшення розчинності, але воно незначне. Так, розчинність бентоніту в 2 % розчині  $HBF_4$  за одну годину при температурі 25 °С становить 12,4 %, а за чотири години – 13,8 %. Збільшення температури до 80 °С призводить до зростання розчинності бентоніту за одну годину витримання до 17,7 %, а після чотирьох годин – до 29,2 %. Але ці показники є меншими за показники, що характерні для 2 – 5 %



1 – HF; 2 – HBF<sub>4</sub>; 3 – суміш H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> з HF; 4 – суміш H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> з HF

Рисунок 2.9 – Вплив концентрації кислоти на розчинність бентоніту при температурі 70 °C

розчину фтористоводневої кислоти (70 – 90 % розчинність глини при температурі 25 – 80 °С). Найбільше зростання розчинності глинопорошку при використанні борофтористоводневої кислоти досягається в діапазоні концентрацій від нуля до 7 % (розчинність бентоніту зростає до 67 %). Подальше зростання концентрації  $HBF_4$  до 20 % забезпечує тільки 10 % зростання розчинності бентоніту. Тому раціональним з точки зору забезпечення максимальної розчинності глинопорошку є застосування 7 – 10 % розчинів  $HBF_4$ . Використання глинокислотних розчинів з концентрацією  $HBF_4$ , що перевищує 10 %, є доцільним тільки при необхідності забезпечення значного розчинення глинистих матеріалів у продуктивному пласті (наприклад, при реалізації технології ГКД на віддалену зону пласта), оскільки підвищення концентрації борофтористоводневої кислоти до значного зростання розчинності глинистих компонентів вже не призводить.

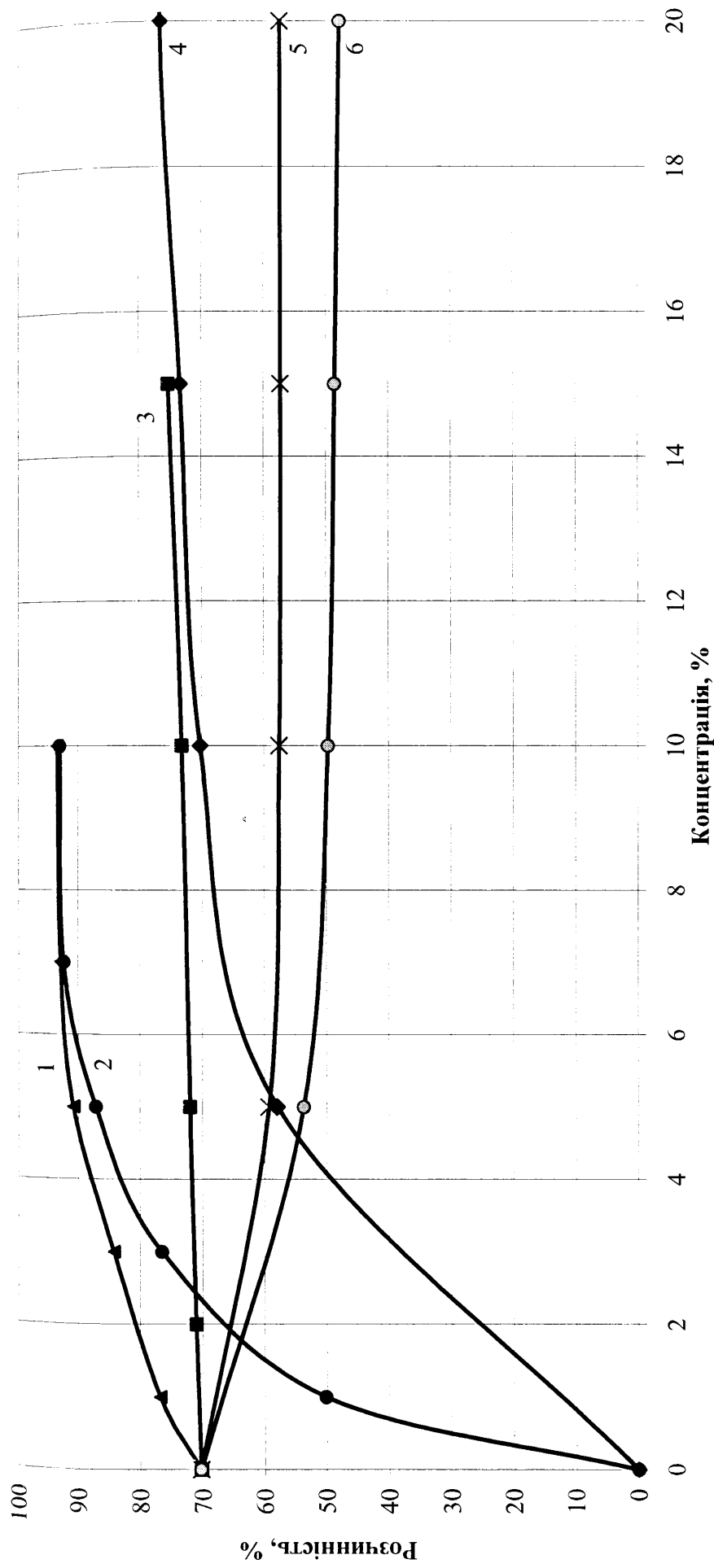
Використання борофтористоводневої кислоти високих концентрацій є не доцільним, оскільки збільшення концентрацій від 15 до 40 % забезпечує незначне зростання розчинності глинопорошку в діапазоні 74 – 78 % (рис. 2.10), в той час як 10 % розчин забезпечує 70 % розчинення бентоніту.

Сповільнено діючий характер  $HBF_4$  порівняно з фтористоводневою кислотою при розчиненні глинопорошку характеризується зменшенням його розчинності. Так, показник зниження розчинності бентоніту для 10 % розчинів кислот становить для  $HBF_4$  1,54 при температурі 70 °С та 1,37 – при температурі 80 °С. Зменшення концентрації кислот в ГКР покращує показники сповільнення швидкості розчинення. Так, при температурі 80 °С для 5 % розчинів показник зниження розчинності становить 1,5, для 3 % розчинів – 2, а для 1 % розчинів – вже 3,8. Тому при необхідності забезпечення максимального сповільнення швидкості розчинення теригенних порід раціональним є використання низькоконцентрованих (1 – 3 %) розчинів  $HBF_4$ .

**Розчинна здатність різних кислотних сумішей на основі борофтористоводневої кислоти.** Встановлено, що присутність різних кислот по-різному впливає на розчинність глинопорошку. Введення більш активних

кислот ( $HF$ ,  $HCl$ ) в глинокислотний розчин сприяє інтенсивнішому розчиненню глинистого матеріалу. При цьому інтенсивність розчинення бентоніту значною мірою залежить від концентрації кожної з кислот та її наявності в надлишку до іншої. Наприклад, для кислотних розчинів на основі борофтористоводневої та фтористоводневої кислот (обидві кислоти в складі ГКР здатні розчиняти глинисті компоненти) характерні найвищі показники розчинення дашуківського глинопорошку серед досліджених кислотних систем. При цьому спостерігається синергетичний ефект їх спільної дії – розчинність бентоніту перевищує показники, що характерні для індивідуальних кислот (рис. 2.10). Проте, вказаний ефект спостерігається тільки до певних концентрацій кислот у суміші. Так, розчинність дашуківського глинопорошку при концентрації  $HF$  в суміші 7 % і вище співпадає з розчинністю, що характерна для самої фтористоводневої кислоти (тобто при високих концентраціях  $HF$  присутність  $HBF_4$  в кислотній суміші практично не відчувається – кислота знаходиться в молекулярній формі).

Уведення до кислотної суміші соляної кислоти сприяє незначному збільшенню розчинності дашуківського глинопорошку – всього на 6 % [3]. Більший вплив фтористоводневої кислоти, ніж соляної, на розчинну здатність кислотної суміші пов'язаний з тим, що остання не здатна повністю розчинити глинисті компоненти породи, хоча за іонною силою вони є подібними. Введення у ГКР слабших кислот сприяє пониженню розчинної здатності ГКР на основі борофтористоводневої кислоти. При цьому чим менше розчинний глинопорошок у вихідній кислоті, тим більший негативний вплив цієї кислоти на розчинність  $HBF_4$ . Наприклад, за присутності 10 % фосфорної кислоти (володіє посередніми показниками щодо самостійного розчинення глинопорошку) в кислотній суміші розчинність бентоніту зменшується на 12 %. У разі використання оцтової кислоти (характеризується найменшими показниками щодо самостійного розчинення глинопорошку) в кислотній суміші, зниження розчинності бентоніту є ще більшим і становить 22 %. Таку особливість фосфорної та оцтової кислот у кислотних сумішах можна



1 - суміш 10 % борофтористоводневої та фтористоводневої кислот;

2 - фтористоводнева кислота;

3 - суміш 10 % борофтористоводневої та соляної кислот;

4 - борофтористоводнева кислота;

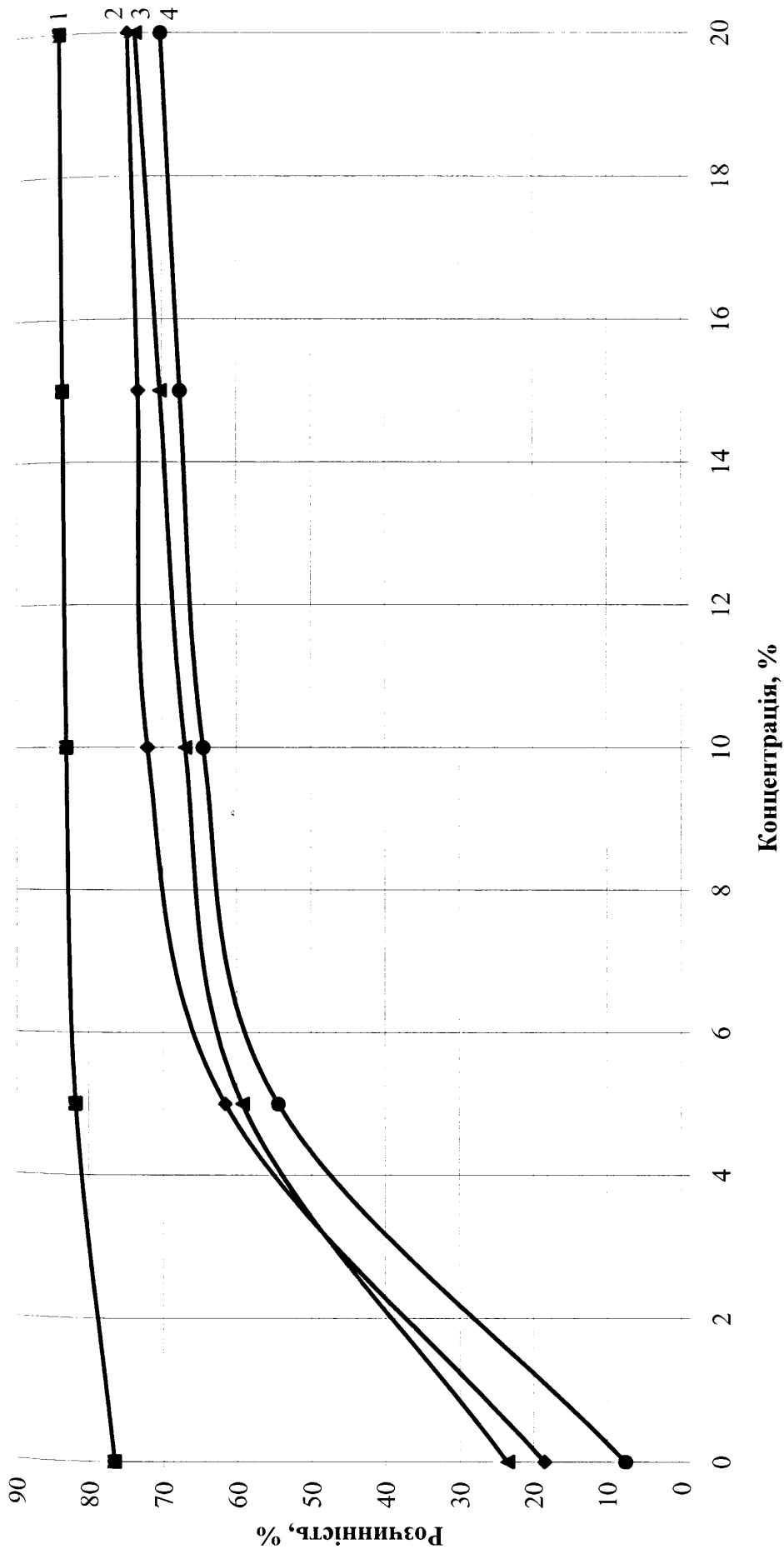
5 - суміш 10 % борофтористоводневої та ортофосфорної кислот;

6 - суміш 10 % борофтористоводневої та оцтової кислот.

Рисунок 2.10 – Вплив концентрації кислоти в кислотній суміші на розчинність бентоніту при температурі 80 °С

використовувати для збільшення глибини глинокислотного діяння, особливо в умовах зростання пластової температури. В таких кислотних системах присутність фосфорної чи оцтової кислот є чинником, що забезпечує сповільнення швидкості розчинності породи теригенного взірця.

Дослідження впливу борофтористоводневої кислоти на глинопорошок при постійному вмісті іншої кислоти в суміші показує, що найбільший її вплив характерний для кислот, що не здатні повністю розчиняти глину. Збільшення концентрації  $HBF_4$  в кислотній суміші призводить до постійного зростання розчинності дашуківського глинопорошку (рис. 2.11). При цьому криву цієї залежності можна розділити на дві ділянки. Початкова зона характеризується інтенсивним зростанням розчинності бентоніту при зростанні концентрації  $HBF_4$  до 5 %. Подальше її збільшення в кислотній суміші спричиняє вже повільне зростання розчинності. Необхідно зазначити, що присутність іншої кислоти в ГКР спричиняє часткове зростання розчинності бентоніту порівняно із самостійним використанням водного розчину борофтористоводневої кислоти. При цьому приріст зростання пов'язаний із силою кислоти: найменший характерний для оцтової кислоти, а найбільший – для соляної кислоти. Для фтористоводневої кислоти при малих її концентраціях (до 7 %) характерне 4 % підвищення розчинності дашуківського глинопорошку для всього діапазону концентрацій  $HBF_4$ . При використанні високих концентрацій  $HF$  (більше 7 %) в кислотній суміші борофтористоводнева кислота майже не впливає на розчинність дашуківського глинопорошку (висока концентрація  $HF$  в ГКР повністю призупиняє процес гідролізу  $HBF_4$ , що вилучає її з процесу розчинення бентоніту). Отримані результати дозволяють рекомендувати до використання всі чотири досліджених склади подвійних кислотних сумішей. Проте, використання суміші фтористоводневої та борофтористоводневої кислот без соляної кислоти виглядає не доцільним через можливість протікання вторинних реакцій з утворенням нерозчинних продуктів, а використання високонцентрованих розчинів  $HF$  для дії на пласт є взагалі не бажаним [18].



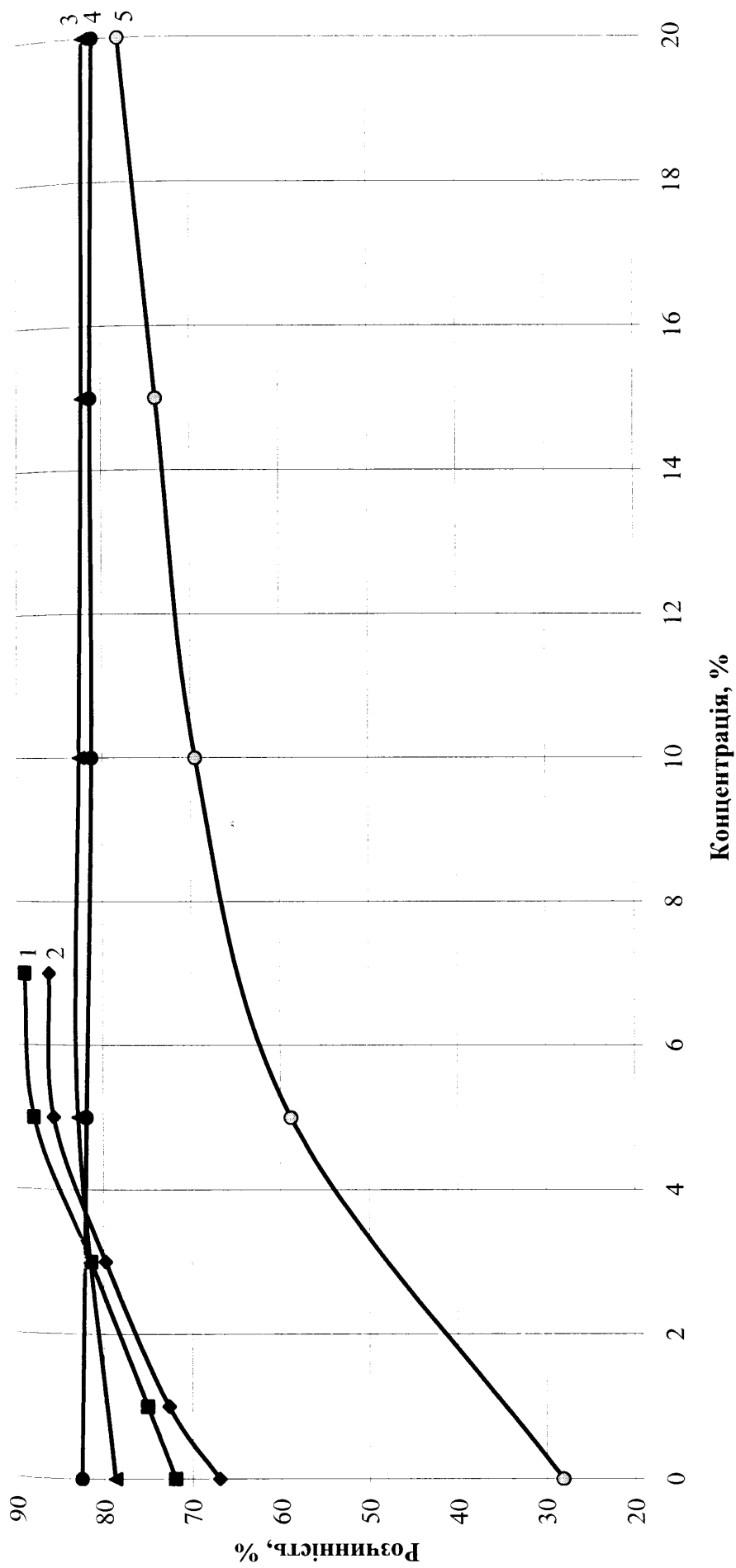
1 – 3% HF + HBF<sub>4</sub>; 2 – 5% HCl + HBF<sub>4</sub>  
 3 – 10% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + HBF<sub>4</sub>; 4 – 10% CH<sub>3</sub>COOH + HBF<sub>4</sub>

Рисунок 2.11 – Вплив концентрації HBF<sub>4</sub> на розчинність бентоніту в кислотній суміші при температурі 80 °C

Досліджено вплив складних кислотних систем (трьох кислотних розчинів на основі фторвмісних кислот ( $HF$ ,  $HBF_4$ ) та соляної чи фосфорної кислот на розчинність дашуківського глинопорошку (рис. 2.12). Використання кислотних систем на основі тільки однієї фторвмісної кислоти виявилось малоефективним. Так, при постійному вмісті соляної і фосфорної кислоти зростання концентрації  $HBF_4$  дозволяє збільшувати розчинність бентоніту у всьому дослідженому діапазоні концентрацій (див. рис. 2.12, крива 5). Проте, розчинність даного трикислотного розчину майже подібна до розчинності самостійного розчину  $HBF_4$ . Більш перспективною композицією таких складних систем є використання суміші двох фторвмісних кислот та однієї кислоти, що відповідає за розчинення карбонатних компонентів. Встановлено, що при постійному вмісті соляної чи фосфорної кислоти та борофтористоводневої кислоти зростання концентрації фтористоводневої кислоти до значення 5 % дозволяє суттєво збільшувати розчинність бентоніту, після чого спостерігається її стабілізація на певному рівні [2]. У разі використання  $HCl$  в трикислотному розчині її показники розчинності є вищими за фосфорну кислоту. Завдяки присутності цих кислот у суміші двох фторвмісних кислот розчинність дашуківського глинопорошку дещо зменшується, що, мабуть, пов'язано з негативним впливом сильних кислот на гідроліз  $HBF_4$ . При постійному вмісті соляної чи фосфорної кислоти та фтористоводневої кислоти зростання концентрації борофтористоводневої кислоти майже не впливає на розчинність бентоніту. Аналіз отриманих результатів свідчить про те, що концентрація  $HF$  в складі трьохкислотного розчину є основним чинником, який визначає розчинну здатність заданого ГКР. Концентрація  $HBF_4$ ,  $HCl$  чи  $H_3PO_4$  відповідно є маловпливовим чинником.

Проведені дослідження дозволяють рекомендувати для кислотного діяння чотири базові глинокислотні розчини: водний розчин  $HBF_4$ , суміш соляної та борофтористоводневої кислот, суміш слабкої (фосфорної або оцтової) та борофтористоводневої кислот і потрійна кислотна суміш соляної, фтористоводневої та борофтористоводневої кислот. Так, використання водного





1 – 5 %  $HCl$  + 10 %  $HBF_4$  +  $HF$       2 – 10 %  $H_3PO_4$  + 10 %  $HBF_4$  +  $HF$   
 3 – 10 %  $H_3PO_4$  + 3 %  $HF$  +  $HBF_4$       4 – 5 %  $HCl$  + 3 %  $HF$  +  $HBF_4$   
 5 – 5 %  $HCl$  + 10 %  $H_3PO_4$  +  $HBF_4$

Рисунок 2.12 – Вплив концентрації однієї з кислот на розчинність бентоніту в трикислотному ГКР при температурі 80 °С

розчину  $\text{HBF}_4$ , особливо при низьких концентраціях, є оптимальним для теригенних пластів з незначною карбонатністю або зі значною кількістю проведених кислотних діянь, оскільки забезпечує значне сповільнення швидкості розчинення теригенних порід порівняно зі стандартним ГКР. Використання суміші соляної та борофтористоводневої кислот є оптимальним в теригенних пластах з карбонатно-глинистим цементом, оскільки забезпечує одночасне розчинення і карбонатних, і глинистих компонентів. Використання суміші слабої та борофтористоводневої кислот є оптимальним у теригенних пластах з карбонатно-глинистим цементом та високою пластовою температурою, оскільки забезпечує одночасно сповільнене розчинення і карбонатних, і глинистих компонентів та збільшення глибини кислотної дії. Використання потрійної кислотної суміші соляної, фтористоводневої та борофтористоводневої кислот є оптимальним у теригенних пластах з карбонатно-глинистим цементом, оскільки забезпечує максимальне розчинення і карбонатних, і глинистих компонентів як в привибійній, так і у віддаленій зоні продуктивного пласта.

#### 2.1.5 Дослідження впливу хімічних реагентів на розчинну здатність глинокислотних розчинів на основі борофтористоводневої кислоти

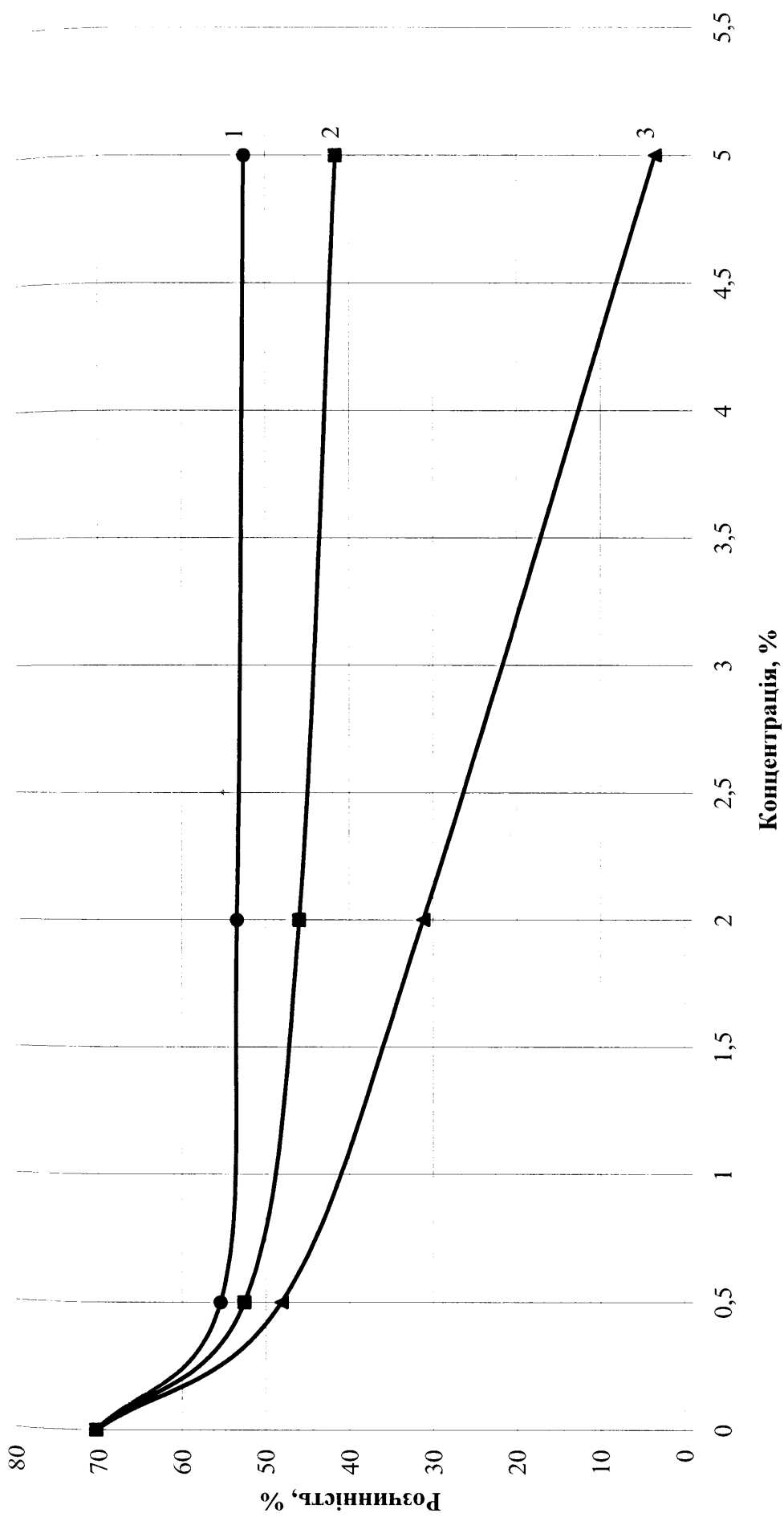
Проведення повторних методів глинокислотного діяння у свердловинах з невисокою пластовою температурою (до 80 °С) або первинного діяння у високотемпературних свердловинах вимагає використання сповільнено діючих кислотних розчинів для забезпечення оптимальної глибини дії на продуктивний пласт. Для цього до складу ГКР додають сповільнювачі швидкості розчинення. З цією метою досліджено поверхнево-активні речовини неіоногенного та катіоноактивного типу і водорозчинні полімери. Як неіоногенні ПАР використано савенол, стінол та жиринокс. Ці продукти найчастіше використовуються в ПАТ "Укрнафта" для інтенсифікації видобутку нафти і газу. Як катіоноактивні ПАР (КПАР) використано коразол, СВК та додікор. Ці

продукти на даний час використовуються як інгібітори кислотної корозії. Як водорозчинні полімери використано поліакриламід, карбоксиметилцелюлозу, біополімер А-1 та біополімер С-1. Вказані загусники використовуються в ПАТ "Укрнафта" для загущення кислотних систем та бурових розчинів. Вплив хімічних реагентів на швидкість розчинення глинистих порід вивчали як в 10 % розчині  $HBF_4$ , так і в кислотній суміші на основі 5 %  $HCl$  та 10 %  $HBF_4$ . Отримані результати показали, що швидкість розчинення дашуківського глинопорошку залежить як від типу і концентрації використаної речовини, так і від складу кислотної основи. Встановлено, що досліджені ПАР по-різному здатні впливати на розчинність бентоніту.

**Вплив неіоногенних ПАР.** При введенні неіоногенних ПАР до складу 10 % розчину  $HBF_4$  спостерігається зниження розчинності бентоніту (рис. 2.13). Максимальний ефект сповільнення розчинності глинопорошку характерний для жириноксу. При 5 % концентрації розчинність бентоніту зменшується в 10 разів, що характеризує жиринокс як високоефективний сповільнювач швидкості розчинення. Додавання савенолу спричиняє тільки незначне зниження розчинності дашуківського глинопорошку. Стінол у цьому відношенні займає посереднє місце.

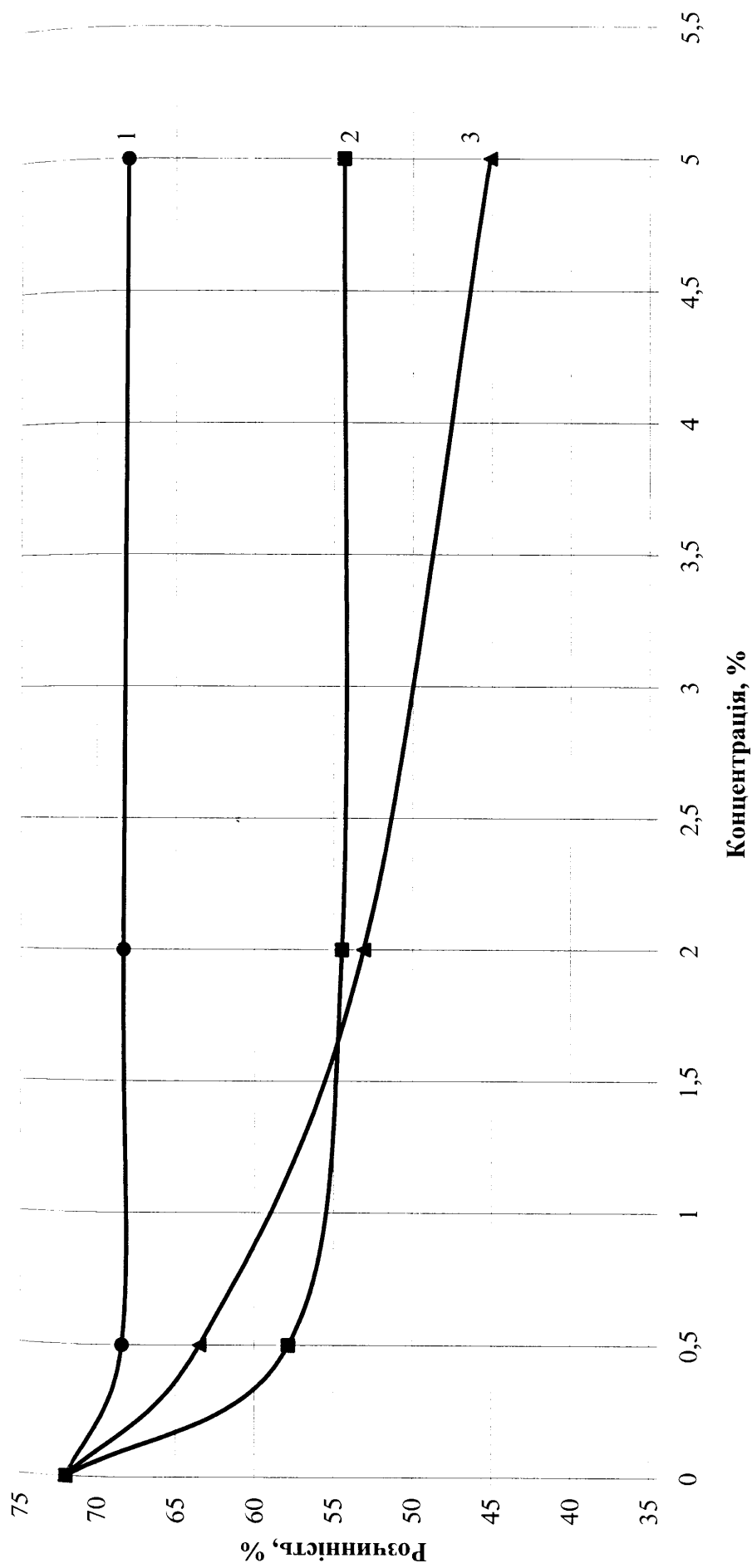
При введенні неіоногенних ПАР до складу солянокислотного розчину  $HBF_4$  також спостерігається зниження розчинності бентоніту (рис. 2.14). Максимальний ефект пониження розчинності характерний для жириноксу, але його сповільнена здатність є вже меншою. Савенол як сповільнювач у таких кислотних системах практично не працює. Проте, сповільнена здатність стінолу щодо розчинення бентоніту тільки посилюється, а в інтервалі концентрацій від нуля до 2 % він є найкращим сповільнювачем. Отримані результати свідчать про те, що сповільнена здатність неіоногенних ПАР залежить не тільки від властивостей конкретного продукту, але й складу кислотного розчину.

Для покращення проникної здатності технологічних рідин у гідрофобні та низькопроникні пласти використовують суміш поверхнево-активної речовини та спирту [4, 6, 7, 13]. Для визначення їх спільної дії були проведені



1 – савенол; 2 – стінол; 3 – жиринокс

Рисунок 2.13 – Залежність розчинності бентоніта в 10 % розчині  $HF_4$  при температурі 80 °С від концентрації неіоногенних ПАР



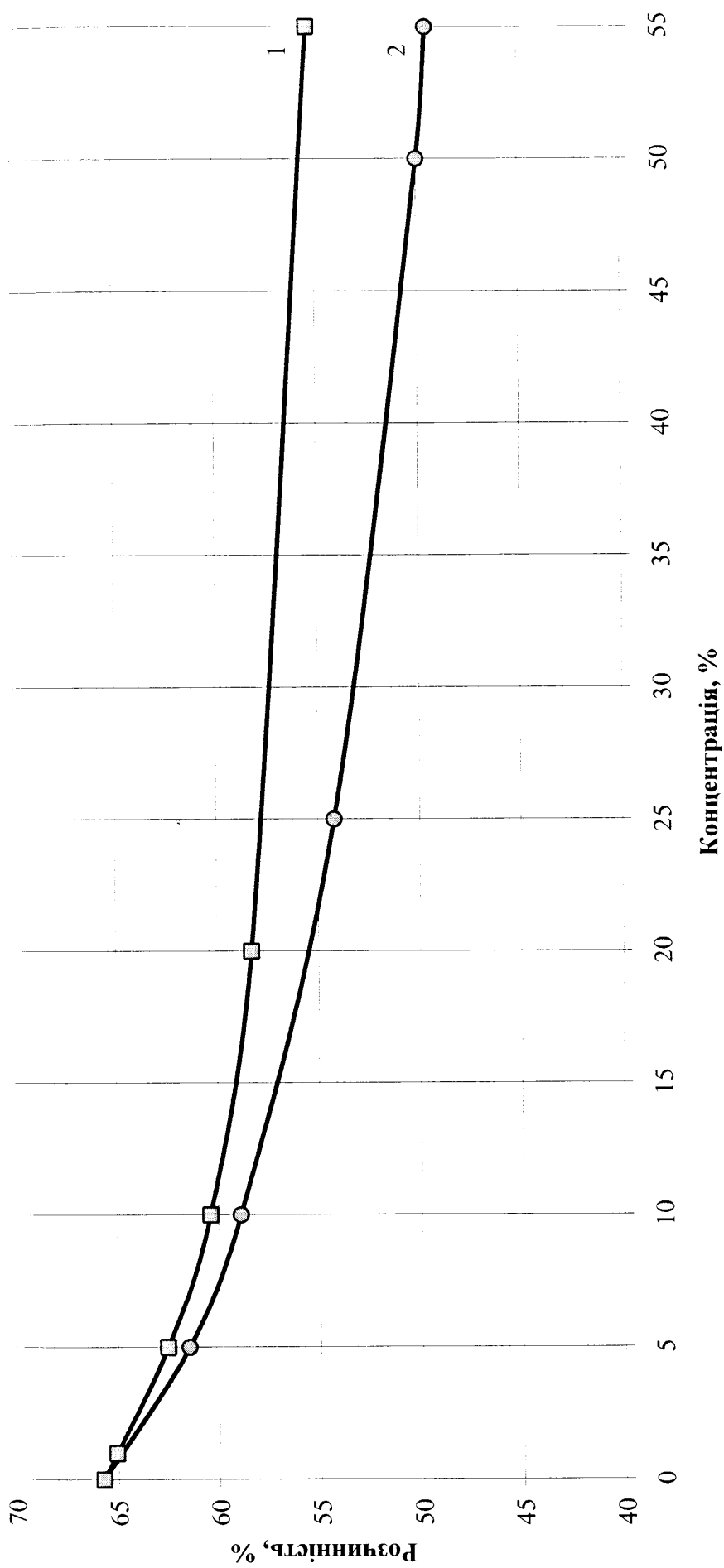
1 – савенол; 2 – стінол; 3 – жиринокс

Рисунок 2.14 – Залежність розчинності бентоніту в кислотній суміші (10 %  $HBF_4$  + 5 %  $HCl$ ) при температурі 80 °C від концентрації неіоногенної ПАР

відповідні дослідження щодо визначення впливу метанолу та розчинника "Пропаніл" при різних концентраціях на розчинну здатність ГКР на основі 5 %  $HCl$ , 10 %  $HBF_4$  та 3 % савенолу (рис. 2.15). Встановлено, що як метанол, так і розчинник "Пропаніл" забезпечують незначне пониження розчинної здатності глинокислотного розчину. Так, при використанні метанолу досягається 15 % пониження розчинної здатності ГКР, а для розчинника "Пропаніл" дане значення буде на рівні 10 %. Оптимальною концентрацією спирту в глинокислотному розчині є для метанолу 10 – 25 %, а для розчинника "Пропаніл" – 5 – 20 %.

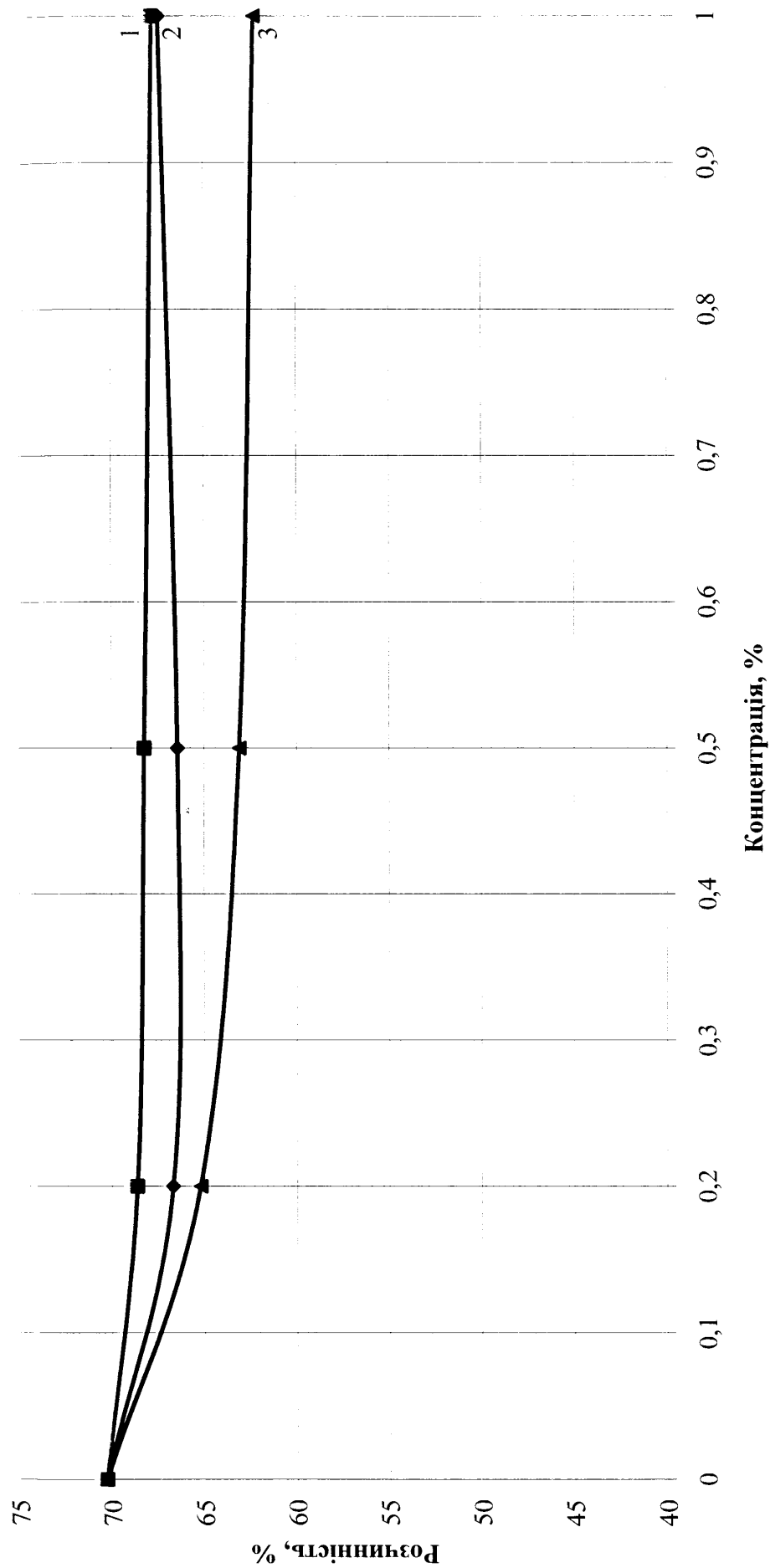
Використання катіоноактивних ПАР у глинокислотних розчинах також призводить до зниження розчинності глинистих порід (рис. 2.16). За здатністю сповільнювати швидкість розчинення КПАР такі як СВК, коразол або додікор є слабшими, ніж неіоногенні ПАР. Найменше сповільнення спостерігається при використанні СВК. Коразол незначно поступається йому, а додікор у цьому відношенні забезпечує отримання найбільших показників. Необхідно зазначити, що оптимальною концентрацією КПАР щодо зниження розчинності глинопорошку є 0,2 %. Подальше зростання концентрації ПАР до суттєвих змін розчинності не призводить. Отримані результати свідчать про те, що використання інгібованих глинокислотних розчинів, крім зниження корозійної активності, також забезпечує часткове зниження розчинності глинистих компонентів. Додаткове введення до складу попереднього ГКР соляної кислоти практично не змінює характер розчинення глинопорошку – спостерігається зниження розчинності бентоніту. Різниці між вказаними поверхнево-активними речовинами практично немає (рис. 2.17).

Різний характер розчинення глинистих порід залежно від кислотної основи характерний і для водорозчинних полімерів. При створенні загущених кислотних розчинів, зазвичай, використовують ефіри целюлози, такі як КМЦ, сульфовані поліакриламід, такі як AN-125 [8], біополімери, такі як А-1 та С-1. При використанні солянокислотних розчинів  $HBF_4$  всі досліджені полімери є сповільнювачами швидкості розчинення породи (рис. 2.18), а залежність



1 – розчинник "Пропаніл";      2 – метанол

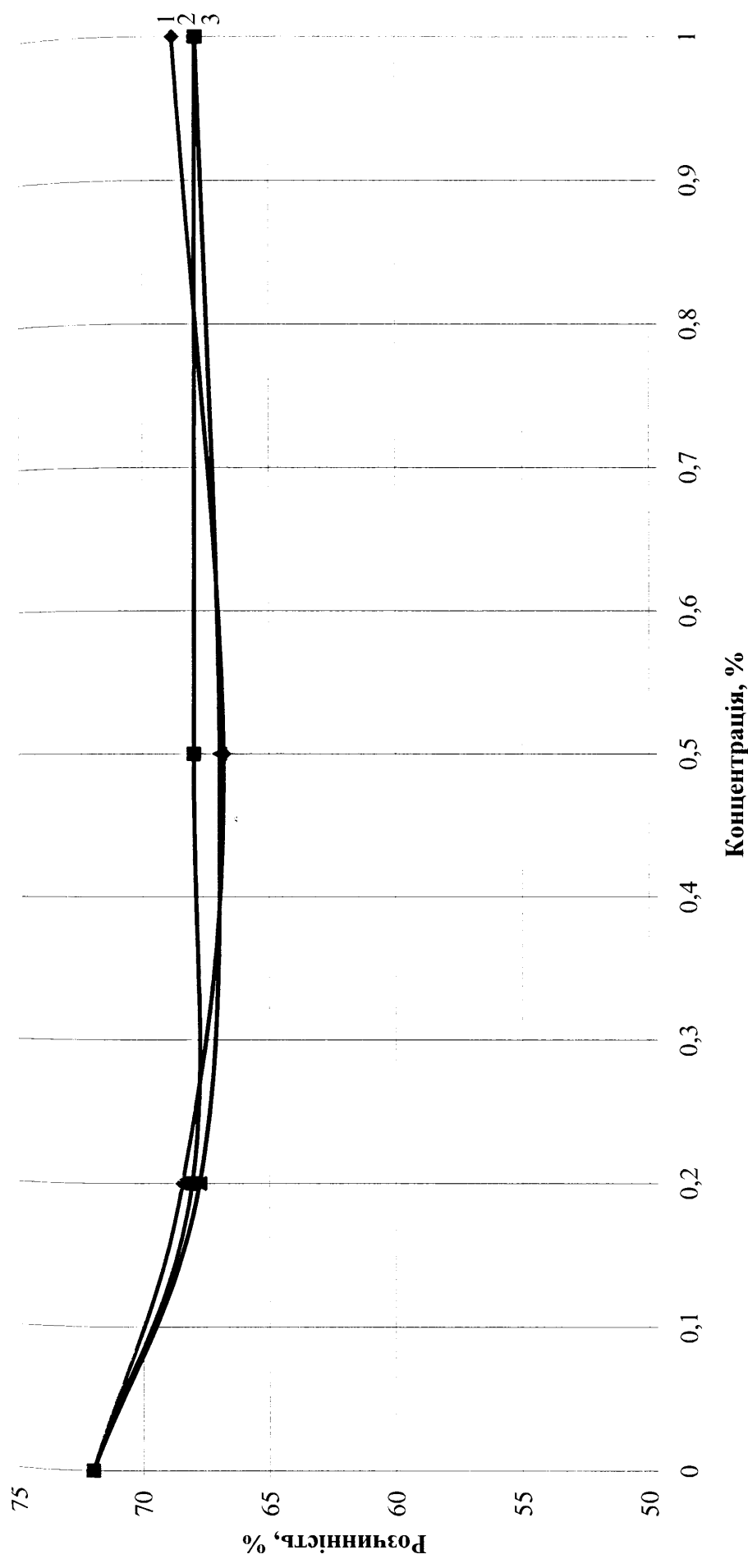
Рисунок 2.15 – Залежність розчинності бентоніту в кислотній суміші (5 %  $HCl$  + 10 %  $HBF_4$  + 3 % савенолу) при температурі 60 °C від концентрації спирту



1 – СВК; 2 – коразол; 3 – додікор

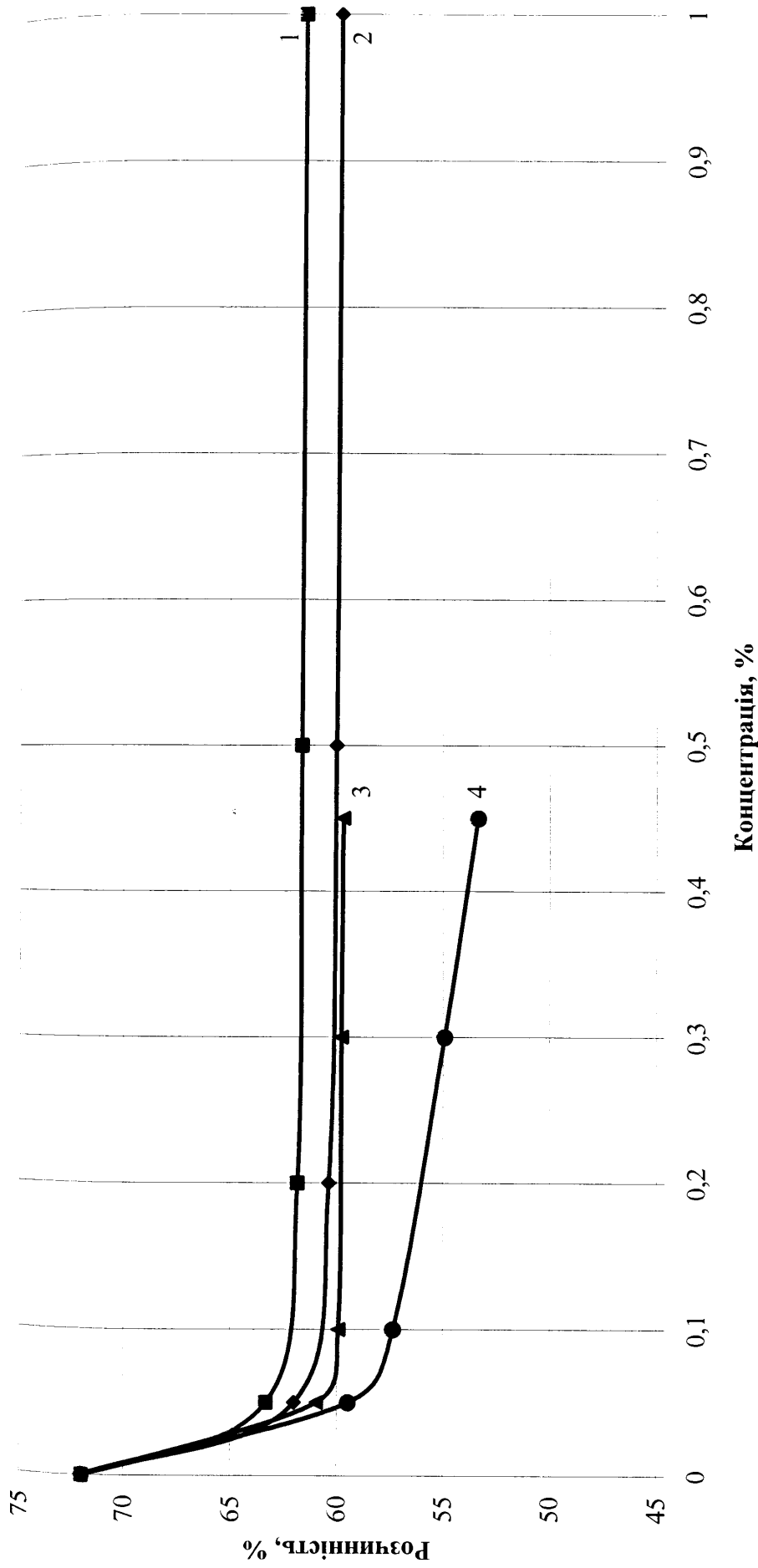
Рисунок 2.16 – Залежність розчинності бентоніту в 10 % розчині  $HF_4$  при температурі  $80\text{ }^\circ\text{C}$  від концентрації катіоноактивної ПАА





1 – СВК; 2 – коразол; 3 – додікор

Рисунок 2.17 – Залежність розчинності бентоніту в кислотній суміші (10 %  $HBF_4$  + 5 %  $HCl$ ) при температурі 80 °C від концентрації катіоноактивної ПАР

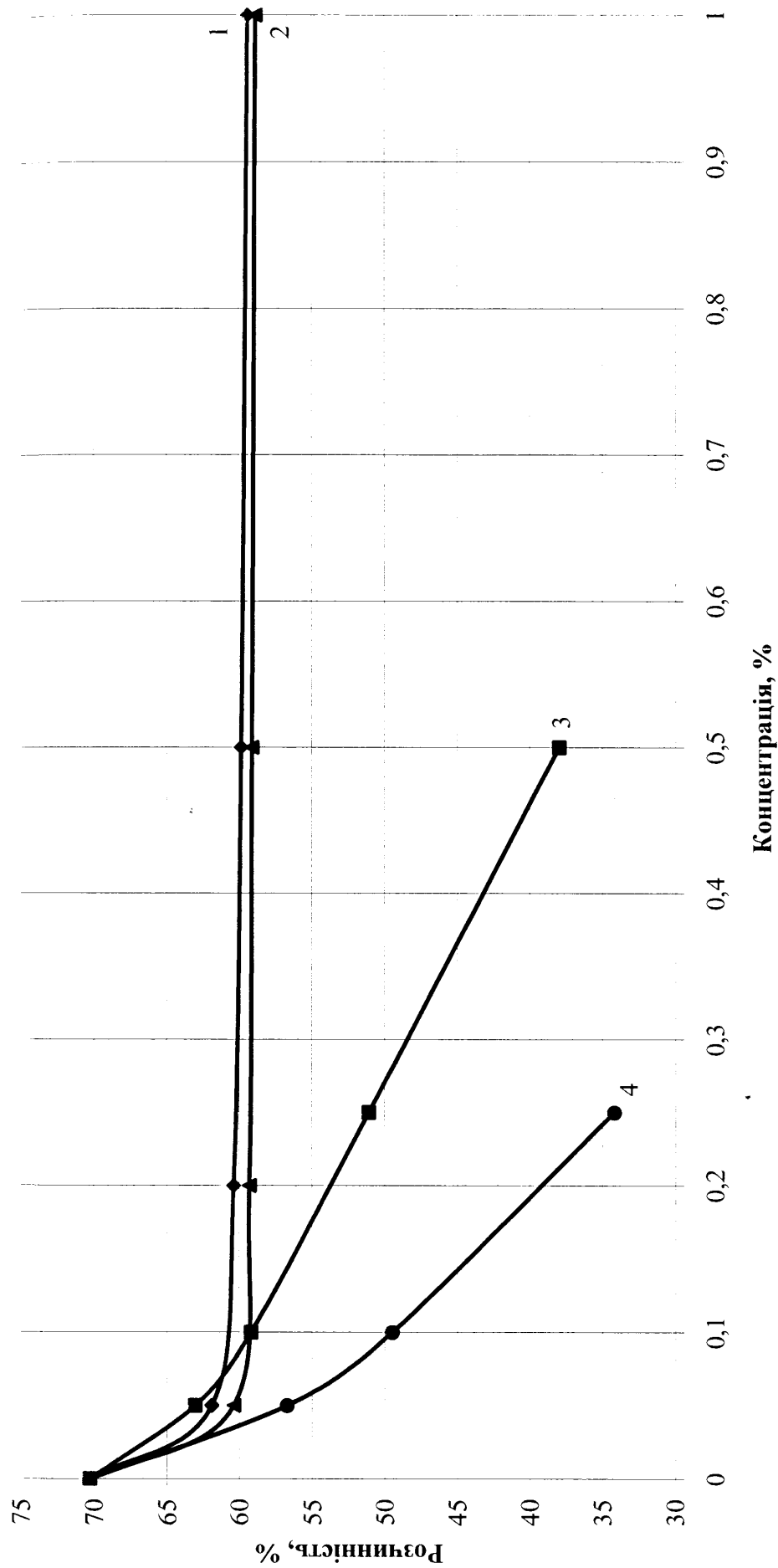


1 – ПАА AN-125; 2 – КМЦ; 3 – А-1; 4 – С-1

Рисунок 2.18 – Залежність розчинності бентоніту в кислотній суміші (10 %  $HBF_4$  + 5 %  $HCl$ ) при температурі 80 °С від концентрації полімерів

розчинності від концентрації типовою для СКР (зниження швидкості розчинення бентоніту на початковій стадії з наступною її стабілізацією при концентраціях, вищих за оптимальну). Досліджені водорозчинні полімери забезпечують практично однакову сповільнену здатність (виняток становить тільки біополімер С-1, який суттєво зменшує розчинність дашуківського глинопорошку). При використанні 10 % розчину  $HBF_4$  введення більшості досліджених водорозчинних полімерів призводить до зниження розчинності бентоніту (рис. 2.19). Найбільше зниження розчинності характерне для біополімеру С-1. При використанні біополімеру С-1 зниження розчинності бентоніту спостерігається в усьому дослідженому діапазоні концентрацій (концентрація біополімерів у кислотному розчині становить максимум 0,45 %, оскільки культуральна рідина біополімеру максимально містить до 1 % полімеру і тому при розведенні концентрованою соляною кислотою її вміст в суміші буде меншим). Для сульфованого ПАА та КМЦ зниження розчинності спостерігається при концентраціях до 0,1 %. Подальше збільшення концентрації полімерів не призводить до зниження розчинності дашуківського глинопорошку – спостерігається її стабілізація на певному рівні. Біополімер А-1 у цьому відношенні займає посереднє місце між С-1 та ПАА чи КМЦ. Як сповільнювач швидкості розчинення біополімер С-1 виявився найбільш ефективним як для 10 % розчину  $HBF_4$ , так і для суміші кислот.

Отримані результати свідчать про те, що найбільш ефективними сповільнювачами швидкості розчинення бентонітового глинопорошку ГКР на основі  $HBF_4$  є жиринокс та біополімер С-1. Залежно від умов їх використання забезпечується зниження розчинності бентоніту в 1,5 – 7 разів. Найслабшими сповільнювачами є катіоноактивні ПАР, що робить оптимальним їх використання в свердловинах з невисокою пластовою температурою (до 70 °С). Таким чином, вибір складу глинокислотного розчину при використанні борофтористоводневої кислоти на нафтових родовищах залежить від мети здійснення кислотного діяння. Наприклад, за необхідності забезпечення значної розчинності або високої швидкості реакції (освоєння свердловини після



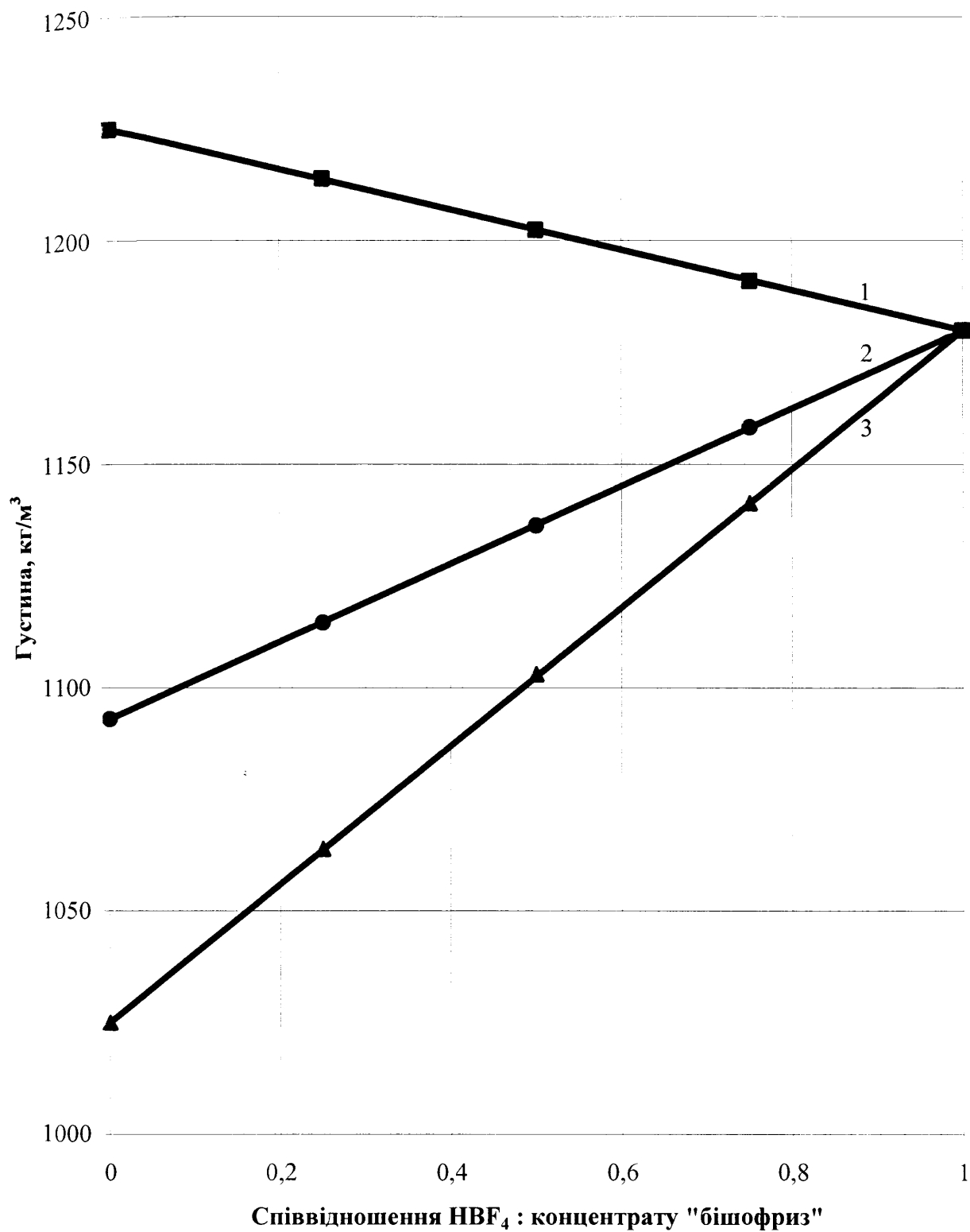
1 – ПАА AN-125; 2 – КМЦ; 3 – А-1; 4 – С-1

Рисунок 2.19 – Залежність розчинності бентоніту в 10 % розчині НВF<sub>4</sub> при температурі 80 °С від концентрації полімерів

буріння, технології розглинізації приви́бійної зони пласта, висока глинистість порід при невисокій пластовій температурі) рекомендується застосовувати ГКР (наприклад, суміш борофтористоводневої кислоти з фтористоводневою та соляною кислотами) з катіоноактивними ПАР. В той же час для забезпечення збільшення глибини кислотної дії необхідно використовувати або саму борофтористоводневу кислоту, або її суміш з такими кислотами як оцтова чи фосфорна, з додатком жириноксу або біополімеру С-1.

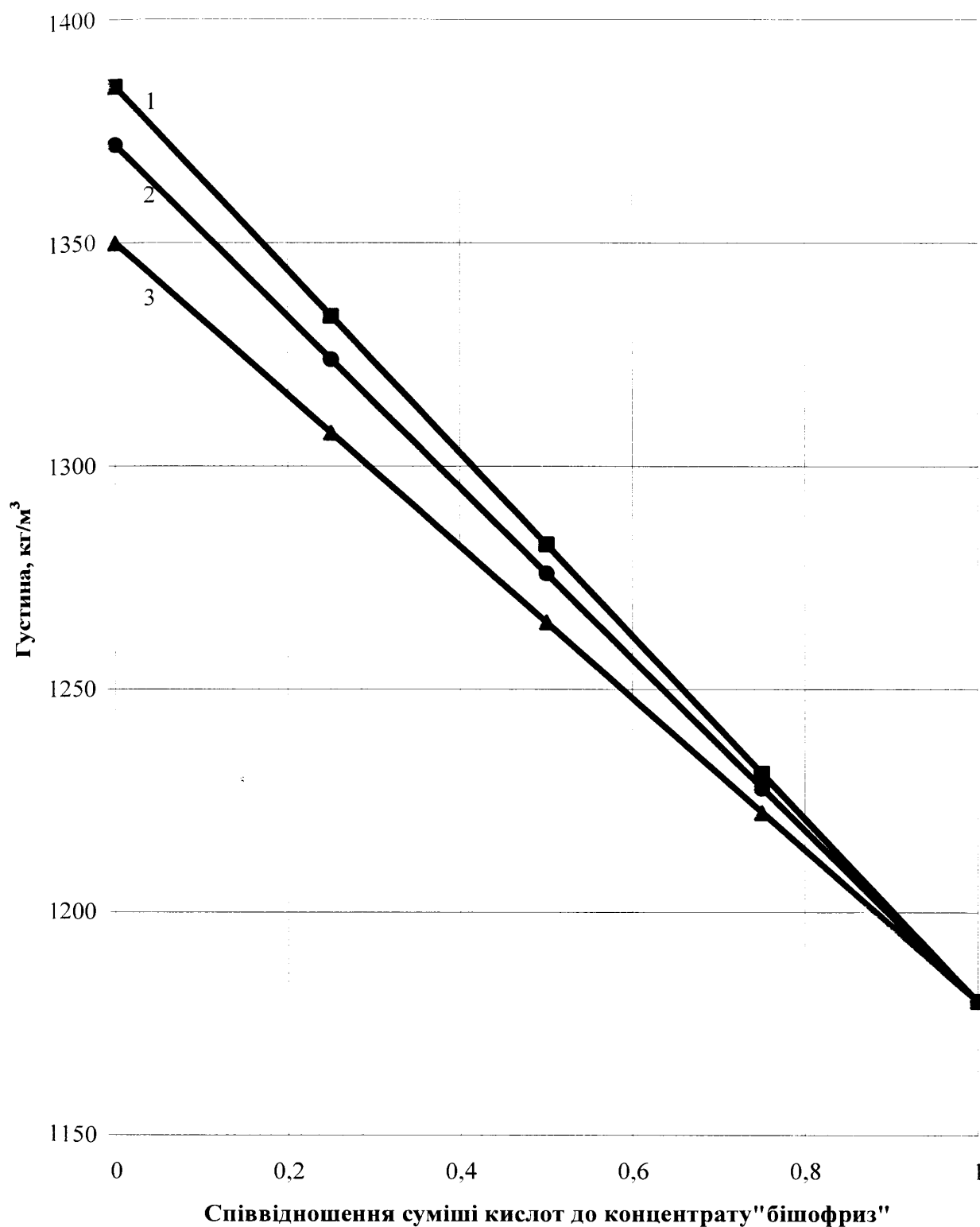
#### 2.1.6 Дослідження розчинності бентонітового глинопорошку в обважнених глинокислотних розчинах на основі $\text{HBF}_4$

Для розглинізації приви́бійної зони пласта та повторної перфорації борофтористоводневу кислоту можна використовувати у складі обважнених глинокислотних розчинів, що представляють собою суміш  $\text{HBF}_4$  самостійно або в комплексі з фосфорною кислотою та сольовим концентратом "бішофриз" або "розчинник АСПР" [5]. Сольовий концентрат "розчинник АСПР" за ТУ У 24.6-17307025-001:2001 містить 99,95 % концентрату "бішофризу" та 0,05 % суміші ПАР. Сольовий концентрат "бішофриз" представляє собою суміш, що містить 0,4 – 0,6 % біхромату лужного металу, 0,8 – 1 % ацетату лужного металу, 0,2 – 0,3 % гідроксиду натрію та розсіл хлориду натрію – до 100 %. Густина сольового концентрату "бішофриз" становить 1180 – 1190  $\text{кг/м}^3$ . Встановлено, що залежно від співвідношень компонентів густина кислотних систем на основі борофтористоводневої кислоти становить від 1050 до 1250  $\text{кг/м}^3$  (рис. 2.20), а на основі суміші борофтористоводневої та фосфорної кислот – від 1050 до 1400  $\text{кг/м}^3$  (рис. 2.21). У разі використання  $\text{HBF}_4$  додавання сольового концентрату призводить до зростання густини кислотного розчину. Проте така залежність спостерігається тільки при використанні розчинів з концентрацією  $\text{HBF}_4$  до 30 %. При вищих концентраціях борофтористоводневої кислоти додавання сольового концентрату призводить, навпаки, до зниження густини кислотного розчину. У разі використання глинокислотної суміші



1 – 40 %  $HBF_4$ ; 2 – 10 %  $HBF_4$ ; 3 – 5 %  $HBF_4$

Рисунок 2.20 – Залежність густини суміші борофтористоводневої кислоти та концентрату "бішофриз" від їх співвідношення



1 – 75 %  $H_3PO_4$  + 40 %  $HBF_4$  (3:1);      2 – 75 %  $H_3PO_4$  + 40 %  $HBF_4$  (2:1);  
3 – 75 %  $H_3PO_4$  + 40 %  $HBF_4$  (1:1)

Рисунок 2.21 – Залежність густини глинокислотного розчину від співвідношення фосфорної кислоти, борофтористоводневої кислоти та концентрату "бішофриз"

борофтористоводневої та фосфорної кислоти додавання сольового концентрату призводить до зниження густини кислотного розчину.

Встановлено, що при змішуванні сольового концентрату густиною 1050 – 1180 кг/м<sup>3</sup> з фтористоводневою кислотою відбуваються незначні втрати кислоти від 5 % до 20 %. При змішуванні сольового концентрату з густиною 1050 – 1180 кг/м<sup>3</sup> з борофтористоводневою кислотою відбуваються незначні втрати кислоти від 2 % до 10 %. Втрати фторвмісних кислот пов'язані з утворенням нерозчинних солей фторидів кальцію та магнію при їх контакті з сольовим концентратом. Отримані результати свідчать про те, що використання борофтористоводневої кислоти для створення обважнених глинокислотних розчинів є більш оптимальним (отримують розчини з більшою густиною, менші втрати кислоти при змішуванні).

Для визначення впливу присутності солей при високих концентраціях у глинокислотному розчині проведено відповідні дослідження розчинності дашуківського глинопокрошку залежно від концентрації  $HBF_4$  (розбавлення концентрованої борофтористоводневої кислоти до необхідної концентрації проводили сольовим концентратом "бішофриз"). Встановлено, що присутність сольового концентрату з густиною 1185 кг/м<sup>3</sup> в 10 % розчині  $HBF_4$  призводить до зниження розчинності бентоніту при температурі 70 °C на 12 % (рис. 2.9). За цим показником борофтористоводнева кислота є подібною до соляної, для якої характерно зниження швидкості розчинення карбонатів зі збільшенням концентрації хлористих солей натрію та кальцію [1].

Отримані результати дозволяють рекомендувати обважені глинокислотні розчини на основі  $HBF_4$  або суміші  $HBF_4$  та  $H_3PO_4$  з сольовими концентратами для глинокислотного діяння на вже набряклі глинисті пласти. Завдяки дегідратації глинистих частинок сольовим концентратом та пониженій швидкості їх розчинення забезпечується зниження коефіцієнта набрякання частинок, збільшення діаметра порових каналів та, відповідно, зростання проникності продуктивного пласта. Завдяки високій густині глинокислотного розчину його доставка в зону пласта може здійснюватись без НКТ шляхом



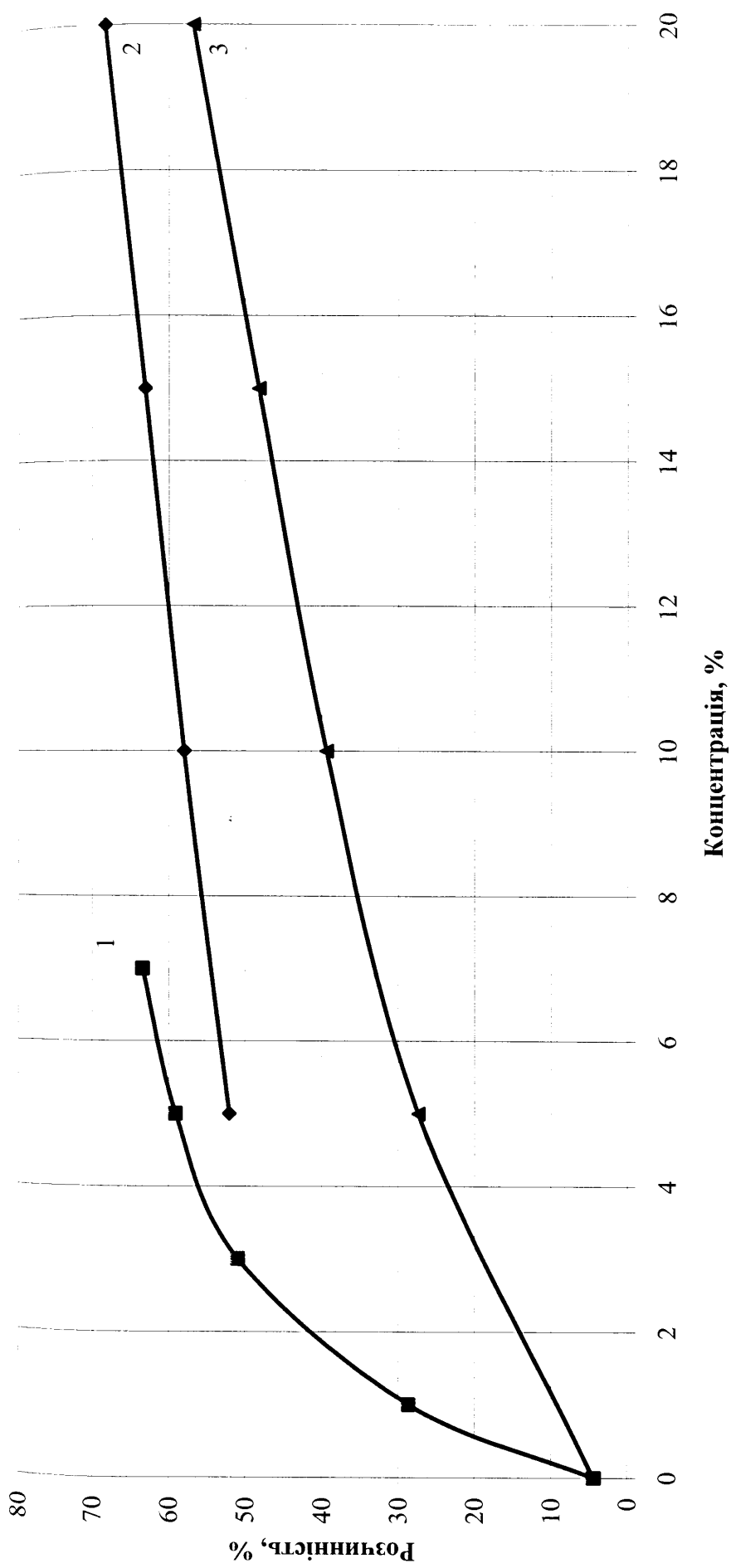
самоопускання розчину по затрубному простору. Створення після цього вже незначного надлишкового тиску забезпечить проникнення глинокислотного розчину в продуктивний пласт (використання такої технології діяння дозволяє суттєво зменшити витрати на її проведення).

2.1.7 Дослідження розчинності бентонітового глинопорошку в безводних глинокислотних розчинах на основі  $HBF_4$

У пункті 2.1.3 було відзначено, що для проведення взаємодії борофтористоводневої кислоти з силікатними та глинистими компонентами необхідна присутність води для її гідролізу. Відповідно, зниження кількості води в глинокислотному розчині є чинником, що може зменшувати швидкість розчинення глинистих матеріалів. Для вивчення цього процесу проведено дослідження розчинності дашуківського глинопорошку в безводних ГКР на основі борофтористоводневої кислоти або її суміші з соляною кислотою.

Безводні глинокислотні розчини створювали шляхом розчинення концентрованої борофтористоводневої кислоти (40 % розчин) або суміші концентрованих борофтористоводневої та соляної кислот (30 – 36 % розчин) спиртами. Для цього можуть бути використані різні спирти – метанол, етанол, ізо-пропанол та спиртовий розчинник "Пропаніл". Використання останнього є кращим при дослідженнях за високих температур, оскільки він характеризується більш високими температурами випаровування, ніж одноатомні спирти.

Дослідження розчинності дашуківського глинопорошку глинокислотними розчинами, що приготовлені на розчиннику "Пропаніл", свідчать про те, що вони розчиняють глинопорошок з меншою швидкістю, ніж їх водні розчини (рис. 2.22). Найбільшу розчинність бентоніту забезпечує використання фтористоводневої кислоти на розчиннику "Пропаніл", а найменшу – борофтористоводнева кислота. Суміш  $HCl$  та  $HBF_4$  у цьому відношенні займає посереднє місце. Наприклад, для 5 % розчинів  $HF$



1 – фтористоводнева кислота; 2 – суміш 5%  $HCl + HBF_4$ ; 3 – борофтористоводнева кислота

Рисунок 2.22 – Залежність розчинності бентоніту в різних кислотних розчинах, приготовлених на розчиннику Пропаніл, при температурі 80 °C від концентрації кислот

використання безводної форми забезпечує зниження швидкості розчинення бентоніту в 1,5 рази. Для 5 % розчинів  $HBF_4$  використання безводної форми забезпечує зниження швидкості розчинення бентоніту в 2,2 раза, а для 10 % розчинів – в 1,75 раза. Менші показники зниження швидкості розчинення для фтористоводневої кислоти пов'язані з тим, що її взаємодія з глинистими компонентами не пов'язана з водою, а її виділення в результаті реакції відповідно буде прискорювати цей процес (формула 1.1). Підтвердженням цього є використання безводної суміші соляної та борофтористоводневої кислот. Для водних розчинів додаткове введення соляної кислоти до складу ГКР призводить до зростання розчинності дашуківського глинопорошку максимум на 5 %. У разі безводних ГКР введення соляної кислоти призводить до зростання розчинності бентоніту на 12 – 25 %. Таке значне зростання пов'язане з додаванням до ГКР води, що входить до складу концентрованої соляної кислоти.

Отримані результати дозволяють рекомендувати безводні глинокислотні розчини на розчиннику "Пропаніл" для збільшення глибини дії на продуктивні пласти завдяки наявності сповільнених властивостей. Більш перспективними розчинами для досягнення цієї мети є ГКР на основі тільки  $HBF_4$ . Безводні форми ГКР на основі суміші  $HCl$  та  $HBF_4$  рекомендується використовувати у разі водочутливих пластів або для дії на пласти з низькими показниками обводнення їх продукції.

## 2.2 Дослідження швидкості диспергування глинистих взірців кислотними розчинами на основі борофтористоводневої кислоти

Інтенсивне блокування порового колектору привнесеними глинистими матеріалами (буріння свердловини, заводнення родовища через нагнітальні свердловини, глушіння свердловин тощо) призводить до їх нашарування в певних ділянках пласта (перфораційні отвори, тріщини, порові канали великого діаметра). Утворення таких глинистих структур призводить до відсутності фільтрації в ці ділянки пласта. Через відсутність фільтрації їх розчинення стає

достатньо проблематичним через неможливість контакту активного технологічного розчину з глинистими нашаруваннями. Тому розглінізацію привибійної зони (її очищення від привнесених глинистих компонентів) розпочинають з диспергування глинистих нашарувань – їх перенесенням з поверхні в розчин. Наступний етап технології розглінізації – це розчинення диспергованих глинистих компонентів, оскільки доступ до таких частинок є вже достатнім, ніж це було у разі його нашарування.

Вивчення процесу диспергування частинок з глинистого нашарування шляхом руйнування штучно створених глинистих кульок у кислотних розчинах проводять за наступною методикою [134]. Спочатку готують необхідний склад кислотної композиції. Із бентонітової сухої глини дашуківського кар'єру при додаванні невеликої кількості води обкатують кульки масою близько 5 – 7 г, після чого їх зважують та вимірюють діаметр за допомогою штангенциркуля. Далі глинисту кульку опускають у кислотний розчин, об'єм якого взятий зі співвідношення 4 см<sup>3</sup> на 1 см<sup>2</sup> поверхні глинистого взірця. Кульку витримують впродовж часу, необхідного для втрати 50 % свого об'єму (для забезпечення приблизно однакового співвідношення об'єму кислоти до поверхні взірця). По завершенню процесу руйнування залишок кульки виймають, промивають водою й знову зважують. За зміною маси кульки та часу її витримування в розчині визначають швидкість диспергування за наступною формулою:

$$V_p = \frac{\Delta m}{S \cdot t}, \quad (2.13)$$

де  $V_p$  – швидкість диспергування, г/м<sup>2</sup>·хв;

$\Delta m$  – зміна маси кульки до і після диспергування, г;

$S$  – площа поверхні кульки, м<sup>2</sup>;

$t$  – час витримування кульки у розчині, хв.

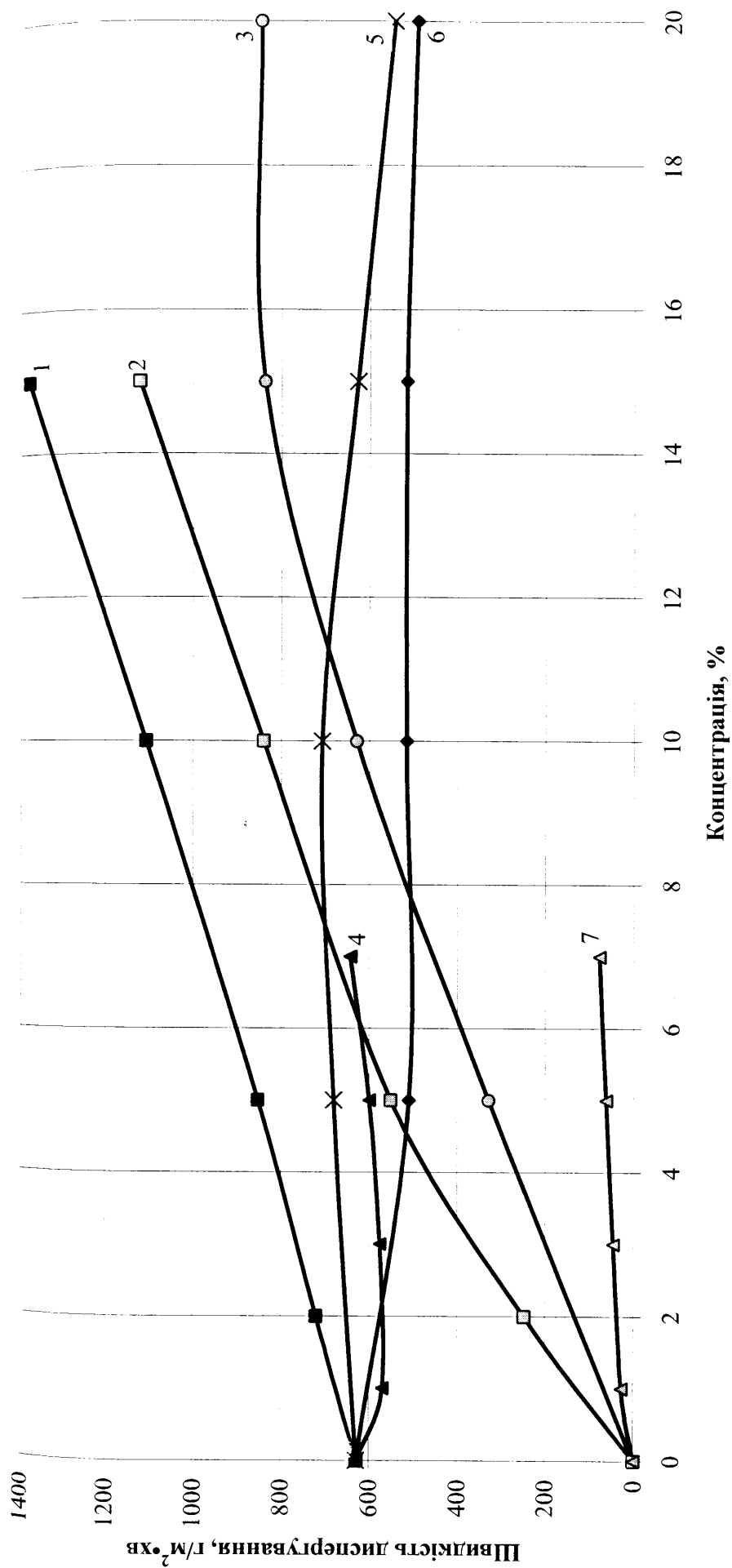
Вивчення швидкості диспергування глинистих кульок бентоніту за допомогою кислотних розчинів різного складу показує, що найкращими реагентами щодо диспергування глинистих частинок є соляна та борофтористоводнева кислоти. Наприклад, використання 10 % розчину

борофтористоводневої або соляної кислоти забезпечує швидкість руйнування взірців, відповідно,  $630 \text{ г/м}^2 \cdot \text{хв}$  та  $840 \text{ г/м}^2 \cdot \text{хв}$  (рис. 2.23). Такі високі показники швидкості руйнування дозволяють достатньо ефективно дезінтегрувати привнесені глинисті нашарування. Використання при цьому самостійно борофтористоводневої кислоти дозволяє, окрім розглинизації, ще й додатково розчиняти глинисті компоненти, що сприяє проникненню кислотного розчину в більш віддалені від стовбуру свердловини зони пласта.

Використання для розглинизації глинистих нашарувань глинокислотної системи на основі соляної та борофтористоводневої кислот є найбільш ефективним, оскільки при їх спільному використанні забезпечується більша ефективність, ніж у разі їх застосування окремо. Так, зокрема, використання суміші 5 % соляної та 10 % борофтористоводневої кислот забезпечує швидкість руйнування на рівні  $853 \text{ г/м}^2 \cdot \text{хв}$ . При збільшенні концентрації соляної кислоти ефективність дії зростає і уже при вмісті 15 % забезпечується швидкість руйнування на рівні  $1380 \text{ г/м}^2 \cdot \text{хв}$ .

Кислотні системи на основі тільки борофтористоводневої кислоти забезпечують також непогані результати, оскільки, 5 % розчин кислоти забезпечує швидкість руйнування  $328 \text{ г/м}^2 \cdot \text{хв}$ , а 15 % –  $837 \text{ г/м}^2 \cdot \text{хв}$ . Подальше збільшення концентрації борофтористоводневої кислоти в розчині є не раціональним, оскільки швидкість розглинизації не збільшується і залишається на рівні близько  $850 \text{ г/м}^2 \cdot \text{хв}$ .

Додавання до розчину борофтористоводневої кислоти оцтової чи ортофосфорної кислоти або частково збільшує швидкість диспергування глинистих взірців, або, навпаки, зменшує її. Застосування суміші 10 %  $\text{HBF}_4$  та оцтової кислоти забезпечує швидкість руйнування взірців на рівні  $510 \text{ г/м}^2 \cdot \text{хв}$  при 10 % вмісту оцтової кислоти, а подальше збільшення її концентрації практично не впливає на швидкість диспергування. Використання в кислотній системі 10 %  $\text{HBF}_4$  та ортофосфорної кислоти дозволяє досягнути швидкості руйнування в  $707 \text{ г/м}^2 \cdot \text{хв}$  при 10 % вмісту  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , а при збільшенні концентрації  $\text{H}_3\text{PO}_4$  швидкість диспергування зменшується і при концентрації 20 %



1 – суміш 10 %  $\text{HBF}_4$  та  $\text{HCl}$ ; 2 –  $\text{HCl}$ ; 3 –  $\text{HBF}_4$ ; 4 – суміш 10 %  $\text{HBF}_4$  та  $\text{HF}$ ;

5 – суміш 10 %  $\text{HBF}_4$  та  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; 6 – суміш 10 %  $\text{HBF}_4$  та  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; 7 –  $\text{HF}$

Рисунок 2.23 – Вплив концентрації сумішей кислот на швидкість диспергування глинистих кульок бентоніту при температурі 20 °С

становить 540 г/м<sup>2</sup>·хв. Максимум диспергування глинистих частинок, що спостерігається в ГКР при 10 % вмісту фосфорної кислоти, пов'язаний з активністю цієї кислоти в цьому діапазоні концентрацій [1], що також спостерігається при розчиненні карбонатних компонентів.

Використання фтористоводневої кислоти для розглинизації заглинених пластів виявилось малоефективним, оскільки 5 % розчин фтористоводневої кислоти забезпечує швидкість диспергування 60 г/м<sup>2</sup>·хв, тоді як для 10 %  $HBF_4$  цей показник є на порядок вищим (630 г/м<sup>2</sup>·хв).

Вивчення характеру впливу хімічних додатків до кислотного розчину здійснювали в 10 % розчині борофтористоводневої кислоти, а як добавки використовували неіоногенні та катіонні ПАР. Слід зазначити, що використання катіонних ПАР незначно впливає на швидкість диспергування, оскільки використання коразолу-1 та інгібітору корозії СВК понижує даний показник з 630 г/м<sup>2</sup>·хв до 590 г/м<sup>2</sup>·хв для коразолу-1 та до 580-460 г/м<sup>2</sup>·хв для СВК (рис. 2.24). Використання неіоногенних ПАР більш суттєво впливає на швидкість диспергування глинистих кульок (спостерігається її зниження з 630 г/м<sup>2</sup>·хв до 480-410 г/м<sup>2</sup>·хв для жириноксу та до 430-370 г/м<sup>2</sup>·хв для савенолу). Введення до складу глинокислотного розчину на основі 5 % HCl, 10 %  $HBF_4$  та 3 % савенолу спиртів (суміш ПАР та спирту підвищує проникну здатність розчинів у гідрофобні та забруднені пласти) дозволяє прискорити швидкість диспергування глинистих частинок (рис. 2.25), однак збільшення концентрації метанолу в розчині більше 25 %, навпаки, зменшує диспергуючі властивості розчину.

Застосування різних загусників кислотного розчину також призводить до сповільнення швидкості руйнування взірців (рис. 2.26) більше, ніж в 2 рази від початкової. Так, використання як загусника кислотного розчину сульфованого ПАА AN-125 понижує швидкість диспергування з 630 г/м<sup>2</sup>·хв до 405-207 г/м<sup>2</sup>·хв при концентраціях 0,2 – 1 %. Подібна картина спостерігається й для біополімеру С-1 (швидкість руйнування взірців зменшується до 410 – 140 г/м<sup>2</sup>·хв при концентраціях 0,1 – 0,5 %).

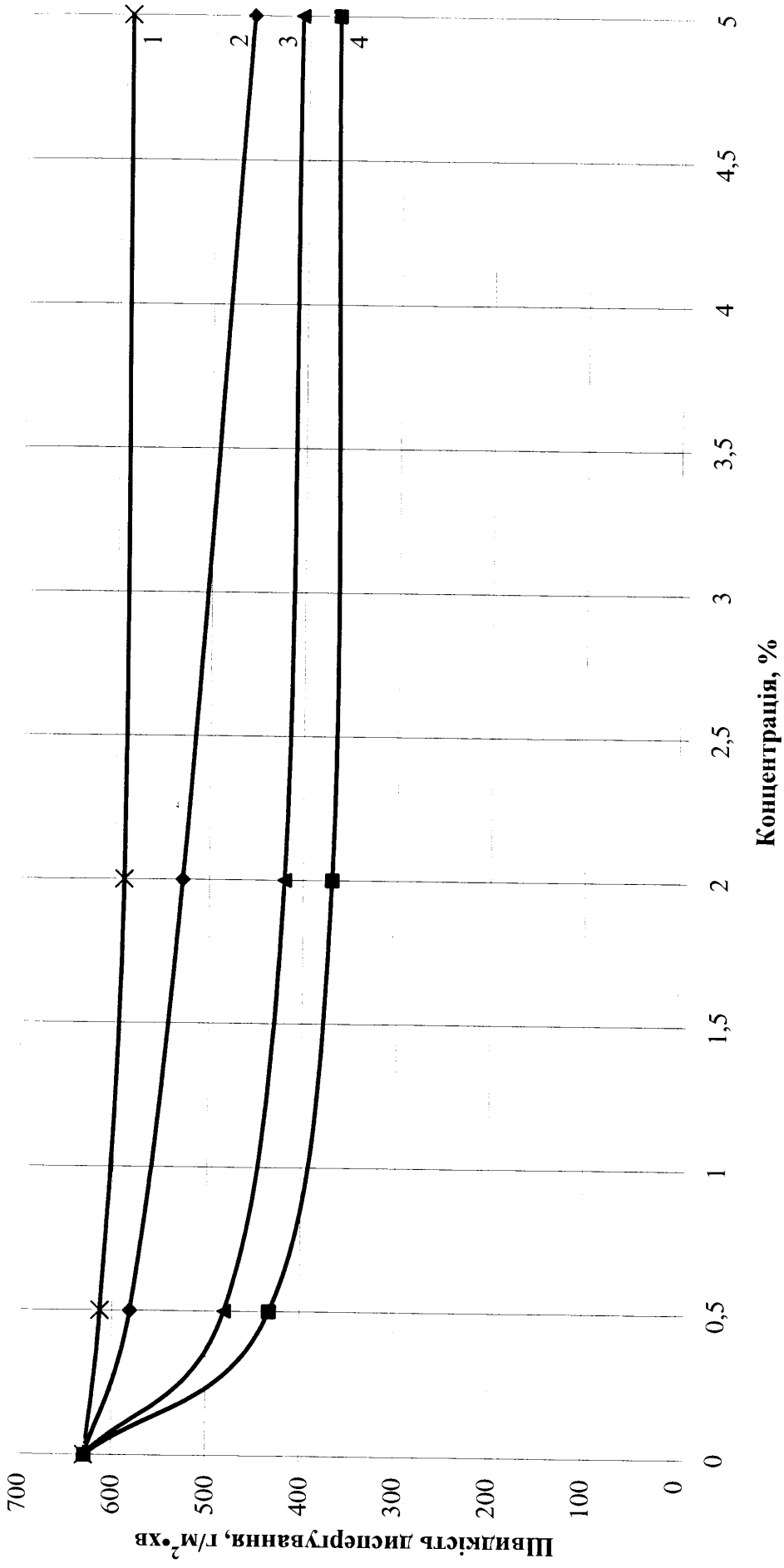
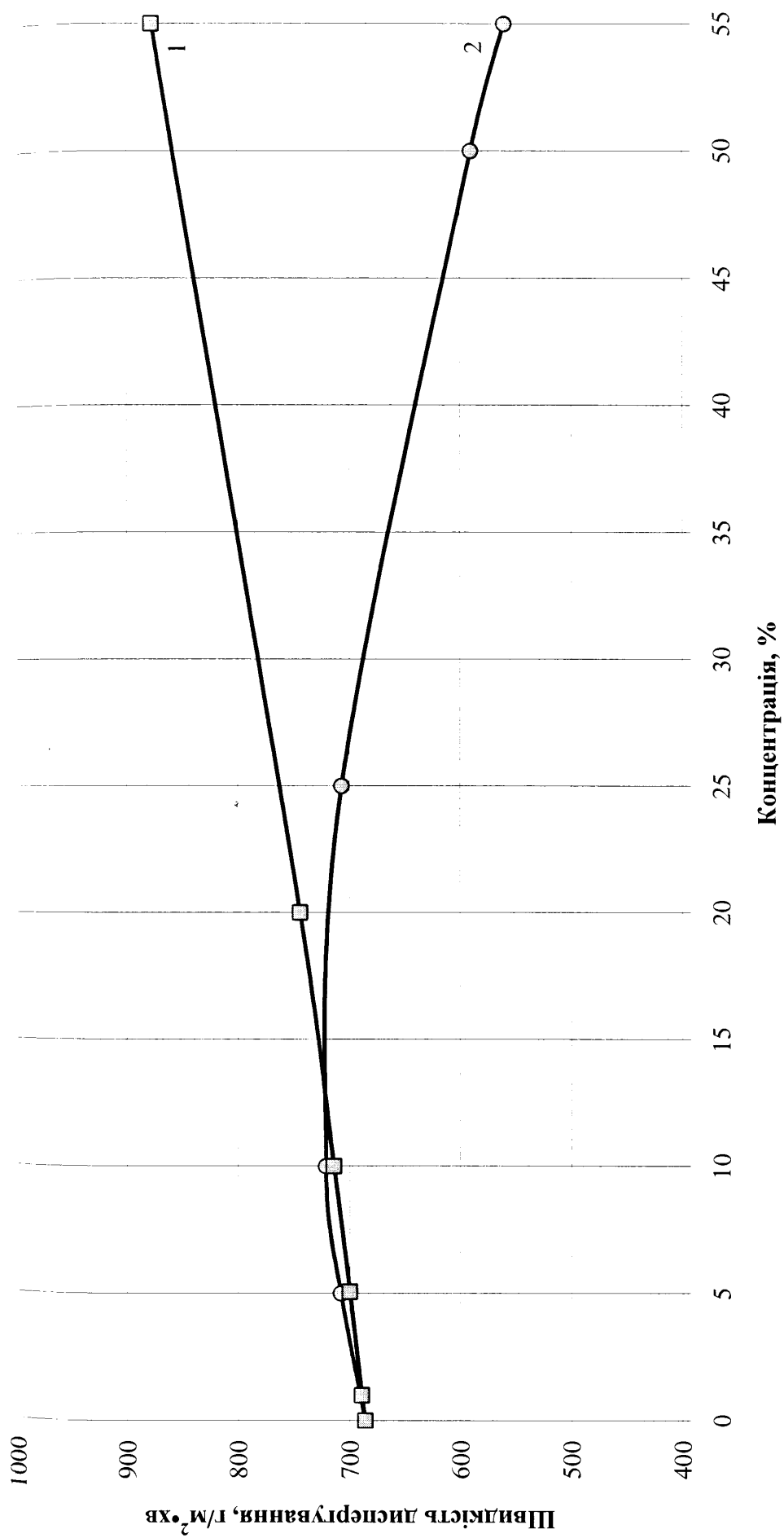


Рисунок 2.24 – Залежність швидкості диспергування глинистих кульок бентоніту в 10 % розчині  $HBF_4$  при температурі 20 °С від концентрації різних ПАР

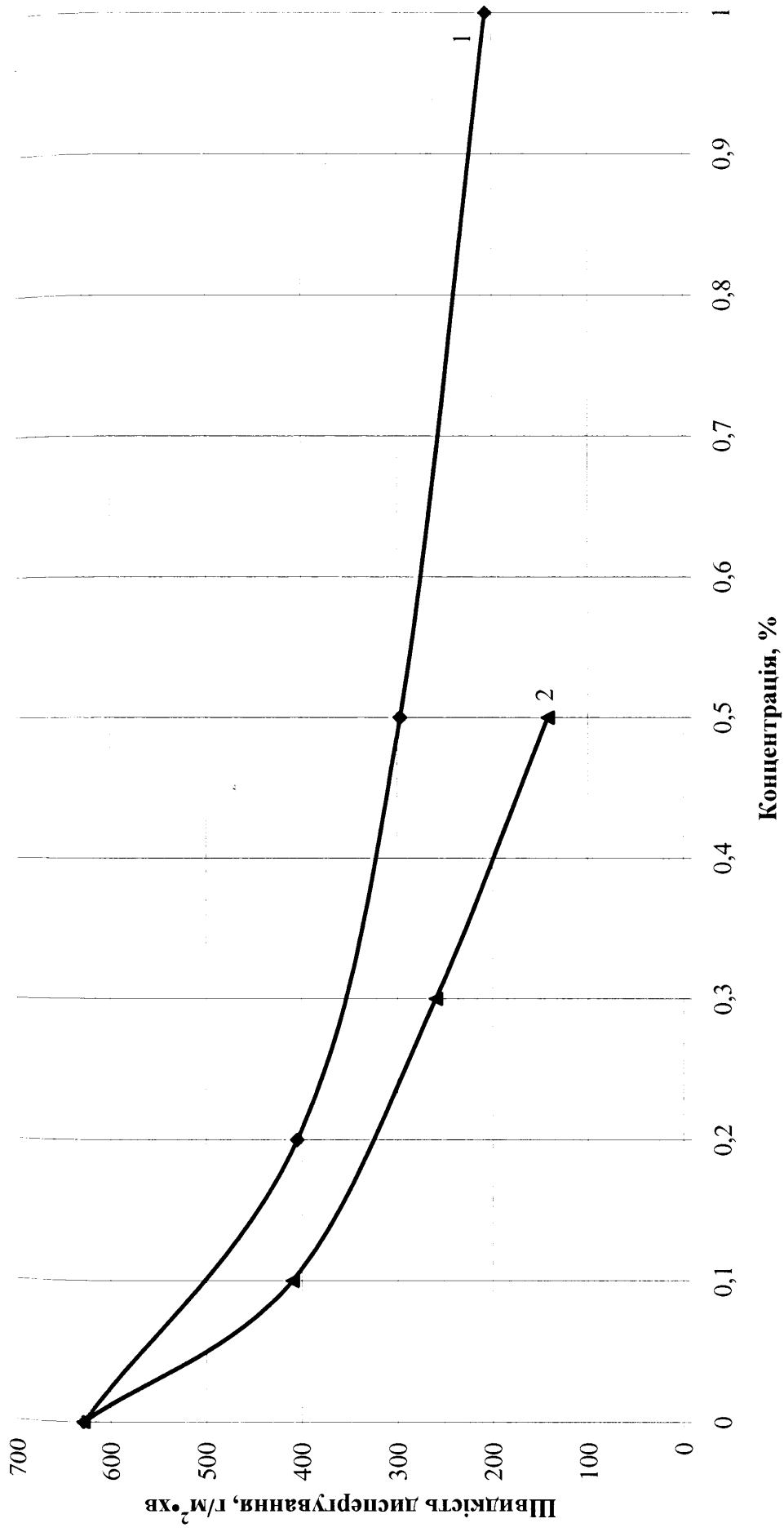
1 – коразол-1; 2 – СВК; 3 – жиринокс; 4 – савенол





1 – розчинник "Пропаніл"; 2 – метанол

Рисунок 2.25 – Залежність швидкості диспергування глинистих кулькок бентоніту в ГКР (5 %  $HCl$  + 10 %  $HBF_4$  + 3 % савенол) при температурі 20 °С від концентрації різних спиртів



1 – поліакриламід AN-125; 2 – біополімер С-1

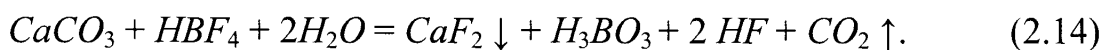
Рисунок 2.26 – Залежність швидкості диспергування глинистих кульок бентоніту в 10 % розчині  $HBF_4$

при температурі 20 °С від концентрації різних полімерів

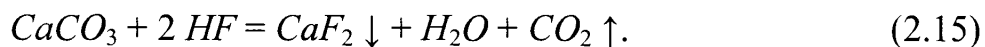
Отримані результати щодо диспергування глинистих частинок з нашарувань у розчин свідчать про те, що борофтористоводнева кислота володіє значними диспергуючими властивостями щодо руйнування глинистих нашарувань. За цим показником вона значно переважає фтористоводневу кислоту і поступається тільки соляній кислоті. Здатність  $HBF_4$  до розчинення глинистих частинок робить її перспективним реагентом для розглинізації привибійної зони. Серед поверхнево-активних речовин (що часто використовуються для розмивання глинистих нашарувань) як додаток до глинокислотних розчинів, які використовуються для розглинізації ПЗП, найбільш ефективними є катіоноактивні ПАР та суміш неіоногенних ПАР зі спиртами, оскільки вони спричиняють найменший негативний вплив на диспергуючу здатність борофтористоводневої кислоти.

### 2.3 Дослідження розчинності карбонатних матеріалів кислотними розчинами на основі борофтористоводневої кислоти

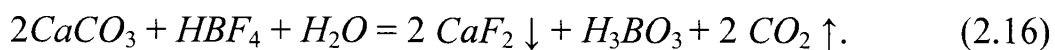
Карбонатні компоненти є другою породою, з якою може взаємодіяти борофтористоводнева кислота при глинокислотному діянні. Їх взаємодія відбувається з утворенням нерозчинного фториду кальцію:



Фтористоводнева кислота, що виділяється в результаті реакції, може взаємодіяти як з глинистими, так і з карбонатними компонентами:



В цілому реакцію кислоти з карбонатами можна описати наступним рівнянням:



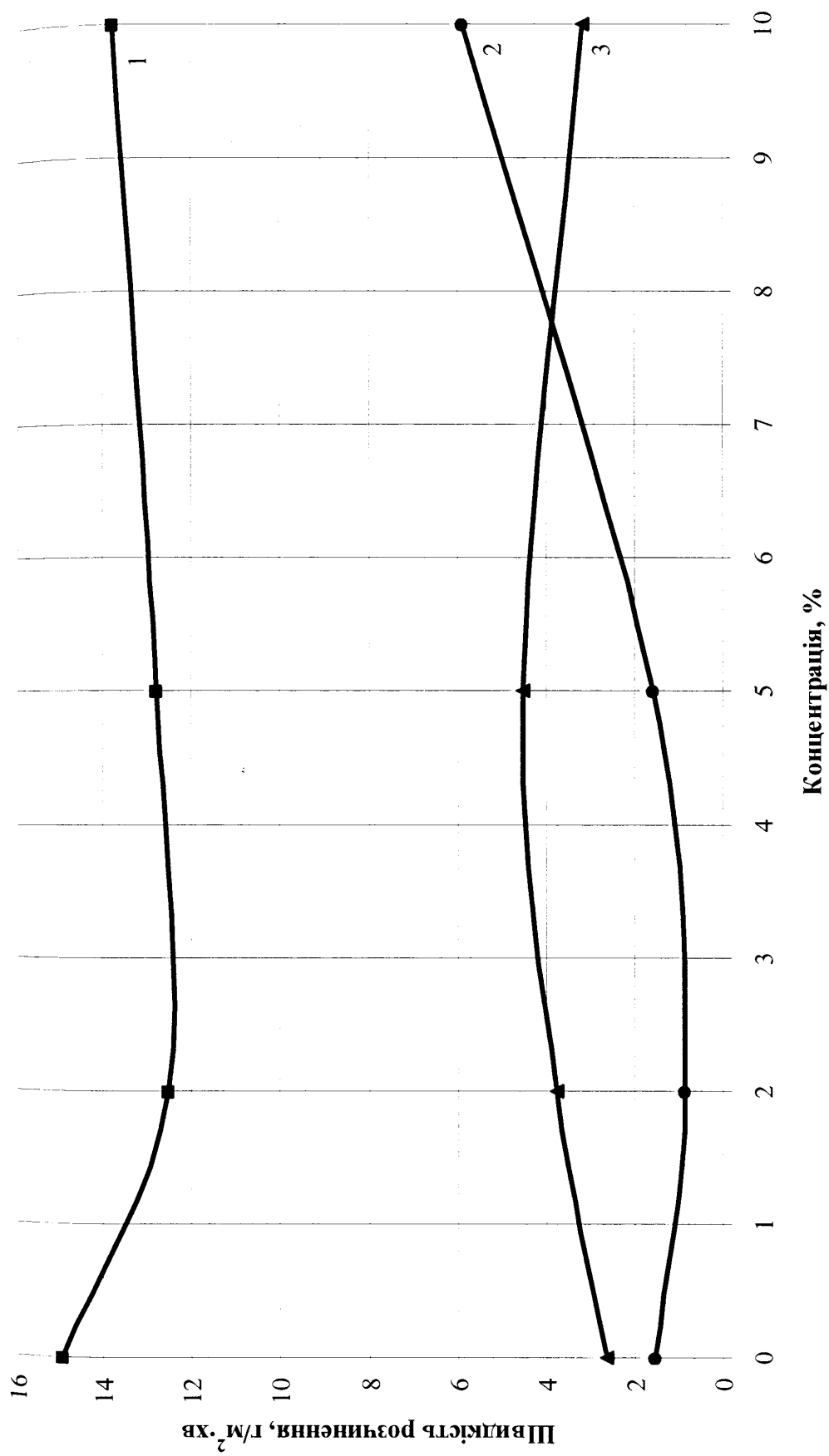
Утворення нерозчинного фториду кальцію в поровому колекторі може призводити до блокування порових каналів і, відповідно, до зниження проникності пласта. Тому при використанні борофтористоводневої кислоти в

карбонатних теригенних породах необхідно проектувати заходи щодо зниження їх карбонатності (попереднє нагнітання солянокислотних розчинів, використання кислотних сумішей, однією з кислот в яких є соляна, або оцтова, або фосфорна кислота тощо).

Дослідження розчинної здатності глинокислотних розчинів відносно до карбонатів здійснювали на взірцях крейди. Для цього взірці крейди площею поперечного перерізу  $1 \text{ см}^2$  і висотою  $2,5 \text{ см}$ , зважені на аналітичних вагах до п'ятого знаку, опускали в глинокислотний розчин, попередньо нагрітий до відповідної температури. Об'єм ГКР вибирали з розрахунку  $4 \text{ см}^3$  на  $1 \text{ см}^2$  поверхні карбонатного взірця. Час витримування взірця становив  $1 - 10 \text{ хв}$ . Взірець витягували, промивали водою і висушували при температурі вище  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  до постійної ваги та знову зважували. Втрата ваги, віднесена до одиниці площі його поверхні і часу, характеризує швидкість розчинення карбонатів у досліджуваному глинокислотному розчині.

Раніше було встановлено, що  $5 \%$  розчин борофтористоводневої кислоти при температурі  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  розчиняє крейду зі швидкістю  $0,49 \text{ г/м}^2\cdot\text{с}$  [1]. При цьому зі зростанням часу витримування від  $1$  до  $10 \text{ хв}$ . швидкість розчинення зменшується до  $0,19 \text{ г/м}^2\cdot\text{с}$ , хоча кількість карбонатів, що розчиняється, зростає від  $1,21$  до  $5,61 \%$ . Збільшення температури до  $75 \text{ }^\circ\text{C}$  призводить до зростання швидкості розчинення. При цьому різко зростає кількість розчиненого матеріалу – з  $2,16 \%$  за одну хвилину до  $21,09 \%$  через  $10 \text{ хв}$ .

Нами було продовжено дослідження механізму взаємодії ГКР на основі борофтористоводневої кислоти з карбонатними компонентами. Дослідження, проведені при температурі  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ , показали, що присутність іншої кислоти в глинокислотній суміші дещо змінює характер взаємодії  $\text{HBF}_4$  з карбонатами (рис. 2.27). У разі використання глинокислотного розчину на основі соляної та борофтористоводневої кислот швидкість розчинення карбонатів значно зростає порівняно з самою  $\text{HBF}_4$ . При цьому характер взаємодії в деякій мірі залежить і від концентрації фторвмісної кислоти. Зі збільшенням вмісту  $\text{HBF}_4$  у розчині



1 –  $\text{HBF}_4 + 10\% \text{HCl}$ ; 2 –  $\text{HBF}_4 + 10\% \text{H}_3\text{PO}_4$ ; 3 –  $\text{HBF}_4 + 10\% \text{CH}_3\text{COOH}$

Рисунок 2.27 – Вплив концентрації  $\text{HBF}_4$  на розчинність крейди сумішшю кислот при температурі 80 °С

від нуля до 1 % швидкість розчинення карбонатів поступово зменшується. Але з подальшим збільшенням концентрації  $HBF_4$  швидкість розчинення знову зростає, досягаючи при 15 % вмісту розчинності, характерної для чистої соляної кислоти.

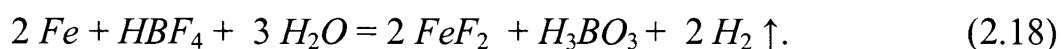
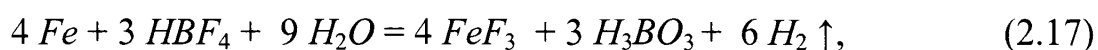
Таким чином, у ГКР на основі соляної та борофтористоводневої кислоти при розчиненні карбонатів основний вклад забезпечує соляна кислота. Борофтористоводнева кислота тільки при малій концентрації кислоти у суміші сприяє деякому зниженню розчинності. На відміну від соляної кислоти присутність фосфорної кислоти у складі ГКР суттєво змінює характер взаємодії. В інтервалі концентрацій  $HBF_4$  від 1 до 5 % присутність фосфорної кислоти практично не впливає на швидкість розчинення карбонатів. Тільки при більших концентраціях  $HBF_4$  спостерігається синергетичний ефект їх спільної дії (швидкість розчинення є вищою за значення, характерні для індивідуальних кислот). Для ГКР на основі оцтової кислоти характер взаємодії є відмінним від попередніх кислот. Так, із зростанням концентрації  $HBF_4$  до 5 % швидкість розчинення карбонатів ГКР повільно зростає, а при подальшому зростанні концентрації до 10 % також повільно зменшується.

Залежність розчинної здатності карбонатів сумішшю двох кислот носить досить складний характер і залежить від індивідуальних властивостей кожної з кислот. Отримані результати дозволяють зробити наступні практичні висновки. Із досліджених глинокислотних розчинів найменшою розчинною здатністю володіє суміш на основі фосфорної та борофтористоводневої кислоти. Це дозволяє використовувати вказану суміш для збільшення глибини кислотного діяння в пісковиках з карбонатним або карбонатно-глинистим цементом, оскільки вона буде забезпечувати незначну швидкість розчинення породи навіть за великого вмісту карбонатів. Для цієї мети також може бути застосована і суміш оцтової кислоти з  $HBF_4$ , яка, хоча і поступається попередній суміші, але значно переважає ГКР на основі соляної кислоти. Як сповільнювач швидкості розчинення карбонатів борофтористоводневу кислоту можна використовувати в кислотних сумішах тільки при застосуванні сильних кислот, таких як соляна або

фосфорна. В цьому разі вона при концентраціях до 3 % забезпечує гарантоване зниження швидкості розчинення карбонатів сильною кислотою.

#### 2.4 Дослідження корозійної активності кислотних розчинів на основі борофтористоводневої кислоти

Третім компонентом, з якою може взаємодіяти борофтористоводнева кислота при глинокислотному діянні, є метал підземного обладнання свердловини. Взаємодія заліза з кислотою відбувається з утворенням малорозчинного фториду заліза:



Малорозчинні фториди заліза у присутності соляної кислоти перетворюються у більш розчинні хлоридні солі. Проте, при нейтралізації кислотного розчину вони також перетворюються в малорозчинні гідроксиди заліза, що в поровому колекторі може призводити до блокування порових каналів і, відповідно, до зниження проникності пласта.

Вивчення корозійної активності різних кислот здійснюється на циліндричних пластинах, які виготовляють із сталі-45. Визначають площу вірця сталі та готують необхідний склад глинокислотного розчину, який прогрівають до необхідної температури. Об'єм глинокислотного розчину вибирають з таким розрахунком, щоб пластинка металу в кислотному розчині знаходилась в її середній третині. Потім підвішують вірець сталі у кислотному розчині і витримують його там впродовж двох годин. За зміною маси вірця сталі визначають швидкість корозії згідно з формулою:

$$V_k = \frac{\Delta m}{S \cdot t}, \quad (2.19)$$

де  $V_k$  – швидкість корозії, г/м<sup>2</sup>·год;

$\Delta m$  – зміна маси вірця до і після реакції, г;

$S$  – площа вірця сталі, м<sup>2</sup>;

$t$  – час витримування вірця, год.

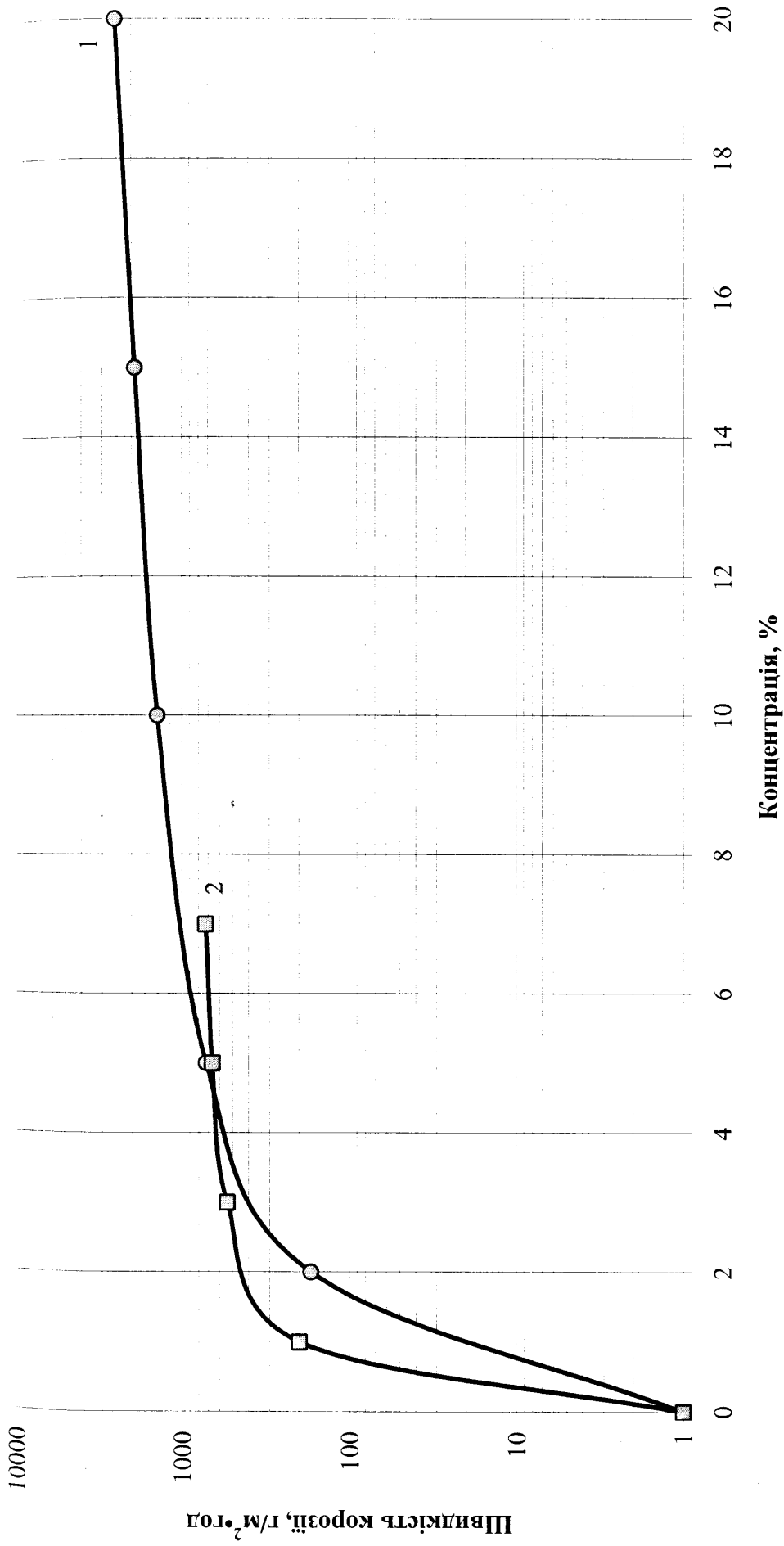
Дослідження корозійної активності борофтористоводневої кислоти показали, що за цим показником вона є подібною до фтористоводневої кислоти (рис. 2.28). Практично швидкість корозії сталі-45 знаходиться в одних межах для 5 % борофтористоводневої кислоти і для 5 % розчину  $HF$  [1]. Ці показники є значно меншими порівняно з соляною кислотою. Проте, для розчинів  $HBF_4$  використання інгібіторів корозії є необхідним. З цією метою були досліджені різні інгібітори кислотної корозії.

Встановлено, що найкращим інгібітором корозії для борофтористоводневої кислоти є ИКУ-118 за концентрації 0,5 % активної речовини в кислотному розчині (рис. 2.29), дещо поступаються йому в захисті при такій же концентрації інгібітори додікор та СВК. Інгібітори кислотної корозії такі, як АІ-600, коразол-1 та катапін КИ-1 при концентрації 0,5 % в розчині забезпечують також непогані показники захисту сталі-45, хоча дещо й поступаються згаданим раніше інгібіторам. Порівняння оптимальних концентрацій вказаних інгібіторів корозії в розчинах  $HCl$  та  $HBF_4$  свідчить про їх зростання в розчинах борофтористоводневої кислоти.

Проведені додаткові дослідження інгібіторів кислотної корозії як в стандартному глинокислотному розчині, так і в ГКР на основі борофтористоводневої кислоти (рис. 2.30) показали, що досліджені катіоноактивні ПАР необхідно застосовувати в даних типах розчинів, оскільки навіть при 0,2 – 0,3 % концентрації ПАР в розчині швидкість корозії зменшується практично на два порядки (з  $1800 \text{ г/м}^2 \cdot \text{год}$  до  $16-65 \text{ г/м}^2 \cdot \text{год}$ ), що забезпечує 96 – 99 % захист нафтопромислового обладнання від корозії при проведенні запланованих робіт. Подальше збільшення концентрації інгібіторів у кислотному розчині тільки покращує дані показники.

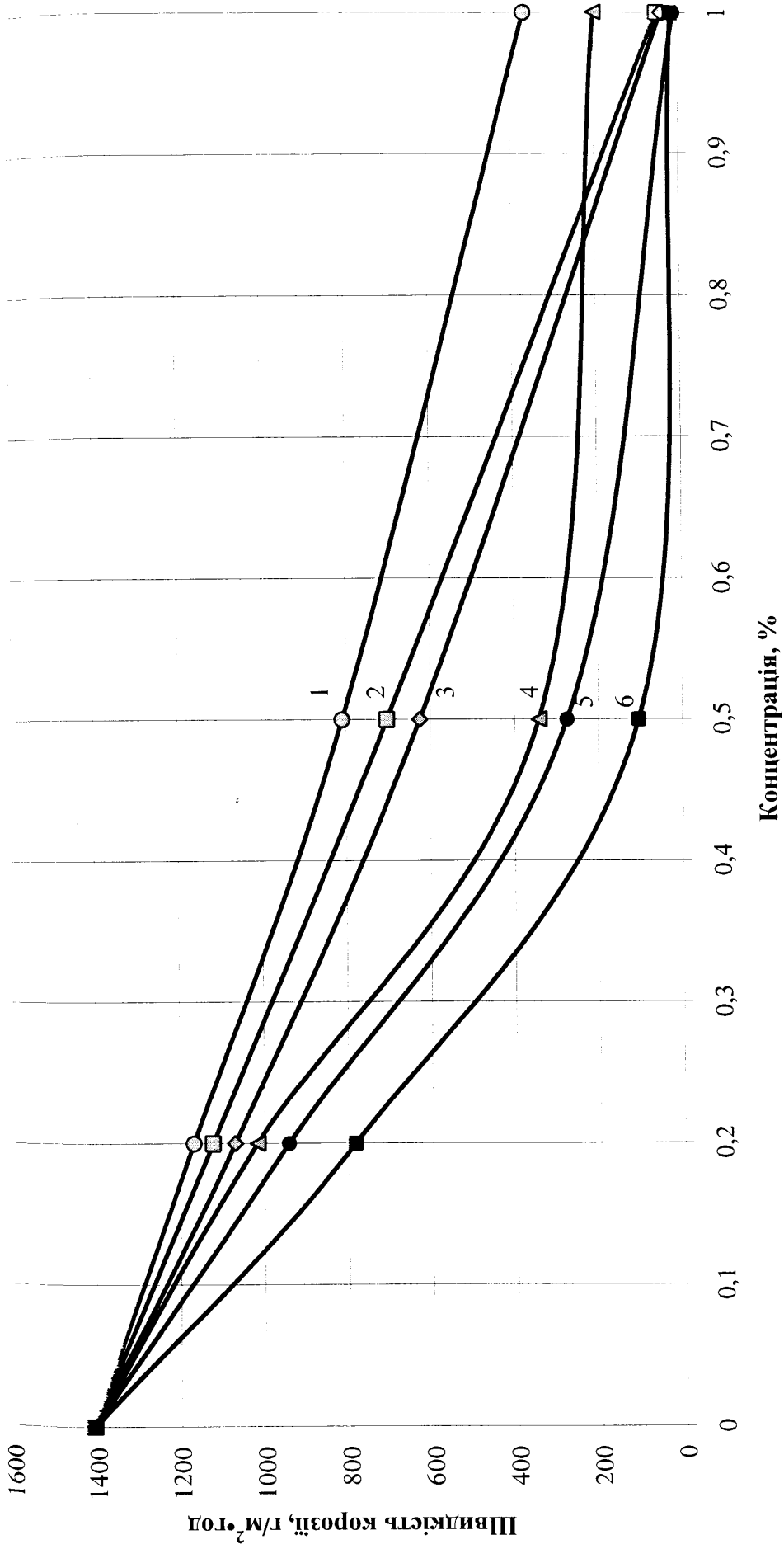
Порівняння корозійної активності глинокислотних розчинів на основі суміші  $HCl$  та  $HBF_4$  і самої борофтористоводневої кислоти свідчить про зменшення раціональної концентрації інгібітора корозії (особливо ИКУ-118 та додікор), за якої забезпечується максимальний захист металічної поверхні, та деяке зниження швидкості корозії сталі в суміші кислот. Це пов'язано, на нашу





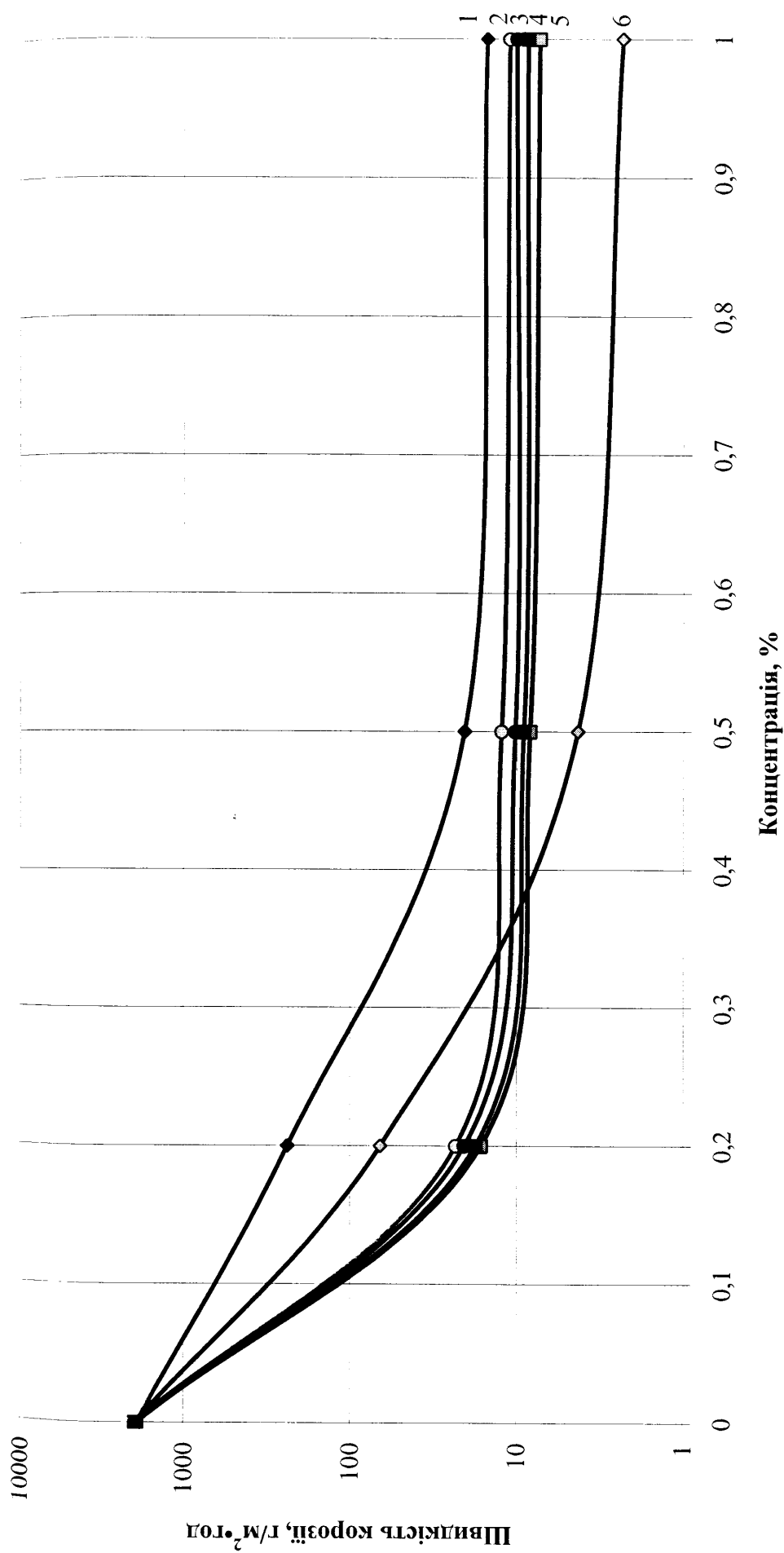
1 – HBF<sub>4</sub>;      2 – HF

Рисунок 2.28 – Вплив концентрації кислоти на корозію сталі-45 при температурі 80 °С



1 – катапін КІ-1; 2 – Коразол-1; 3 – АІ-600; 4 – СВК; 5 – Додікор 2725; 6 – ИКУ-118

Рисунок 2.29 – Вплив концентрації інгібітору кислотної корозії на швидкість корозії сталі-45 при температурі 80 °С в 10 % розчині борофтористоводневої кислоти



1, 6 – AI-600; 2, 3 – ИКУ-118; 4, 5 – Додікор 2725

Рисунок 2.30 – Вплив концентрації інгібітору кислотної корозії на швидкість корозії сталі-45 при температурі 80 °С в глинокислотному розчині (для 10 % HCl + 5 % HBF<sub>4</sub> криві 2, 5, 6; для 10 % HCl + 3 % HF криві 1, 3, 4)

думку, з негативним впливом аніону  $BF_4^-$  при його контакті з катіонним ПАР. При надлишку кислотного аніону він заміщає аніон у катіонному ПАР, що спричиняє зростання раціонального значення інгібітору кислотної корозії. Великий розмір аніону  $BF_4^-$  порівняно з аніоном  $Cl^-$  погіршує умови формування екрануючого шару з молекул катіонного ПАР на поверхні металу, що, відповідно, спричиняє зростання швидкості корозії сталі. В кислотній суміші, хоча і зростає кількість кислоти, але завдяки кращому формуванню екрануючого шару забезпечується зниження і раціональної концентрації інгібітора корозії, і швидкості корозії.

Використання інгібіторів кислотної корозії, що представляють собою катіоноактивні ПАР, крім захисту підземного обладнання від кислотного впливу, також забезпечують мінімальне зниження швидкості розчинення бентоніту чи швидкості диспергування глинистих нашарувань (за результатами попередніх досліджень). Це дозволяє рекомендувати досліджені інгібітори кислотної корозії для ефективного використання в глинокислотних розчинах на основі борофтористоводневої кислоти у свердловинах з різною пластовою температурою.

## 2.5 Дослідження впливу глинокислотних розчинів на основі борофтористоводневої кислоти на проникність взірців гірських порід

Дослідження фільтраційних властивостей глинокислотних розчинів на основі борофтористоводневої кислоти проводили за відомою методикою [134]. Перед початком експерименту відбирали природний вибурений керн або з існуючих родовищ, або з Надвірнянського кар'єру, котрому надавали правильні циліндричні розміри. Вказані дослідження здійснено на взірцях гірських порід, виготовлених із порід-колекторів продуктивних горизонтів нафтових і газових родовищ. З цією метою використано колектори Рудівського, Анастасіївського, Бугруватівського, Долинського родовищ (Україна) і Каспійського родовища імені Ю. Корчагіна (Російська Федерація). Також використовували взірці

гірських порід, що виготовлені з порід-колекторів Надвірнянського кар'єру. Враховуючи залежність ефективності використання досліджуваної кислоти від карбонатності породи її дослідження проводили на двох колекціях кернів: з малим та великим вмістом карбонатів у породі. Як взірці з малим (переважно до 3 %) вмістом карбонатів використано породи-колектори з Рудівського, Анастасіївського, Бугруватівського та Каспійського родовищ. Як взірці з великим (більше 5 %) вмістом карбонатів використано породи-колектори з Долинського родовища та Надвірнянського кар'єру. Характеристики отриманих взірців представлено в табл. Б.1 додатку Б.

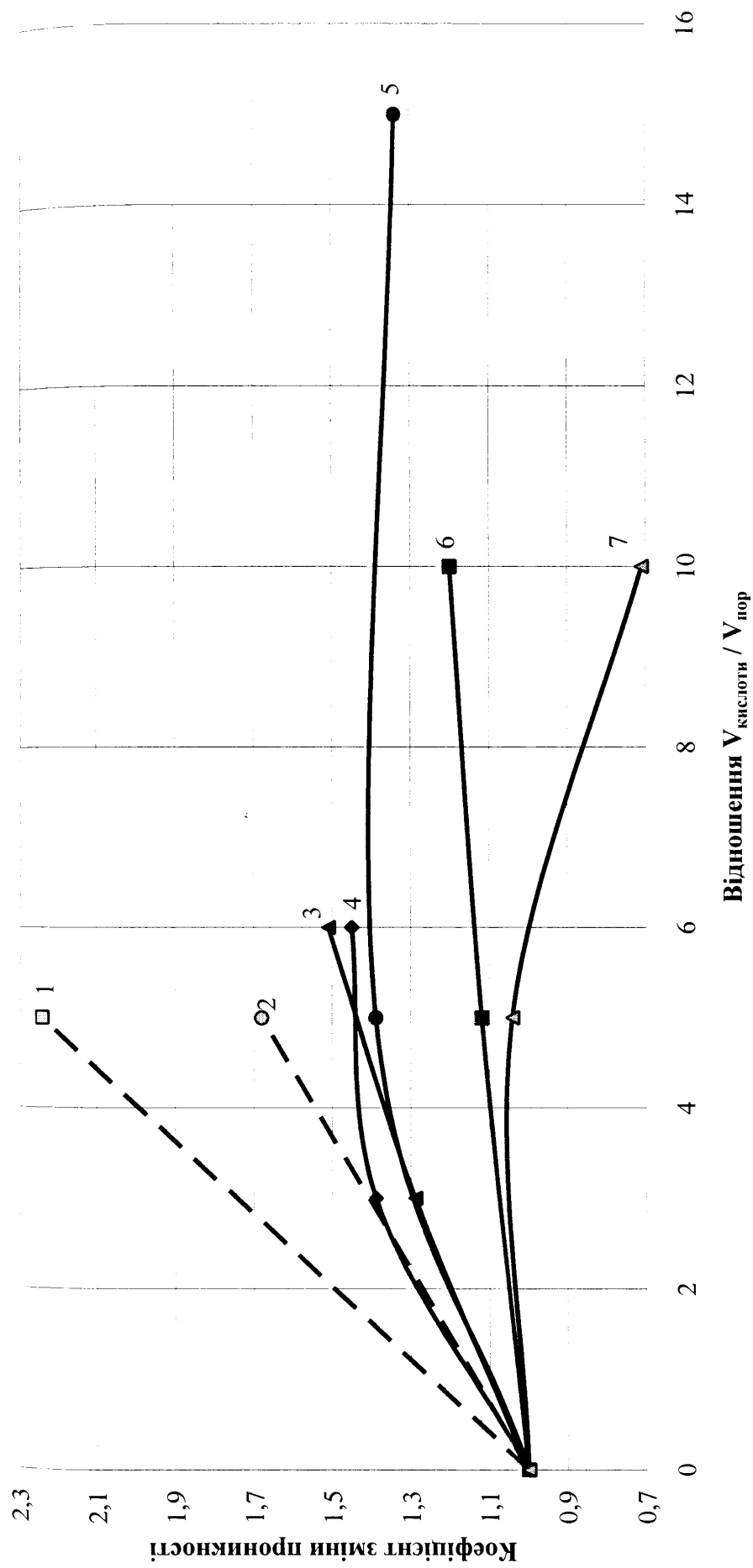
Після цього взірці вимірювали геометрично та за масою. Далі їх насичували мінералізованою водою й за різницею маси до і після насичення визначали поровий об'єм взірця. Надалі взірець або колекцію кернів вставляли у кернотримач, де до нього прикладали гірський тиск. За необхідності кернотримач нагрівали до заданої температури. При дослідженні нафтонасичених взірців у цих взірцях попередньо моделювали залишкову воду. Після проведення усіх підготовчих робіт визначали початковий коефіцієнт проникності за мінералізованою водою або нафтою. Після цього в досліджуваній взірець запомповували кислотну композицію, за необхідності її витримували у взірці. Далі знову визначали коефіцієнт проникності взірця.

У ході досліджень встановлено, що збільшення проникності взірців гірських порід після нагнітання глинокислотних розчинів на основі борофтористоводневої кислоти залежить як від складу кислотного розчину та часу витримання розчину, так і від інших чинників, таких як проникність та карбонатність взірця, рідина насичення, порядок нагнітання різних кислотних розчинів (див. табл. Б.1 додатку Б).

Встановлено, що при короткочасному витримванні (до однієї години) борофтористоводневої кислоти при її самостійному використанні у взірцях гірських порід з карбонатністю менше 3 % спостерігається збільшення проникності природних взірців. При цьому, чим менша початкова проникність взірця, тим більший коефіцієнт зростання проникності. Наприклад, взірець з

коефіцієнтом проникності  $15,2 \cdot 10^{-3}$  мкм<sup>2</sup> після оброблення 5 % розчином  $HBF_4$  збільшує проникність тільки в 1,02 раза, а взірець гірської породи з коефіцієнтом проникності  $1,05 \cdot 10^{-3}$  мкм<sup>2</sup> – вже в 1,71 раза. Найкращі показники щодо збільшення проникності природних взірців гірських порід отримано для умов Бугруватівського нафтового, та Сахалінського і Каспійського нафтогазоконденсатних родовищ (рис. 2.31). У цілому отримані результати щодо використання 5 – 10 % водного розчину  $HBF_4$  свідчать, що коефіцієнт проникності взірця при нагнітанні борофтористоводневої кислоти максимально зростає в два рази. Це свідчить про можливість самостійного використання цієї кислоти за оптимальних умов (відсутності карбонатів у породі або їх незначному вмісті – до 3 %).

Застосування 5 – 10 % водних розчинів  $HBF_4$  порівняно зі стандартним глинокислотним розчином спричиняє отримання менших показників зростання коефіцієнта проникності пісковиків. Наприклад, нагнітання однакових об'ємів 5 % розчину  $HBF_4$  та суміші 10 %  $HCl$  з 2 %  $HF$  через взірці з Рудівського родовища з однаковою карбонатністю та проникністю призводить до зростання коефіцієнта проникності у першому випадку в 1,31 раза (взірець № 0003) та в 2,24 раза у другому випадку (взірець № 0004). Тобто, використання глинокислотного розчину на основі соляної та фтористоводневої кислот порівняно з чистою борофтористоводневою кислотою збільшує проникність на 93 %. Для умов порід Анастасіївського родовища ці показники становлять 1,12 (взірець № 0020) та 1,68 (взірець № 0021) відповідно, а різниця коефіцієнтів – 56 %. У цьому відношенні борофтористоводнева кислота є сповільнено діючою кислотою порівняно зі стандартним глинокислотним розчином на основі суміші соляної та фтористоводневої кислот. Завдяки сповільненню швидкості розчинення породи використання борофтористоводневої кислоти забезпечить збільшення глибини глинокислотного діяння на продуктивний пласт. Це особливо важливо при зростанні пластової температури, оскільки вона спричиняє зростання швидкості розчинення та швидку нейтралізацію кислотних розчинів, та при проведенні повторних методів кислотного діяння. В



1 – Рудівське (№ 0004,  $K_0 = 0,0075 \text{ мкм}^2$ ); 2 – Анастасівське (№ 0021,  $K_0 = 0,0115 \text{ мкм}^2$ );

3 – Каспійське (№ 0052,  $K_0 = 0,00077 \text{ мкм}^2$ ); 4 – Бугруватівське (№ 0032,  $K_0 = 0,0465 \text{ мкм}^2$ );

5 – Рудівське (№ 0005,  $K_0 = 0,00202 \text{ мкм}^2$ ); 6 – Анастасівське (№ 0020,  $K_0 = 0,0114 \text{ мкм}^2$ ); 7 – Рудівське (№ 0006,  $K_0 = 0,00365 \text{ мкм}^2$ )

Рисунок 2.31 – Вплив нагнітання 5-10 % розчинів  $\text{HBF}_4$  (криві 3 – 7) та суміші 10 %  $\text{HCl}$  та 2 %  $\text{HF}$  (криві 1 – 2)

на проникність природних взірців гірських порід

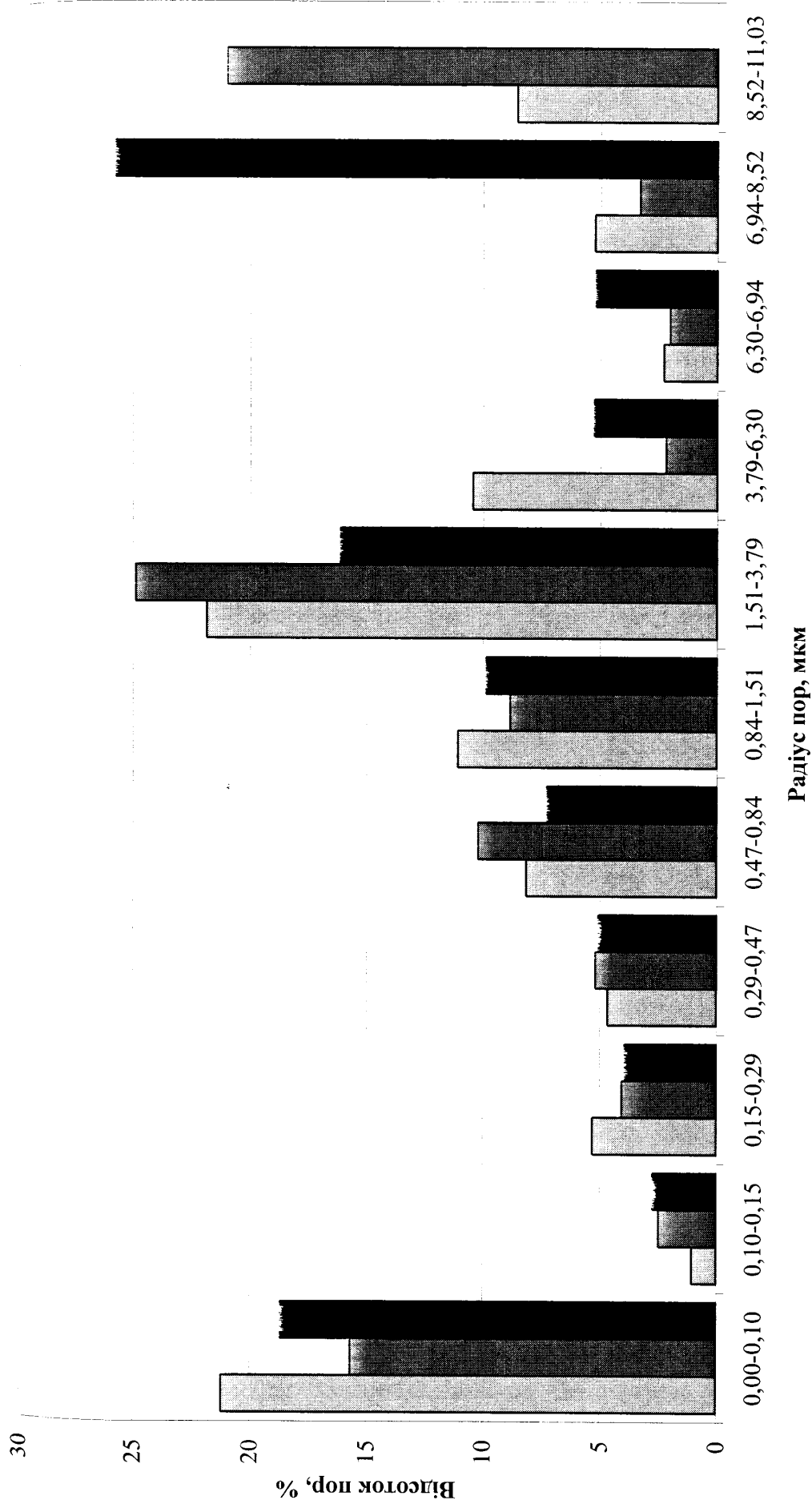
реальному пласті запомповування ГКР на основі борофтористоводневої кислоти порівняно з фтористоводневою кислотою забезпечить отримання менших показників зростання проникності у привибійній зоні пласта та збільшення проникності у віддаленій зоні пласта (що неможливо досягнути при застосуванні стандартних глинокислотних розчинів через високу активність соляної та фтористоводневої кислот).

При самостійному використанні водного розчину  $HBF_4$  обов'язково необхідно враховувати карбонатність породи продуктивного пласта через можливість утворення нерозчинного фториду кальцію в поровому колекторі. Наприклад, для умов колекторів Рудівського газоконденсатного родовища (керни віднесені до групи порід з малою карбонатністю) після невеликого початкового зростання проникності наступне нагнітання борофтористоводневої кислоти призводить до зниження проникності взірця. Наприклад, для взірця № 0005 з карбонатністю 2,3 % нагнітання перших п'яти порових об'ємів 5 % розчину  $HBF_4$  спричиняє зростання коефіцієнта проникності в 1,39 раза. Наступне нагнітання десяти порових об'ємів 5 % розчину  $HBF_4$  спричиняє зниження коефіцієнта проникності на 5 %. Зростання карбонатності породи погіршує показники зростання проникності. Так, для взірця № 0006 з карбонатністю 6,7 % нагнітання перших п'яти порових об'ємів 5 % розчину  $HBF_4$  призводить до зростання коефіцієнта проникності тільки в 1,04 раза. Наступне нагнітання п'яти порових об'ємів 5 % розчину  $HBF_4$  спричинило зниження коефіцієнта проникності взірця до значення 71 % від початкового. При використанні більш карбонатних пісковиків (родовища Прикарпаття) період зростання проникності при нагнітанні розчину  $HBF_4$  взагалі не спостерігається – відбувається блокування порових каналів завдяки інтенсивному утворенню нерозчинного фториду кальцію. Так, для взірця № 0940 з карбонатністю 8,6 % нагнітання перших трьох порових об'ємів 5 % розчину  $HBF_4$  спричиняє зниження коефіцієнта проникності до значення 69 %, а наступних п'яти порових об'ємів – до значення 21 % від початкового.



Аналіз гістограми розподілу порових каналів після нагнітання борофтористоводневої кислоти у взірець № 11810 показує, що її використання призводить до зменшення частки дрібних пор та зростання пор великого діаметра (рис. 2.32). Про це свідчить зменшення кількості пор з діаметром до 0,1 мкм з 22 до 16 %. Частка великих пор (особливо з діаметром 1,5 – 3,8 мкм та 8,5 – 11 мкм) при цьому зростає. Все це в комплексі забезпечує зростання проникності взірця з 0,0036 до 0,005 мкм<sup>2</sup> (для відрізаної частини взірця зростання коефіцієнта проникності є більшим і становить 152 %). Наступне нагнітання у взірець стандартного ГКР (10 % *HCl* + 2 % *HF*), хоча і забезпечує зростання його проникності, але призводить до утворення пелітових частинок, накопичення яких у порових звуженнях спричиняє зростання частки пор малих розмірів та зникнення порових каналів з діаметром 8,5 – 11 мкм. Цією зміною співвідношення порових каналів можна пояснити зниження проникності другої відрізаної частини в 0,86 раза при зростанні проникності основного взірця в 2,36 раза. Тобто, накопичення утворених пелітових частинок у звуженнях порових каналів у торцевій частині взірця при зворотному його промиванні, відповідно, спричиняє зниження коефіцієнта його проникності. Отримані результати свідчать про основну перевагу борофтористоводневої кислоти при концентраціях до 5 % над стандартним ГКР – зниженні частки пелітових частинок завдяки меншій швидкості розчинення породи при глинокислотному діянні на продуктивний пласт. Про негативний вплив утворення глинистих частинок малого розміру (особливо зі зростанням температури та глинистості пластів) свідчить часткове зниження проникності торцевої частини взірця гірської породи № 11810.

Наступне нагнітання солянокислотного розчину після 1 – 10 % розчинів борофтористоводневої кислоти дозволяє додатково підвищувати проникність порових колекторів. Це явище характерне як для взірців, в яких отримано зростання коефіцієнта проникності після нагнітання  $\text{HBF}_4$ , так і для взірців, в яких спостерігається зниження проникності. У першому випадку (взірець № 0020) зростання проникності відбувається завдяки розчиненню карбонатних



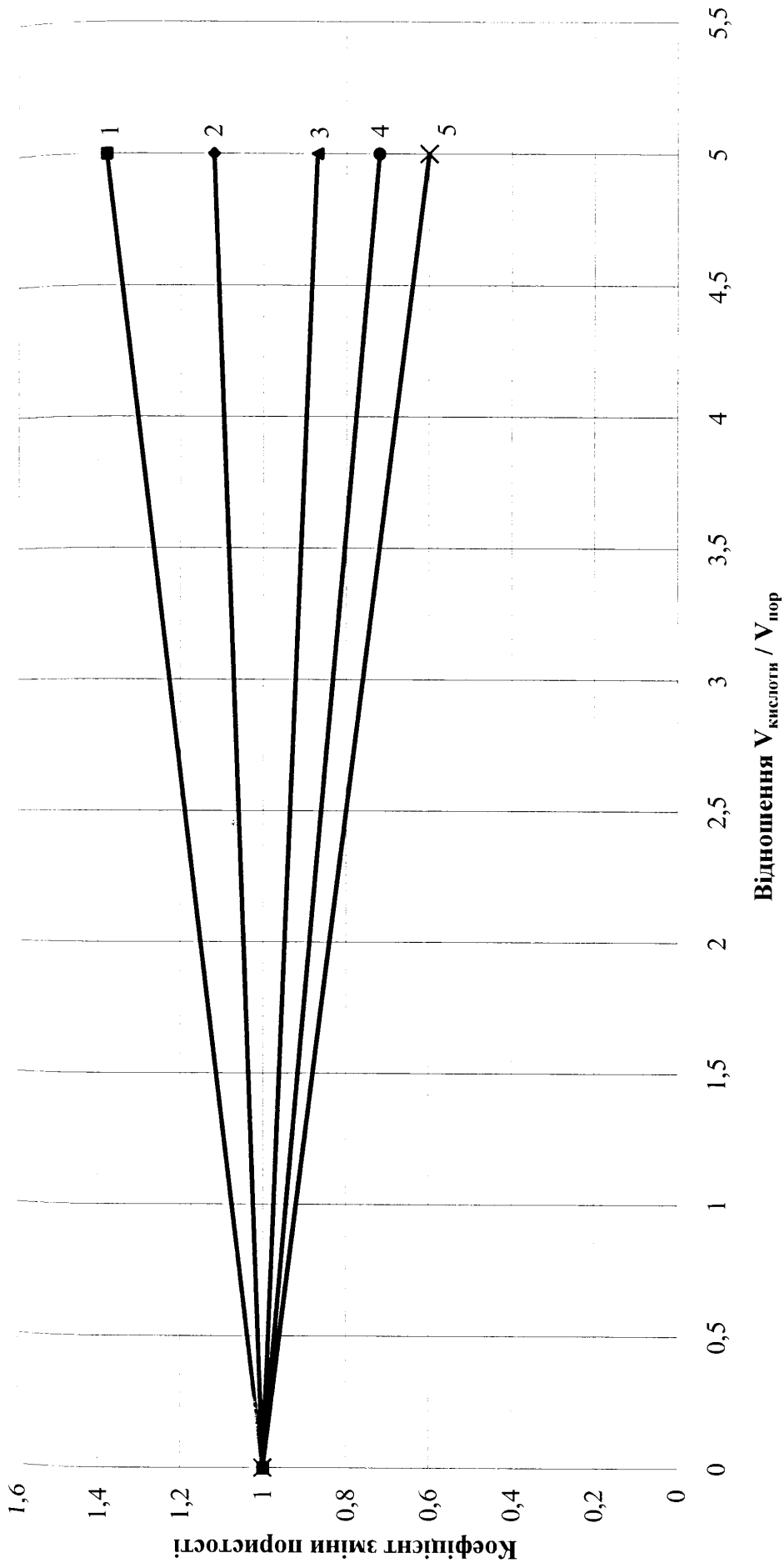
□ – до експерименту    ▨ – після нагнітання 5 %  $HBF_4$     ■ – після нагнітання ГКР

Рисунок 2.32 – Гістограма розподілу порових каналів за розмірами в торцевій частині зрізця 11810 до і після нагнітання 5 % розчину  $HBF_4$  та ГКР (10 %  $HCl$  + 2 %  $HF$ )

компонентів, розблокованих при попередньому глинокислотному діянні. У другому випадку (взірці №№ 0006 та 0009) зростання проникності відбувається завдяки розчиненню фториду кальцію, що випадає в осад при розчиненні карбонатних пісковиків. Тому проведення солянокисотної дії після нагнітання розчинів  $HBF_4$  є достатньо раціональним фактором, оскільки забезпечує зростання коефіцієнта проникності взірців на 19 – 67 %. Особливо важливим це є при ускладненнях, що можуть виникати в процесі ГКД – при отриманні низьких показників зростання проникності продуктивного пласта або при зниженні проникності через неврахування певних чинників (малі об'єми ГКР, мале обводнення продукції свердловини, висока глинистість, покриття карбонатних компонентів породи глинистою кіркою тощо) на стадії проектування технології ГКД. У таких умовах послідовне використання глинокислотного та солянокислотного розчинів забезпечує отримання значних позитивних результатів. Зростання проникності порід спостерігається при застосуванні не тільки соляної кислоти, але і стандартного ГКР. У разі застосування суміші соляної та фтористоводневої кислот після самостійного використання розчину  $HBF_4$  коефіцієнт зростання проникності є майже подібним до СКР – від 5 до 66 % (взірці №№ 0011, 0032).

Значною мірою на зростання проникності взірців порід впливає рідина насичення. Встановлено, що для умов колекторів Рудівського та Решетняківського родовищ нагнітання 2 – 5 % розчинів борофтористоводневої кислоти в об'ємі 2 – 5  $V_{пор}$  залежно від рідини насичення спричиняє як зростання, так і зниження коефіцієнта проникності. Найкращі показники щодо зростання коефіцієнта проникності після нагнітання кислоти забезпечує використання 2 % розчину хлориду калію (рис. 2.33).

Використання вуглеводневих рідин (гас, нафта) через блокування поверхні породи під час взаємодії спричиняє зниження показника зростання, хоча вони залишаються ще позитивними. За певних умов (у разі нафти з високим вмістом асфальтосмолопарафіністих речовин) нагнітання борофтористоводневої кислоти може спричинити і зниження проникності



1 – 2 % KCl; 2 – газ; 3 – 2 % CaCl<sub>2</sub>; 4 – 5 % CaCl<sub>2</sub>; 5 – 10 % CaCl<sub>2</sub>

Рисунок 2.33 – Вплив рідини насичення та об'єму пропомповування на зміну коефіцієнта проникності  
взірців після нагнітання 2 – 5 % розчинів HBF<sub>4</sub>

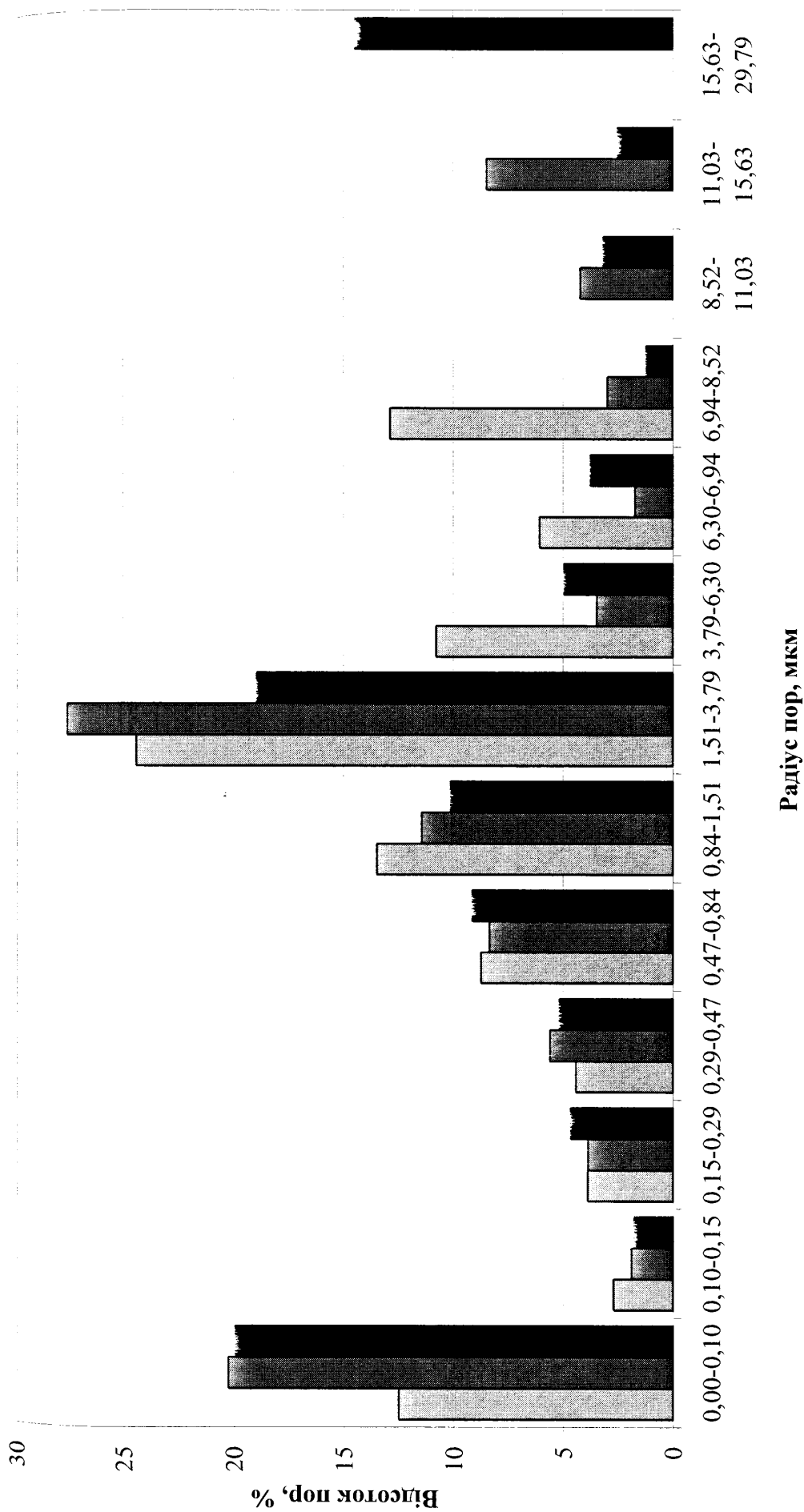
взірців гірських порід. За присутності хлориду кальцію в рідині насичення спостерігається зниження коефіцієнта проникності взірців через утворення нерозчинного фториду кальцію. При цьому збільшення концентрації хлориду кальцію в рідині насичення з 2 до 10 % призводить до зниження коефіцієнта проникності взірця з 87 % до 60 % (тобто блокуючий ефект від збільшення концентрації хлориду кальцію та кислоти зростає).

Також визначали вплив часу витримання глинокислотного розчину в пласті на коефіцієнт збільшення його проникності. В ході досліджень встановлено, що збільшення часу витримання ГКР у поровому середовищі негативно впливає на проникність взірців гірських порід. Так, при 4-годинному витриманні 5 % розчину  $HBF_4$  в керні спостерігається як збільшення, так і зменшення коефіцієнта їх проникності (взірці №№ 0005, 0006, 0007, 0008). Так, в одному з випадків отримано 4 % збільшення проникності, а в усіх інших – зменшення проникності на 5 – 28 %. Збільшення витримання до 8 год призвело до зменшення коефіцієнта проникності взірця на 5 % (взірець № 0009). Таким чином, отримані результати дозволяють зробити наступний висновок: борофтористоводневу кислоту можна витримувати в поровому колекторі, але оптимальний час витримання не має перевищувати 4 год.

Збільшення концентрації  $HBF_4$  в глинокислотному розчині з 5 до 10 % суттєвого зростання проникності декарбонізованих взірців не забезпечує. Так, нагнітання 10 % розчинів  $HBF_4$  у взірці порід з Анастасіївського та Бугруватівського родовищ, що попередньо були оброблені значним об'ємом 10 % розчину соляної кислоти, забезпечили зростання коефіцієнта проникності взірців на рівні 5 % розчину  $HBF_4$  (110 – 150 % проти 102 – 171 % для менш концентрованого розчину). Отримані результати свідчать про те, що використання низькоконцентрованих (1 – 10 %) розчинів борофтористоводневої кислоти при самостійному нагнітанні забезпечує отримання достатніх показників зростання проникності взірців гірських порід при зниженні швидкості їх розчинення та кількості утворених пелітових частинок.

Подальше збільшення концентрації  $HBF_4$  в глинокислотному розчині з 10 до 15% призводить до зростання швидкості розчинення породи, що, відповідно, призводить до зростання кількості пелітових частинок. Такий механізм взаємодії кислоти з породою спричиняє зростання пор малого розміру з 12,5 до 20,5 % та зростання частки пор великого діаметра розміром 1,5 – 3,8 мкм та 8,5 – 15,6 мкм (рис. 2.34). Завдяки цьому коефіцієнт проникності відрізаної частини взірця зростає в 1,75 раза, а основної частини керна через перенесення пелітових частинок ще в процесі нагнітання кислоти – навпаки, зменшується до значення 0,75 від початкового. Наступне нагнітання у взірець стандартного ГКР (10 %  $HCl$  + 2 %  $HF$ ) практично не змінює частку пор з діаметром до 1,51 мкм, але забезпечує створення порових каналів з діаметром 15,6 – 29,8 мкм, яких в колекторі взагалі не було. Це призводить до того, що коефіцієнт проникності відрізаної частини зростає в 3,4 раза, а основного взірця – тільки в 1,08 раза. Такі результати пов'язані з тим, що фільтрація глинокислотного розчину першого і другого складів відбувається поровими каналами середнього та великого діаметра. Утворення пелітових глинистих частинок спричиняє блокування малих пор та фільтрацію рідини виключно високопроникними порами. Таким чином, зростання концентрації  $HBF_4$  в глинокислотному розчині спричиняє спочатку зростання швидкості розчинення породи, а потім – зростання кількості утворених пелітових частинок, які за певних умов призводять до зниження проникності взірця. Це свідчить про те, що борофтористоводнева кислота при високих концентраціях (15 % і вище) за механізмом дії стає більш подібною до стандартного ГКР.

При фільтрації борофтористоводневої кислоти за малих (1 – 10 %) концентрацій через взірець гірської породи взаємодія кислоти з породою відбувається повільніше, що в кінцевому результаті призводить до меншої кількості розчиненої породи та до менших значень зростання її проникності. Така особливість поведінки борофтористоводневої кислоти при фільтрації в поровий колектор робить її більш перспективною кислотною системою, ніж стандартний глинокислотний розчин для збільшення глибини діяння на



□ – до експерименту; ■ – після нагнітання 15 %  $\text{HF}$ ; ■ – після нагнітання глінокислоти

Рисунок 2.34 – Гістограма розподілу порових каналів за розмірами в торцевій частині взірця I 1812 до і після нагнітання 15 % розчину  $\text{HF}$  та ГР (10 %  $\text{HCl}$  + 2 %  $\text{HF}$ )

продуктивний пласт, але менш ефективною системою для розчинення привнесених глинистих забруднень. Сповільнення процесу розчинення породи забезпечує перенесення активної кислоти в глибину колектора, що особливо важливо при зростанні пластової температури. В комплексі зі здатністю борофтористоводневої кислоти містити більшу кількість іонів фтору та передавати у водний розчин не більше 0,2 – 0,3 % вільної фтористоводневої кислоти такий механізм взаємодії забезпечує діянню на віддалену зону продуктивного пласта, яка в звичайних умовах фтористоводневою кислотою практично не обробляється.

Проведений комплекс експериментальних досліджень підтверджує той факт, що борофтористоводнева кислота є сповільнено діючою кислотою, яка забезпечує збільшення глибини дії на теригенну породу, основу якої складають силікатні та глинисті компоненти. Така властивість борофтористоводневої кислоти робить її найбільш перспективною кислотою для діянню на породу теригенного колектору, що характеризуються наявністю виключно глинистого цементу. В таких умовах застосування стандартного глинокислотного розчину призводить до інтенсивного розчинення глин, у результаті чого може утворюватись значна кількість нерозчинних продуктів та пелітових глинистих частинок. У комплексі з руйнуванням скелету породи це призводить до негативного результату – зменшення проникності глинистого взірця породи. Сповільнений характер взаємодії борофтористоводневої кислоти в умовах такого колектору зменшить утворення нерозчинних продуктів та кількість пелітових глинистих частинок, які утворюються в результаті реакції, що забезпечить збереження основного скелету породи та збільшення його проникності.

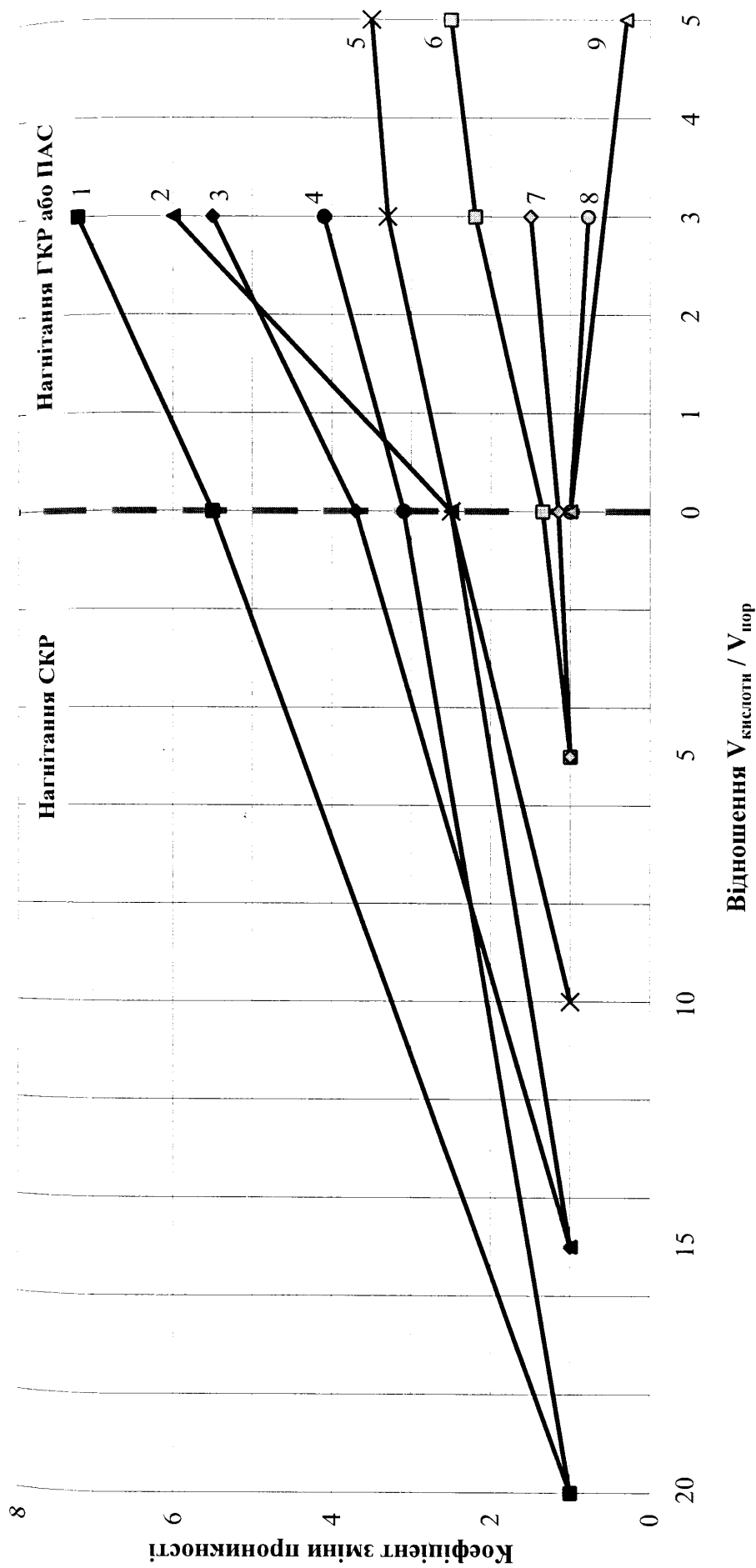
Здатність борофтористоводневої кислоти самостійно збільшувати проникність теригенних взірців може бути використана в поверхнево-активних системах зі збільшеною адсорбційною здатністю з метою збільшення адсорбції ПАР на поверхні та розміру порових каналів. Суттєвою різницею між поверхнево-активною системою (0,5 – 5 % неіоногенної ПАР та 0,5 – 5 %  $HBF_4$ )



та глинокислотним розчином є присутність поверхнево-активної речовини та невелика концентрація  $HBF_4$ . У разі використання поверхнево-активних систем зі збільшеною адсорбційною здатністю у водонасичених взірцях спостерігається зростання їх проникності за умови незначної карбонатності породи або попереднього оброблення взірця надлишком солянокислотного розчину для розчинення значної кількості карбонатних компонентів (рис. 2.35). Кратність зростання проникності взірців при використанні поверхнево-активних систем знаходиться у межах, що характерні для водних розчинів  $HBF_4$ . Тільки при нагнітанні складної суміші (10 %  $HCl$ , 5 %  $HBF_4$  та 1 % савенола) у взірці № 0932 отримано подвійне зростання коефіцієнта проникності.

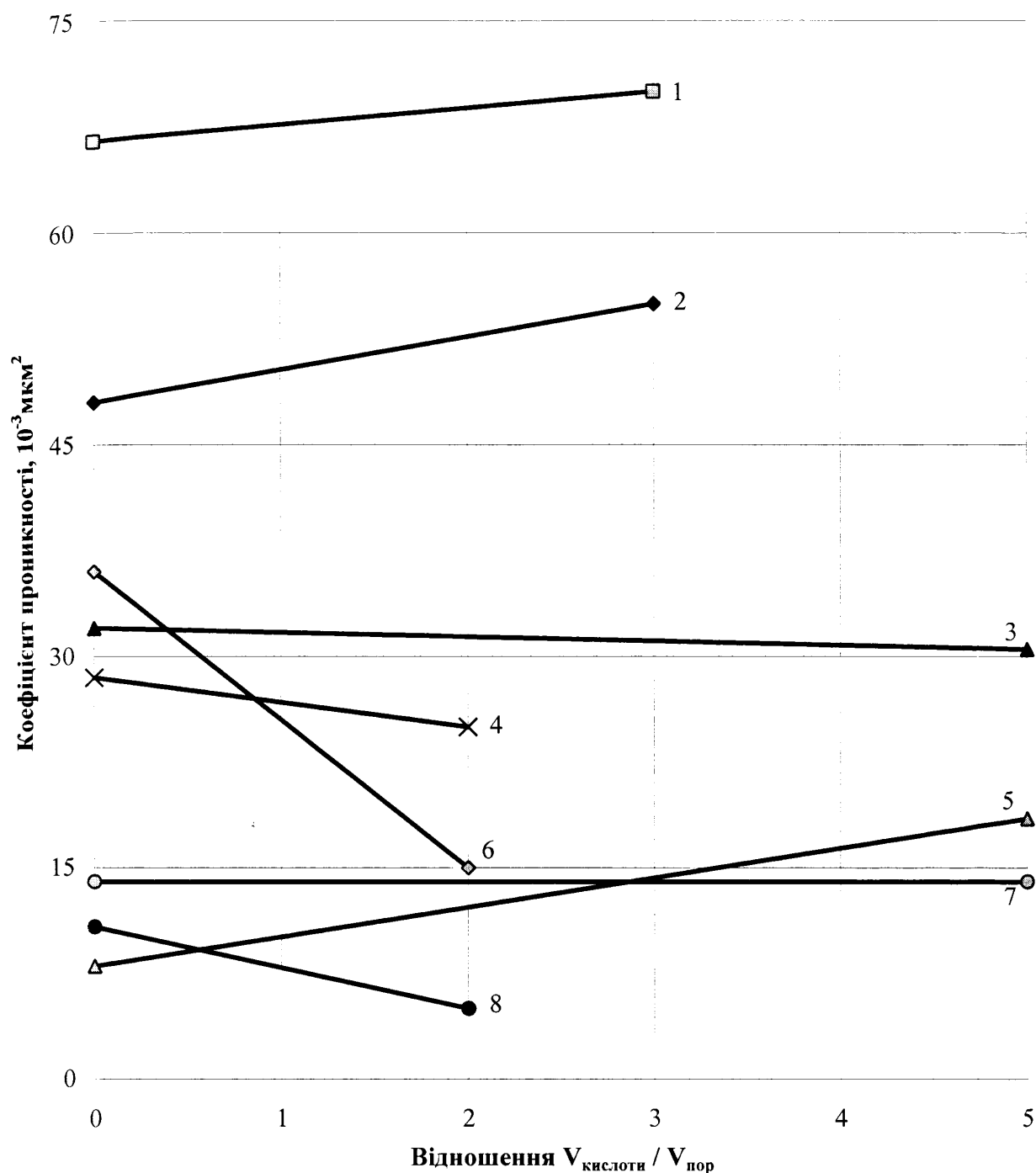
У разі водонасичених взірців з високою карбонатністю (взірці №№ 0940 і 0947) та нафтонасичених взірців нагнітання поверхнево-активних систем, навпаки, призводить до зниження їх проникності. У першому випадку причиною зниження є утворення водонерозчинного фториду кальцію через реакцію з карбонатами породи (коефіцієнт проникності взірців зменшується до значення 0,2 – 0,7 від початкового). В другому випадку причиною зниження є перевага коефіцієнта зниження проникності через нагнітання протилежної фази (водної фази) над коефіцієнтом зростання проникності від нагнітання кислоти. Показники зниження коефіцієнта проникності декарбонізованих нафтонасичених взірців у такому випадку є незначними і становлять максимально 15 % (рис. 2.36). Якщо для такої мети використовувати природні висококарбонатні взірці гірських порід, то нагнітання підкисленої поверхнево-активної системи також призводить до значного зниження проникності нафтонасичених взірців (майже на рівні водонасичених). Зазвичай, проникність таких взірців зменшується до значення 0,3 – 0,5 від початкового значення.

Покращити показники зростання проникності нафтонасичених взірців при нагнітанні підкислених поверхнево-активних систем дозволяє використання буферних рідин на основі нафтових сульфонатів або розчинника "Пропаніл", які збільшують коефіцієнт відновлення проникності



- 1 – № 0934 (3 %  $HBF_4$  + 1 % савенолу); 2 – № 0932 (10 %  $HCl$  + 3 %  $HBF_4$  + 1 % савенолу);  
 3 – № 0919 (5 %  $HBF_4$  + 1 % савенолу); 4 – № 0930 (3 %  $HBF_4$  + 1 % савенолу); 5 – № 0023 (10 %  $HBF_4$ )  
 6 – № 0034 (10 %  $HCl$  + 2 %  $HF$  + 5 %  $HBF_4$ ); 7 – № 0040 (10 %  $HBF_4$ );  
 8 – № 0947 (10 %  $HCl$  + 5 %  $HBF_4$  + 1 % савенолу); 9 – № 0940 (5 %  $HBF_4$  + 1 % савенолу)

Рисунок 2.35 – Вплив попереднього нагнітання СКР, складу та об'єму ГКР на зміну коефіцієнта проникності водонасичених взірців гірських порід



1 – № 8006 (буфер 5 % КНС та 2 % КНС); 2 – № 8114 (буфер 5 % КНС та 2 % КНС); 3 – № 8110; 4 – № 8113; 5 – № 8042 (буфер пропаніл та пропаніл); 6 – № 9229 (карбонатність 8,2 %); 7 – № 8065; 8 – № 8108 (карбонатність 6,3 %)

Рисунок 2.36 – Вплив складу та об'єму ГКР (2, 3, 4, 8 – 3 % савенолу + 3 %  $HBF_4$ ; 1, 5, 6, 7 – 3 % савенолу + 3 %  $HBF_4$  + 10 % пропанілу), наявності буферу та карбонатності порід (6, 8 – карбонатний взірець; 3, 4, 7 – декарбонізований взірець без буфера; 1, 2, 5 – декарбонізований взірець з буфером) на зміну коефіцієнта проникності нафтонасичених взірців порід

нафтонасичених взірців, та додаткове введення до складу кислотного розчину спиртового розчинника "Пропаніл". У ході досліджень встановлено, що самостійне нагнітання кислотної суміші на основі 3 % савенолу, 3 %  $\text{HBF}_4$  та 10 % "Пропанілу" в нафтонасичені декарбонізовані взірці дозволяє зменшити його негативний вплив – показники зростання проникності взірця завдяки використанню борофтористоводневої кислоти стають співрозмірними з показниками зниження проникності через нагнітання протилежної фази. В кінцевому результаті це призводить до незначного зростання або зниження проникності взірців. Нагнітання підкисленої поверхнево-активної системи з використанням буферних рідин забезпечує отримання кращих показників зростання проникності взірців гірських порід. При використанні міцелярних розчинів (перша порція – 5 % за нафтовими сульфонатами розчин КНС, а друга порція – 2 % за сульфонатами розчин КНС) як буферних рідин нагнітання кислотної суміші на основі 3 % савенолу і 3 %  $\text{HBF}_4$  з "Пропанілом" або без нього забезпечує гарантоване зростання коефіцієнта проникності нафтонасичених взірців на 106 – 115 %. При використанні розчинника "Пропаніла" як буферної рідини показники зростання проникності є ще вищими і становлять не менше як 200 %. Отримані результати свідчать про те, що застосування розчинника "Пропаніл" як буферної рідини при інших рівних умовах є кращим, ніж міцелярного розчину. Це пов'язано з тим, що розчинник здатний одночасно розчинятись і у водних системах, і у вуглеводнях. Міцелярний розчин на відміну від спиртового розчинника є водною системою з низьким міжфазним натягом. Тому в поровому середовищі при фільтрації спиртовий розчинник буде розчинятись у рідині, що знаходиться в надлишку (в нашому випадку – в нафті), солубілізуючи в своєму складі привнесену воду. Міцелярний розчин завдяки міжфазному натягу прискорює процес очищення взірця, проте знову привносить воду у своєму складі.

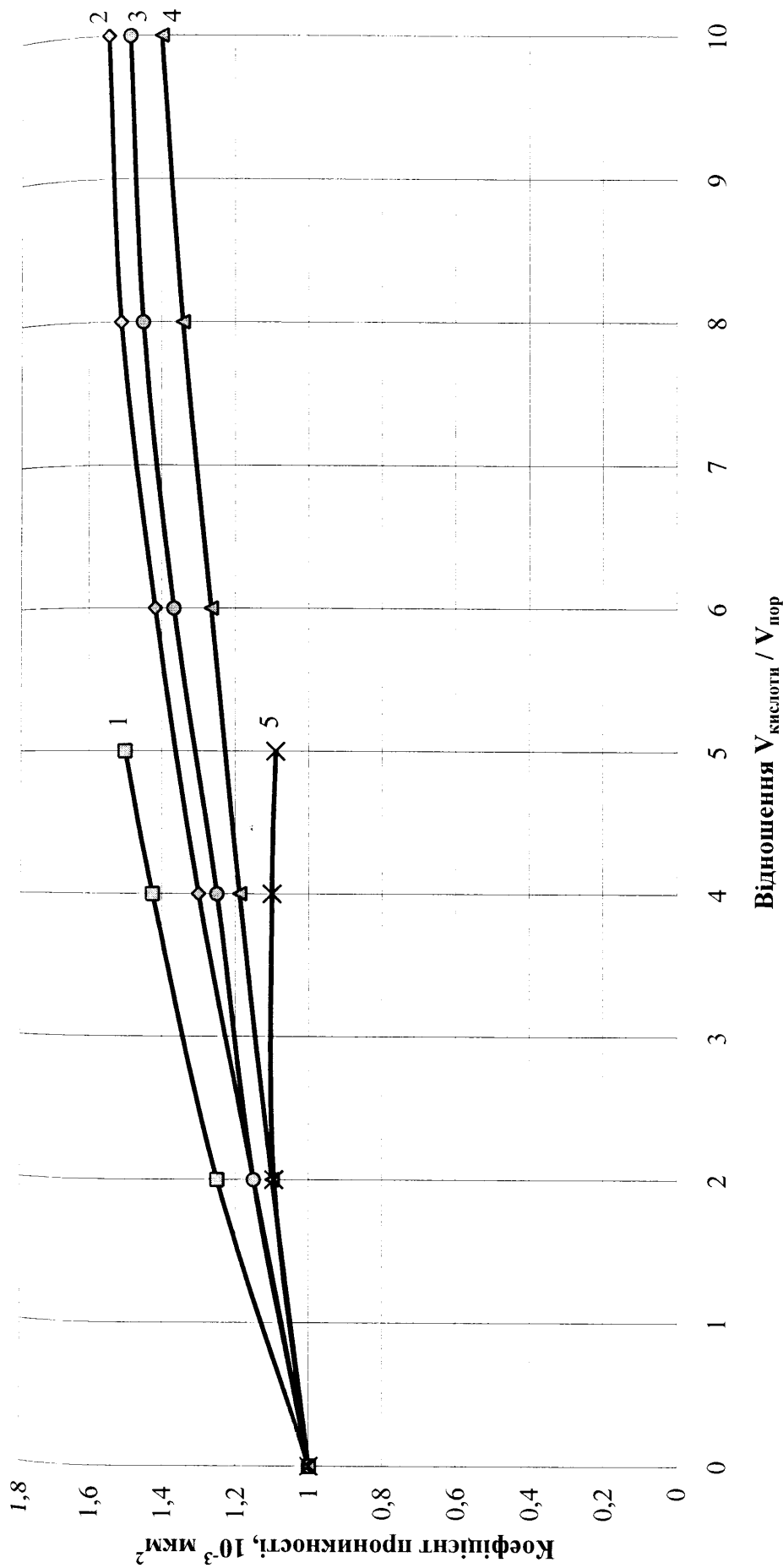
Присутність води у нафтонасиченому пласті спостерігається за умови спільної фільтрації води та нафти (модель частково обводненого прошарку) або при глушінні нафтової свердловини мінералізованими розчинами.

Моделювання процесу нагнітання підкисленої поверхнево-активної системи у частково обводнений прошарок свідчить про можливість отримання більших показників зростання проникності, ніж у разі нафтонасичених взірців (№ 9210, № 8128). Додаткове зростання проникності пов'язане з відновленням проникності взірця завдяки винесенню привнесеної води з пористого середовища або міцелярним розчином, або спиртовим розчинником.

Отримані результати свідчать про те, що оптимальними умовами застосування поверхнево-активних систем на основі борофтористоводневої кислоти є свердловини, в яких вже неодноразово здійснювали кислотну дію (створюються умови низької карбонатності породи пласта в зоні кислотної дії), продуктивні пласти є частково обводненими (використання спиртових компонентів або ПАР покращує винесення привнесеної води).

Попереднє нагнітання перед  $HBF_4$  солянокислотного розчину дозволяє зменшити кількість випадків, коли спостерігається зниження проникності теригенних взірців (рис. 2.37). Показники зростання проникності теригенних взірців завдяки наступній дії борофтористоводневої кислоти практично ті ж самі, що і при самостійному її використанні. Важливість попередньої солянокислотної дії настає в продуктивних пластах, що характеризуються наявністю карбонатно-глинистого цементу. Для попередження зниження проникності та неефективного використання  $HBF_4$  на взаємодію з карбонатами рекомендується в таких пластах кислотну дію розпочинати з нагнітання соляної кислоти при різному компонентному складі кислотного розчину. Випадки зниження коефіцієнта проникності теригенних взірців при нагнітанні борофтористоводневої кислоти спостерігались тільки у разі використання незначних об'ємів СКР. Тому при значній карбонатності продуктивних пластів попереднє нагнітання солянокислотного розчину необхідно здійснювати в декілька циклів.

Використання сумішей  $HBF_4$  з іншими кислотами при нагнітанні у карбонатні пісковики засвідчили своєрідність взаємодії досліджуваної кислоти з породою та її залежність від властивостей іншої кислоти (соляної, фосфорної



1 – Бугрувагівецьке ( $K_0 = 0,0069 \text{ мкм}^2$ ); 2 – Анастасівецьке (№ 0023,  $K_0 = 0,00815 \text{ мкм}^2$ );

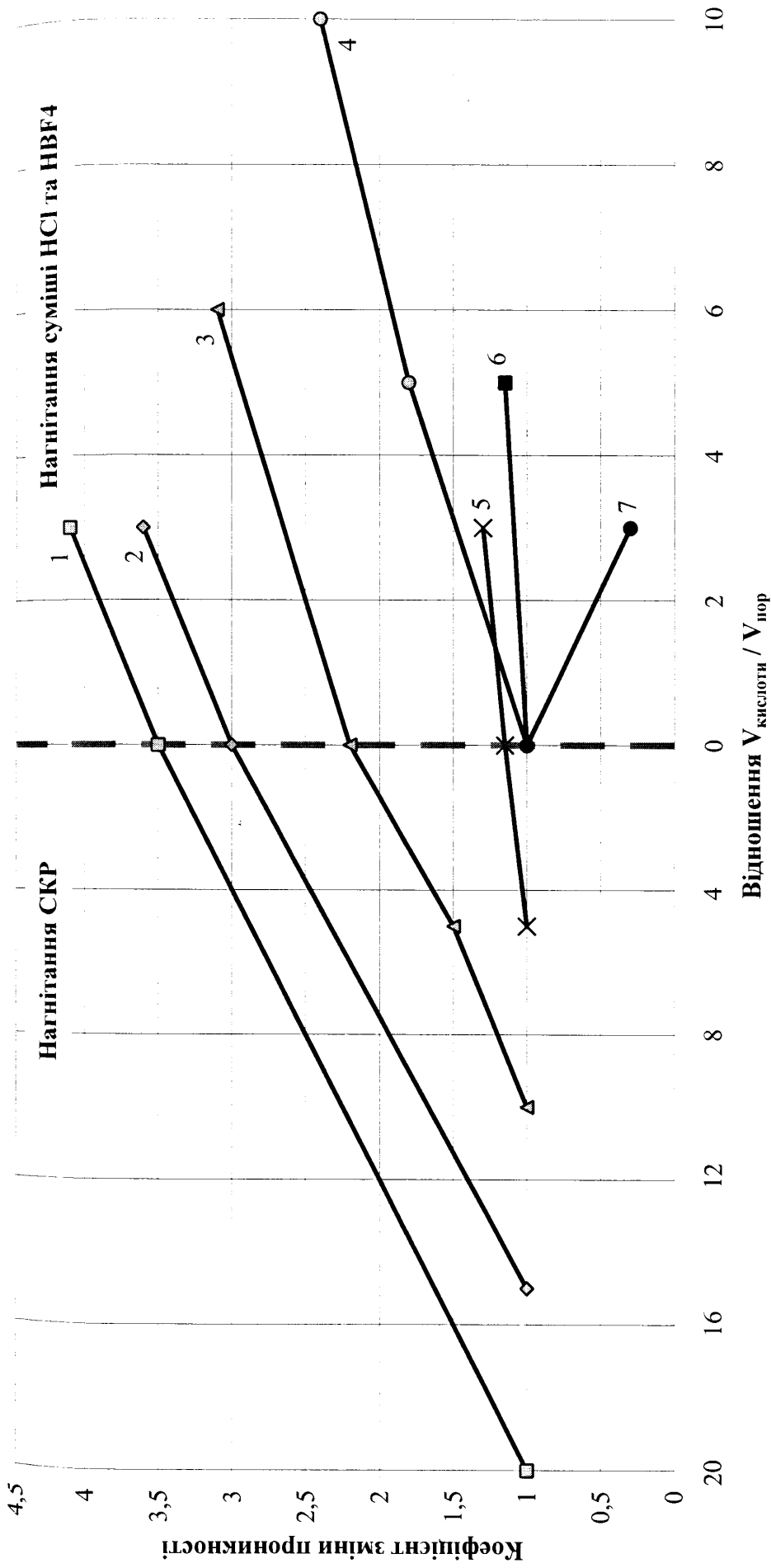
3 – Анастасівецьке (№ 0022,  $K_0 = 0,0146 \text{ мкм}^2$ ); 4 – Рудівецьке (№ 0010,  $K_0 = 0,00137 \text{ мкм}^2$ );

5 – Каспійське (№ 0051,  $K_0 = 0,0007 \text{ мкм}^2$ ).

Рисунок 2.37 – Вплив нагнітання 5 – 10 % розчинів  $HBF_4$  на проникність декарбонізованих пісковиків

чи оцтової). Найбільш вживаною на практиці може бути суміш соляної та борофтористоводневої кислот. Встановлено, що значною мірою коефіцієнт зростання проникності теригенних взірців залежить від складу такої глинокислотної суміші та карбонатності породи. У разі малокарбонатних пісковиків (до 3 %) зростання проникності взірців досягається вже в процесі самостійного нагнітання суміші  $HCl$  з  $HBF_4$  (рис. 2.38). При цьому коефіцієнт зростання проникності значно залежить від використаного об'єму глинокислотного розчину та його складу. Наприклад, нагнітання суміші 10 %  $HCl$  з 5 %  $HBF_4$  у взірці з Анастасіївського та Бугруватівського родовищ забезпечує зростання коефіцієнта їх проникності від 121 % (при використанні п'яти порових об'ємів) до 240 % (десять порових об'ємів). За цим показником використання суміші соляної та борофтористоводневої кислот є більш ефективним, ніж самостійне використання  $HBF_4$  (максимальне зростання проникності не перевищує двократного значення).

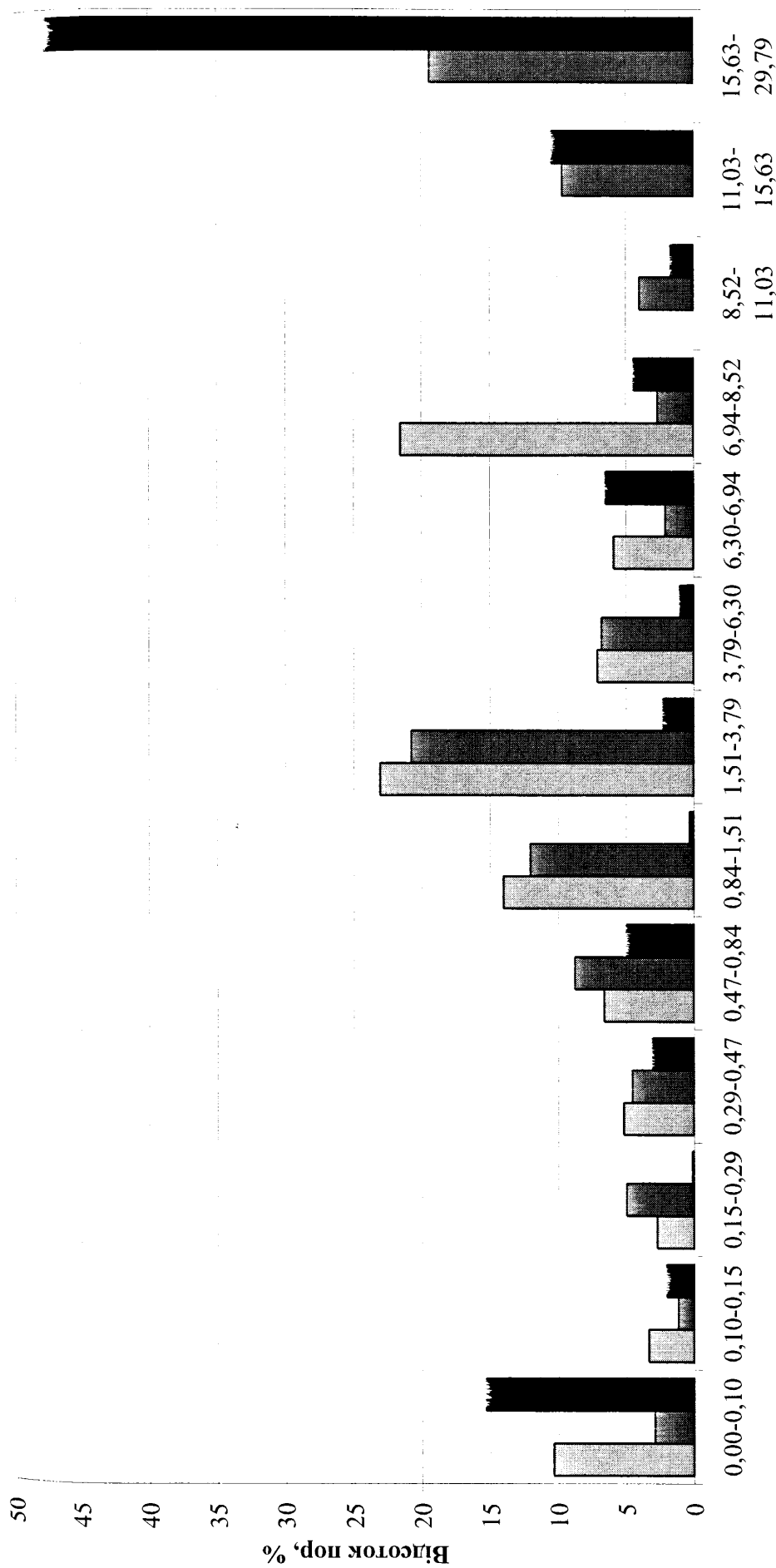
Збільшення концентрації борофтористоводневої кислоти в ГКР до 10 % негативно впливає на проникність порового колектора. Наприклад, при нагнітанні суміші 10 %  $HCl$  з 10 %  $HBF_4$  у взірець № 11811 коефіцієнт його проникності зменшився до значення 0,33 від початкової проникності. Проте, аналіз гістограми розподілу порових каналів після нагнітання борофтористоводневої кислоти у взірці показує, що використання суміші призводить до зменшення частки малих пор та зростання пор великого діаметра (рис. 2.39). Про це свідчить зменшення кількості пор з діаметром до 0,15 мкм з 14 до 4 %. Частка великих пор при цьому зростає, особливо з діаметром 8,5 – 29,8 мкм (раніше таких порових каналів у взірці не було). Завдяки появі великих пор проникність відрізаної частини зростає в 6,62 раза. Такий механізм взаємодії свідчить про те, що зі сторони входу кислоти спостерігається інтенсивне розчинення породи, а на вихідній стороні керна спостерігається накопичення вторинних продуктів нейтралізації, які спричиняють зниження проникності всього взірця. Наступне нагнітання у взірець стандартного ГКР (10 %  $HCl$  + 2 %  $HF$ ) забезпечує і зростання його проникності, і призводить до утворення



1 – № 0918 (10 % HCl + 2 % HBF<sub>4</sub>); 2 – № 0941 (3 % HCl + 3 % HBF<sub>4</sub>); 3 – № 7017 (10 % HCl + 5 % HBF<sub>4</sub>);  
 4 – № 0024 (10 % HCl + 5 % HBF<sub>4</sub>); 5 – № 0913 6 (10 % HCl + 5 % HBF<sub>4</sub>); 6 – № 0033 (10 % HCl + 3 % HBF<sub>4</sub>);  
 7 – № 11811 (10 % HCl + 10 % HBF<sub>4</sub>)

Рисунок 2.38 – Вплив попереднього нагнітання СКР, складу та об'єму суміші HCl на зміну коефіцієнта проникності водонасичених взірців





Радіус пор, мкм

□ — до експерименту; ▨ — після нагнітання суміші; ■ — після нагнітання ГКР

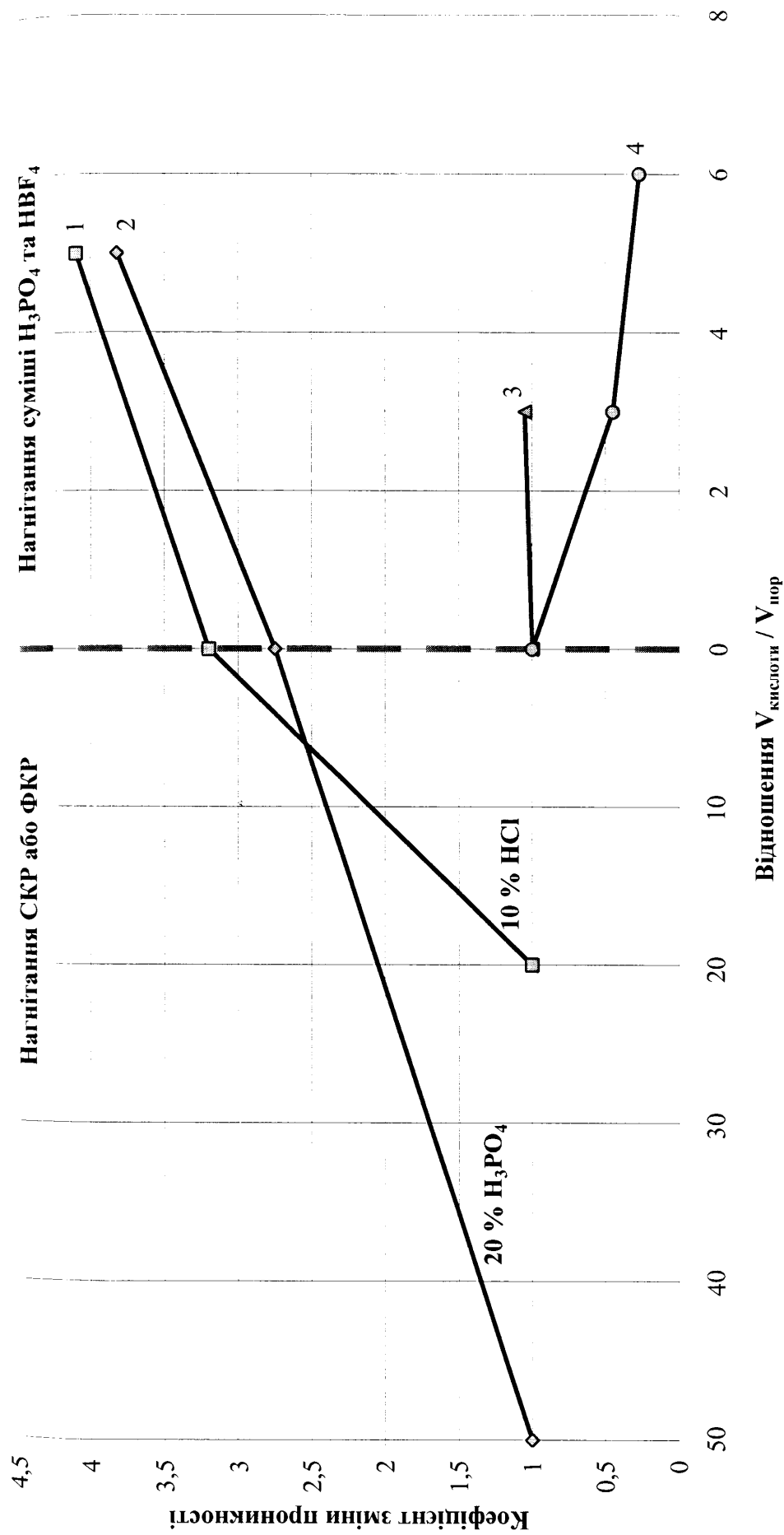
Рисунок 2.39 – Гістограма розподілу порових каналів за розмірами в торцевій частині взірця 11811 до та після нагнітання суміші 10 %  $HCl$  з 10%  $HBF_4$  і після прокачування ГКР (10 %  $HCl$ +2 %  $HF$ )

пелітових частинок, які спричиняють зростання частки пор малих розмірів та збільшення пор з діаметром 15,6 – 29,8 мкм. Зростання коефіцієнта проникності для всього взірця відбувається в 1,08 раза, а для відрізаної частини – в 2,2 раза.

Використання двох типів глинокислотного розчину з інтенсивним характером розчинення породи призводить до руйнування вхідного торця взірця, навіть, за малих об'ємів використаних кислотних розчинів ( $3V_{\text{пор}} + 3V_{\text{пор}}$ ). Через розчинення карбонатно-глинистого цементу порода взірця у разі прикладання навантаження стає рихлою структурою.

У разі використання високарбонатних пісковиків нагнітання суміші соляної та борофтористоводневої кислот вимагає попереднього нагнітання солянокислотного розчину. Завдяки такій двоетапній технології дії забезпечується суттєве зростання проникності пісковиків (див. рис. 2.38). При цьому спостерігається залежність коефіцієнта зростання проникності від об'єму використаного СКР (чим більший попередній об'єм СКР, тим більше зростання проникності взірця на другому етапі глинокислотного діяння). За відсутності кислотного буферу зростання проникності природних взірців спостерігається виключно при малих значеннях карбонатності. Вже незначне збільшення карбонатності породи за певних умов призводить до зниження проникності взірця (як це спостерігалось у взірці № 11811 при карбонатності 2,5 %).

Підтвердженням вказаного механізму дії кислотних систем є використання суміші 20 %  $H_3PO_4$  та 10 %  $HBF_4$ . Особливістю цієї суміші є здатність фосфорної кислоти до повної нейтралізації в умовах високої карбонатності взірця з утворенням нерозчинних фосфатів кальцію. Утворення даного осаду спостерігалось на виході з взірців №№ 11832 та 11829. За відсутності попереднього кислотного буферу нагнітання суміші фосфорної та борофтористоводневої кислоти у взірець № 11832 коефіцієнт його проникності зменшується до значення 0,42 від початкового значення (рис. 2.40). Проте, проникність відрізаної частини, навпаки, зростає в 1,47 раза. Аналіз гістограми розподілу порових каналів після нагнітання борофтористоводневої кислоти у взірці показує, що використання суміші призводить до зменшення пелітової



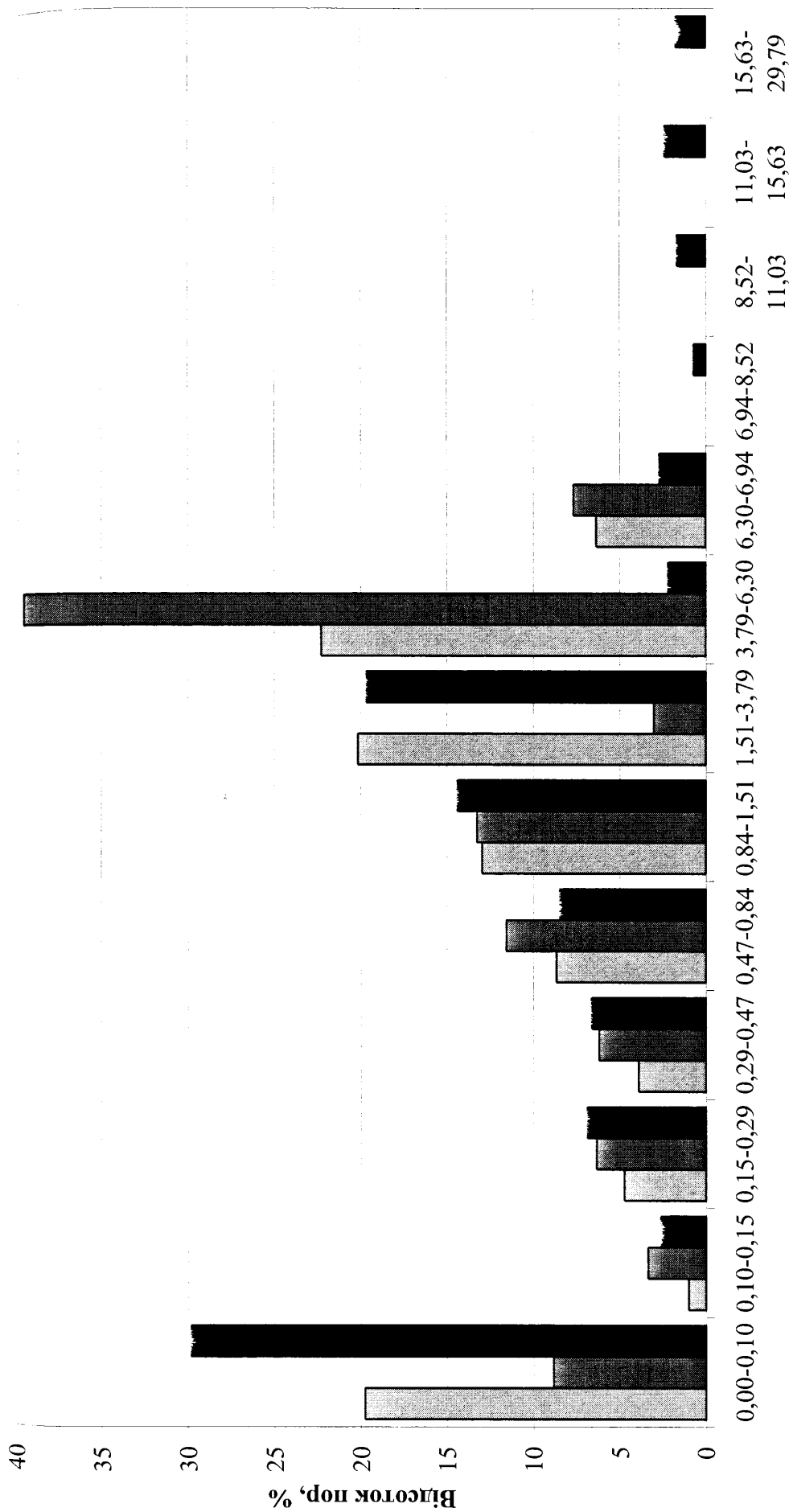
1 – № 0950 (20 %  $\text{H}_3\text{PO}_4$  + 3 %  $\text{HBF}_4$ ); 2 – № 0952 (20 %  $\text{H}_3\text{PO}_4$  + 3 %  $\text{HBF}_4$ );  
 3 – № 11829 (20 %  $\text{H}_3\text{PO}_4$  + 10 %  $\text{HBF}_4$ ); 4 – № 11832 (20 %  $\text{H}_3\text{PO}_4$  + 10 %  $\text{HBF}_4$ )

Рисунок 2.40 – Вплив попереднього нагнітання СКР або ФКР, складу та об'єму суміші  $\text{H}_3\text{PO}_4$  та  $\text{HBF}_4$  на зміну коефіцієнта проникності водонасичених взірців

частини пласта та зростання пор великого діаметра (рис. 2.41). Для взірця № 11829 картина майже подібна. Проникність відрізаної частини зростає в 2,06 раза, а всього взірця – тільки в 1,02 раза. Аналіз гістограми розподілу порових каналів після нагнітання борофтористоводневої кислоти у взірець показує, що використання суміші призводить до зростання пор великого діаметра при незмінності дрібних пор взірця (рис. 2.42). Значне зростання частки порових каналів великого діаметра, яких раніше в керні не було, свідчить про виключну фільтрацію стандартного ГКР по порах значного розміру та утворення каналів роз'їдання (за аналогією дії соляної кислоти на карбонатні породи). Такий механізм взаємодії глинокислотного розчину на основі  $HBF_4$  є важливим при дії на карбонатні пісковики зі значним вмістом глин та поліміктові пісковики.

Попереднє нагнітання кислотного буферу (20 % розчин  $H_3PO_4$  або 10 % розчин  $HCl$ ) перед сумішшю фосфорної та борофтористоводневої кислоти у карбонатні взірці забезпечує стабільне зростання коефіцієнта його проникності як на першій, так і на другій стадії дії (див. рис. 2.40). Значної різниці між типом кислотного буферу за даними досліджень не спостерігається (зростання проникності взірців після нагнітання кислотної суміші становить майже однакову величину). Єдиною відмінністю є те, що для повного видалення карбонатів із взірця було використано 20 порових об'ємів СКР та 50 порових об'ємів фосфорнокислотного розчину.

Про важливість повного видалення карбонатів при глинокислотній дії свідчать результати нагнітання суміші оцтової та борофтористоводневої кислот у карбонатні пісковики з родовищ Передкарпаття. Встановлено, що нагнітання сповільнено діючої кислоти при незначних об'ємах для видалення карбонатів не забезпечує повного їх розчинення, хоча коефіцієнт проникності взірця збільшується в 2-4 рази (рис. 2.43). Нагнітання суміші оцтової та борофтористоводневої кислот в об'ємі 5 порових об'ємів після оброблення взірця № 0906 10 % розчином оцтової кислоти призводить до зниження коефіцієнта його проникності. Але вже наступне нагнітання 5 порових об'ємів того ж розчину дозволяє практично ліквідувати негативний вплив



Радіус пор, мкм

□ – до експерименту; ■ – після нагнітання суміші; ■ – після нагнітання ГКР

Рисунок 2.41 – Гістограма розподілу порових каналів по розмірам в торцевій частині взірця 11832 до та після нагнітання суміші 20 %  $H_3PO_4$  з 10 %  $HBF_4$  і після прокачування ГКР (10 %  $HCl+2$  %  $HF$ )

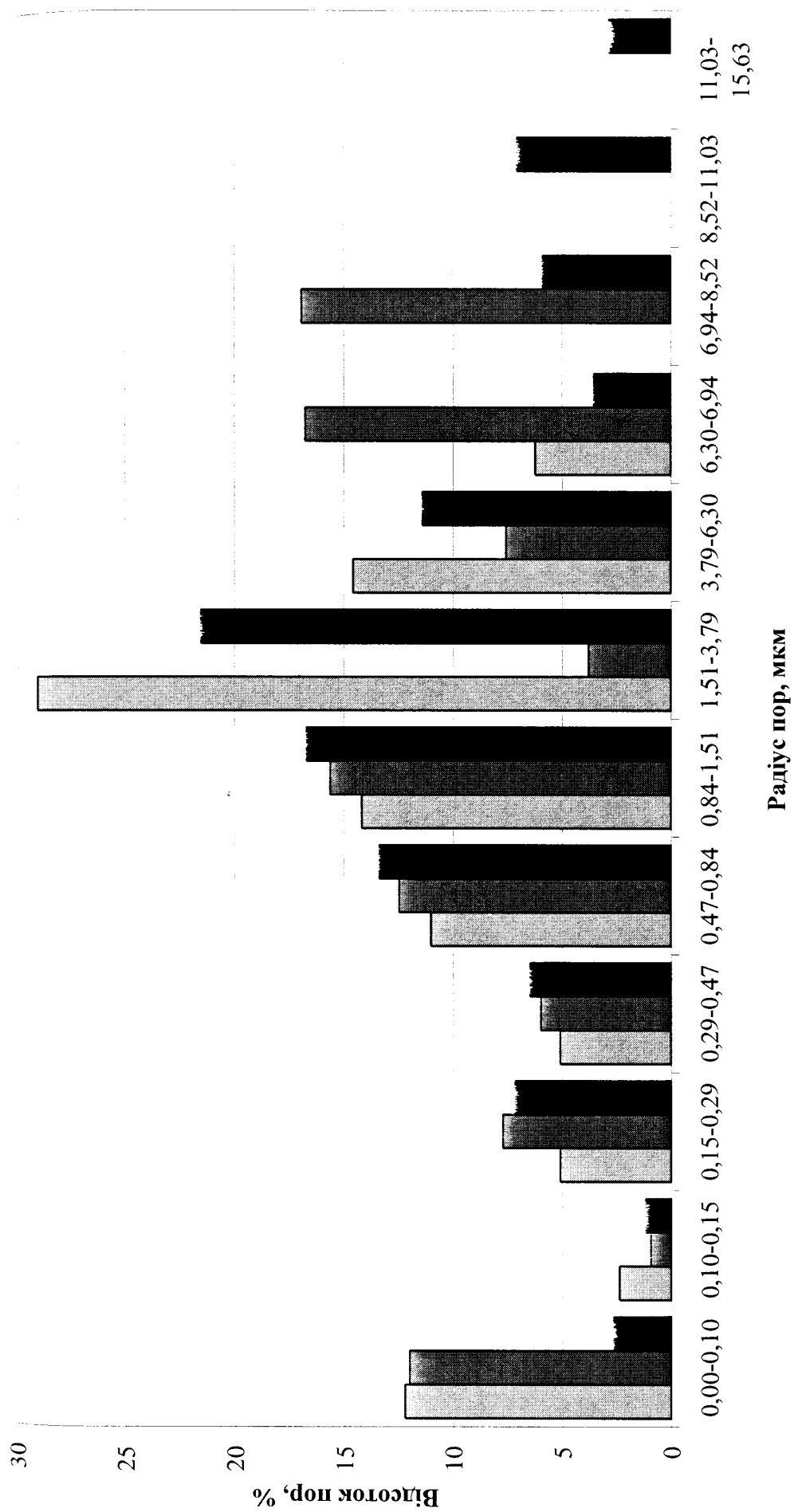
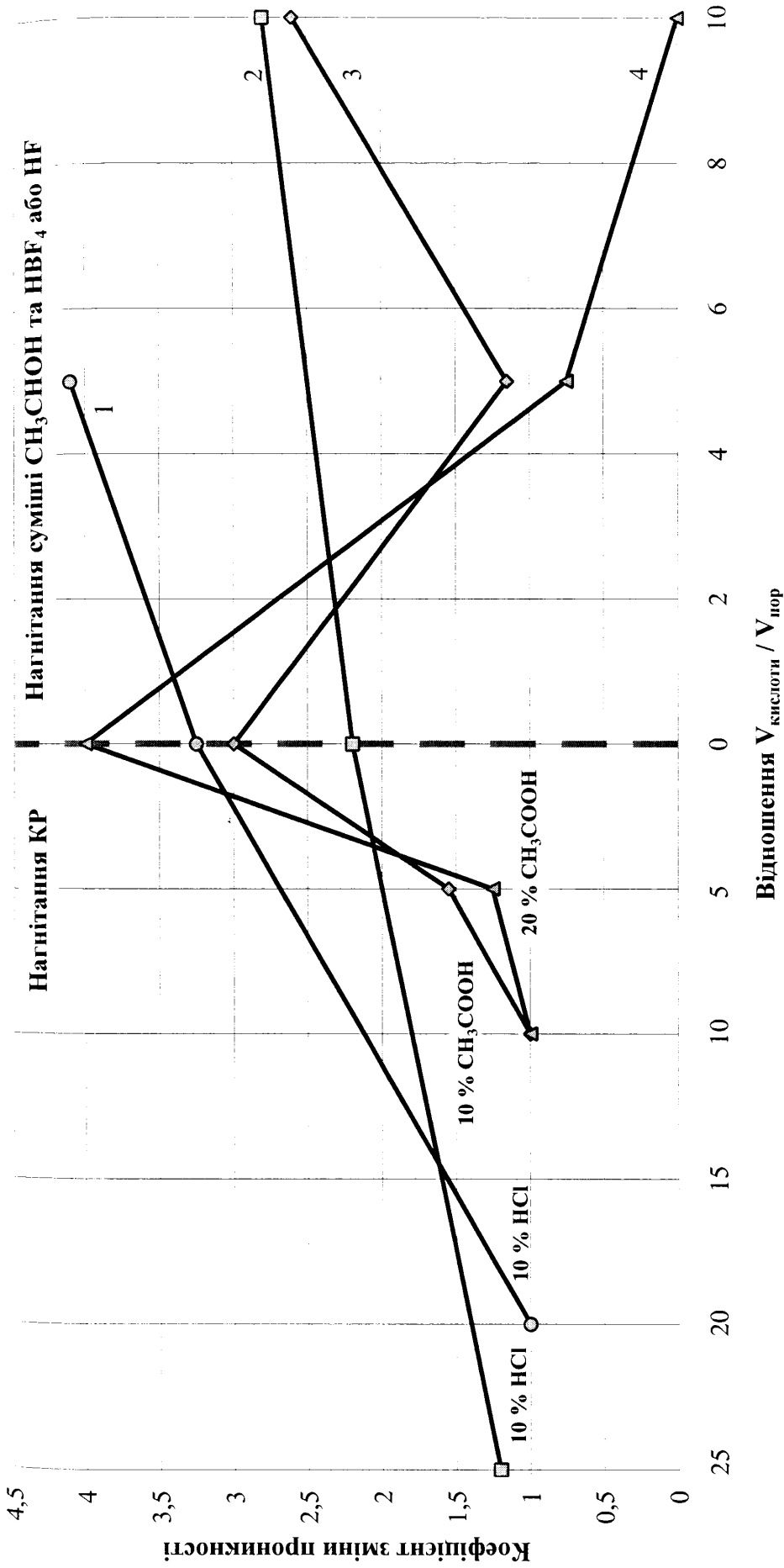


Рисунок 2.42 – Гістограма розподілу порових каналів за розмірами в торцевій частині взірця І1829 до та після нагнітання суміші 20 %  $H_3PO_4$  та 10 %  $HBF_4$  і після прокачування ГКР (10 %  $HCl+2$  %  $HF$ )



1 – № 0924 (5 %  $\text{CH}_3\text{COOH}$  + 2 %  $\text{HBF}_4$ ); 2 – № 0907 (5 %  $\text{CH}_3\text{COOH}$  + 2 %  $\text{HBF}_4$ );  
 3 – № 0906 (10 %  $\text{CH}_3\text{COOH}$  + 5 %  $\text{HBF}_4$ ); 4 – № 0904 (20 %  $\text{CH}_3\text{COOH}$  + 3 %  $\text{HF}$ ).

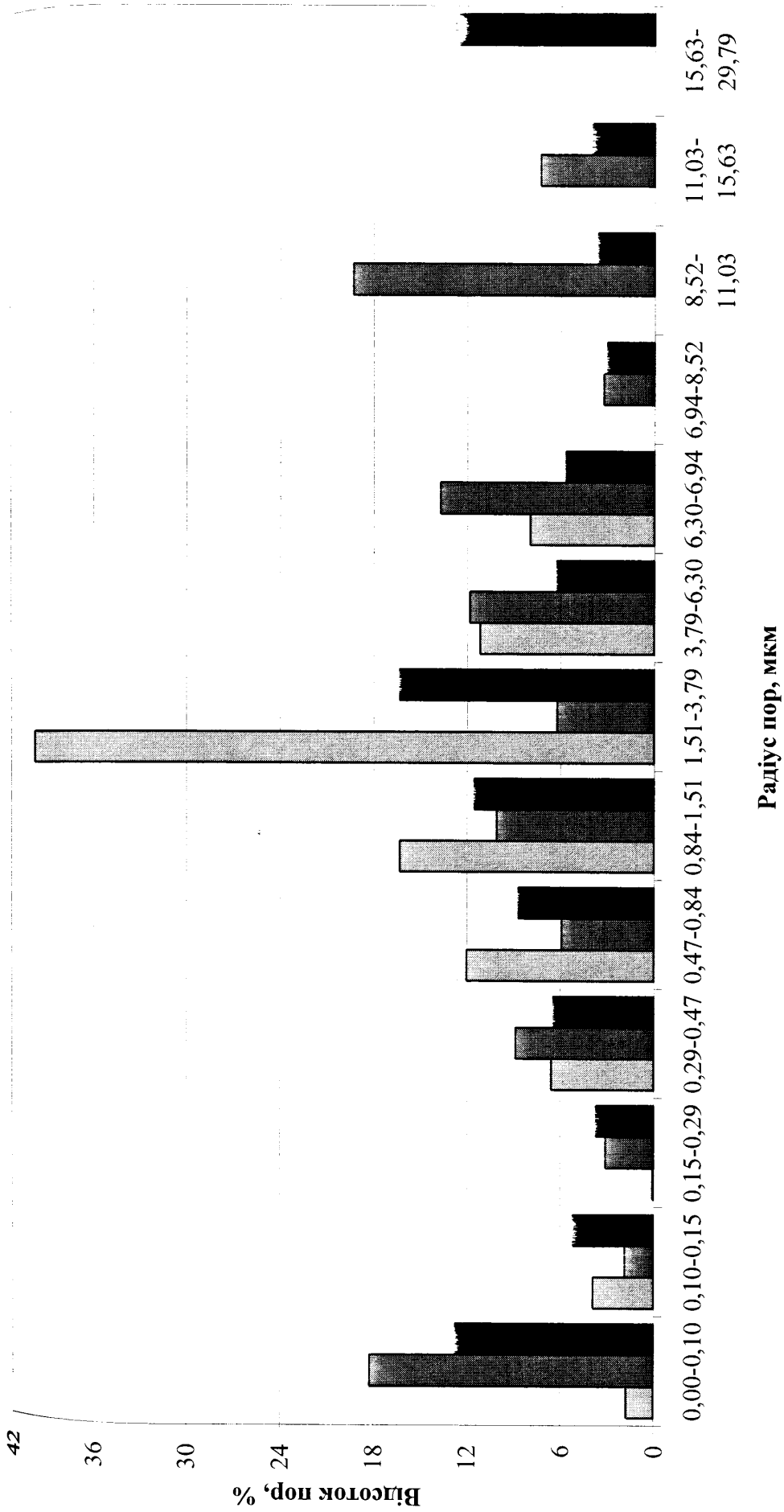
Рисунок 2.43 – Вплив попереднього нагнітання кислотного розчину, складу та об'єму суміші  $\text{CH}_3\text{COOH}$  та  $\text{HBF}_4$  або  $\text{HF}$  на зміну коефіцієнта проникності водонасичених взірців

першої порції глинокислотного розчину. Використання більш активної фтористоводневої кислоти у складі ГКР після оброблення взірця № 0904 20 % розчином оцтової кислоти призводить до значного зниження коефіцієнта проникності, а при подальшому його нагнітанні – і до руйнування теригенного взірця.

Повне видалення карбонатів з породи шляхом нагнітання 20-30 порових об'ємів СКР при наступному нагнітанні суміші борофтористоводневої і оцтової кислот в об'ємі 5 – 10 порових об'ємів забезпечує постійне зростання коефіцієнта проникності взірців карбонатного пісковика. Це зростання є незначним і пов'язане з використанням двох кислот зі сповільненим характером розчинення, через яке розчинення породи сповільнюється і, відповідно, проникність взірця зростає повільно.

Застосування складної суміші кислот (соляна, фтористоводнева і борофтористоводнева) в умовах теригенних взірців Бугруватівського родовища забезпечує більші показники зростання проникності порівняно з соляною кислотою чи сумішшю соляної та борофтористоводневої кислот. Наприклад, послідовне нагнітання суміші соляної та борофтористоводневої кислот і борофтористоводневої кислоти призводить до зростання коефіцієнта проникності в 2,12 раза. В той же час послідовне нагнітання соляної кислоти і складної суміші кислот збільшує проникність взірців в 3,06 – 4,05 раза (при цьому вклад соляної кислоти в загальний результат становить 124 – 147 %, а вклад суміші соляної, фтористоводневої та борофтористоводневої кислот – 182 – 258 %). Нагнітання потрібної кислотної системи (10 %  $HCl$  + 2 %  $HF$  + 5 %  $HBF_4$ ) за механізмом дії є подібним до попередніх кислотних систем. Особливістю є зростання пелітової частини завдяки присутності сильної фтористоводневої кислоти та можливе утворення в теригенній породі каналів роз'їдання через значне зростання частки порових каналів великого розміру (рис. 2.44). Враховуючи отримані результати та особливості взаємодії кожної з кислот вказану суміш рекомендується використовувати для одночасної дії і на привибійну, і на віддалену зону пласта. В цьому разі соляна та фтористоводнева





□ – до експерименту; ▨ – після нагнітання суміші; ■ – після нагнітання ГКР

Рисунок 2.44 – Гістограма розподілу порових каналів за розмірами в торцевій частині взірця 11834 до та після нагнітання потрібної кислотної суміші і після прокачування ГКР (10 % HCl + 2 % HF)

кислота через свою високу активність будуть обробляти переважно привибійну зону пласта, а  $HBF_4$  через свій сповільнений характер – переважно віддалену зону пласта.

Особливо цікавим виявилось дослідження особливостей взаємодії борофтористоводневої кислоти на поліміктових взірцях Каспійського родовища імені Ю. Корчагіна. Їх особливістю є відсутність карбонатного цементу та висока концентрація глинистого цементу (більше 20 %). Застосування стандартних кислотних розчинів для збільшення проникності таких взірців виявилось взагалі не ефективним. Так, нагнітання 10 % розчину  $HCl$  призводить до зниження коефіцієнта проникності поліміктового пісковика на 3 %. Наступне нагнітання суміші 10 % соляної та 2 % фтористоводневої кислот дозволило лише відновити початкову проникність взірця. І тільки нагнітання 10 % водного розчину борофтористоводневої кислоти дозволило збільшити проникність взірця на 14 %. Через значну кількість глин довготривале витримування взірця у 2 % розчині хлориду калію призводить до їх набрякання та зниження проникності на 16 %. Нагнітання 10 % водного розчину  $HBF_4$  дозволяє не тільки відновити початкову проникність, але і додатково збільшити її. Так, в результаті дії на набряклий взірець його проникність зростає на 42 %.

Отримані результати дозволяють зробити наступні висновки. Застосування борофтористоводневої кислоти є особливо ефективним в умовах поліміктових пісковиків. Проте, нагнітання борофтористоводневої кислоти у пісковики з карбонатним та карбонатно-глинистим цементом (родовища України) забезпечує отримання вищих показників збільшення проникності порівняно з поліміктовими пісковиками.

Використання безводних розчинів борофтористоводневої кислоти (кислота на основі спиртового розчинника Пропаніл) при нагнітанні в теригенні природні взірці за механізмом дії є подібним до його водних розчинів. Суттєвою різницею є тільки отримання менших показників зростання проникності взірців. Максимальний показник зростання коефіцієнта проникності був отриманий у декарбонізованому нафтонасиченому пісковику

(взірець № 9133) і становить 125 %. Наявність карбонатів у дослідженому взірці спричиняє зниження коефіцієнта їх проникності. Більш ефективним є використання борофтористоводневої кислоти на основі розчинника Пропаніл для дії на нафтонасичені пласти з привнесеною водою. Завдяки розчиненню води у розчиннику Пропаніл забезпечується часткове відновлення початкової проникності взірця та створюються умови для гідрофобізації поверхні породи. Показник зростання коефіцієнта проникності для декарбонізованого нафтонасиченого пісковика, що містить привнесу воду, становить вже 146 % (взірець № 8022). Для карбонатних взірців показник зміни коефіцієнта проникності також відрізняється – 39 % для нафтонасиченого взірця (№ 8105) проти 77 % для частково нафтонасиченого взірця (№ 8132), тобто спостерігається вклад спиртового розчинника у відновлення початкової проникності взірців.

Для безводних розчинів борофтористоводневої кислоти також характерна залежність коефіцієнта зростання проникності гасонасичених взірців від часу витримання кислоти в поровому просторі. Для взірців з покладу байос нагнітання кислоти на спиртовому розчиннику з наступним витриманням впродовж 2 год забезпечує незначне зростання проникності (в 1,05 раза), а при витриманні впродовж 72 год – навпаки, спричиняє зниження коефіцієнта проникності.

### Висновки до другого розділу

1. Встановлено, що збільшення тиску при взаємодії глинопорошку з сумішшю соляної та фтористоводневої кислот змінює механізм розчинення його складових тільки при надлишку породи, про що свідчить початок розчинення оксидів кремнію та зростання розчинності оксидів алюмінію. При цьому, збільшення тиску взаємодії з атмосферного до 15 МПа призводить до часткового зниження розчинності глинопорошку в умовах значного зростання питомої витрати кислоти на її проведення (що свідчить про протікання

вторинних реакцій, результатом яких є нераціональне використання кислот, особливо, фтористоводневої та зниження розчинності оксиду кремнію при зростанні температури та часу витримування через його повернення при протіканні нових реакцій).

2. Борофтористоводнева кислота дозволяє створювати глинокислотні розчини з можливістю розчинення більшої кількості глинистих компонентів порівняно з фтористоводневою кислотою завдяки використанню високих концентрацій кислоти та одночасній присутності в розчині незначної кількості вільних іонів фтору та водню (що неможливо досягнути при використанні різних модифікацій глинокислотних розчинів на основі фтористоводневої кислоти).

3. Аналіз отриманих експериментальних даних щодо розчинності глинистих та карбонатних порід дозволяє зробити висновок про те, що борофтористоводнева кислота є сповільнено діючим аналогом фтористоводневої кислоти при дії на породу продуктивного пласта. При цьому вона за функціональними властивостями є кислотою більш широкого спектру дії (додатково може бути використана при розглинизації привибійної зони пласта та кріпленні рихлих порід). Кінетика реакції борофтористоводневої кислоти з глинами протікає за реакцією першого порядку, для якої характерна незначна залежність швидкості реакції від початкової концентрації кислоти і температури.

4. Ефективне застосування борофтористоводневої кислоти для руйнування глинистих нашарувань можливе як самостійно, так і в суміші з різними кислотами та хімічними додатками. Позитивний ефект від використання борофтористоводневої кислоти досягається завдяки тому, що окрім розглинизації закольматованої зони пласта (послаблення кристалічної решітки глинистого матеріалу, що приводить до руйнації цілісності структури глинистих зразків) відбувається також повільне розчинення глинистих утворень та створення каналів, які забезпечують зростання зони активної дії  $HBF_4$  по декольматації ПЗП від глинистих забруднень. Досягнути максимального

результату щодо руйнування та розчинення глинистих нашарувань дозволяє використання потрійної кислотної суміші ( $HCl + HF + HBF_4$ ), де максимум руйнування досягається завдяки суміші  $HCl$  з  $HBF_4$ , а максимум розчинення – завдяки суміші  $HCl$  з  $HF$ .

5. Вивчення особливостей фільтрації борофтористоводневої кислоти через карбонатні пісковики основних родовищ України показує, що вона є сповільнено діючим аналогом фтористоводневої кислоти. Для дії на продуктивний пласт борофтористоводневу кислоту можна використовувати і самостійно, і в суміші з соляною, чи фосфорною, чи оцтовою, або в комплексі з соляною і фтористоводневою кислотами. При фільтрації борофтористоводневої кислоти через взірець гірської породи взаємодія кислоти з породою відбувається повільніше, що в кінцевому результаті призводить до меншої кількості розчиненої породи і утвореної пелітової частини та до менших значень зростання коефіцієнта проникності у привибійній зоні і до зростання коефіцієнта проникності у віддаленій зоні пласта.

6. Особливість поведінки борофтористоводневої кислоти при концентраціях до 10 % при фільтрації в поровий колектор робить її більш перспективною, ніж стандартний глинокислотний розчин для збільшення глибини кислотного діяння на продуктивний пласт. Сповільнення процесу розчинення породи забезпечує перенесення активної кислоти в глибину колектора, що особливо важливо при зростанні пластової температури. В комплексі зі здатністю борофтористоводневої кислоти містити більшу кількість іонів фтору та передавати у водний розчин не більше 0,2 – 0,3 % фтористоводневої кислоти такий механізм взаємодії забезпечує оброблення віддаленої зони продуктивного пласта, яка в звичайних умовах є не задіяною фтористоводневою кислотою.

7. Вивчений механізм взаємодії борофтористоводневої кислоти дозволяє рекомендувати  $HBF_4$  як перспективну кислоту при дії на теригенні колектори, що характеризуються наявністю виключно глинистого цементу. В таких умовах застосування стандартного ГКР призводить до інтенсивного розчинення глин, в

результаті чого може утворюватись значна кількість нерозчинних продуктів та пелітових глинистих частинок. У комплексі з руйнуванням скелету породи це призводить до негативного результату – зменшення проникності глинистого взірця. Сповільнений характер дії борофтористоводневої кислоти в умовах колектора з високим вмістом глин зменшить кількість нерозчинних продуктів та пелітових глинистих частинок, що утворюються в результаті реакції, і забезпечить неруйнування скелету породи та збільшення його проникності.

8. В умовах карбонатних пісковиків при використанні борофтористоводневої кислоти необхідно передбачати заходи щодо зменшення вмісту карбонатів (попереднє нагнітання кислотних розчинів, що їх розчиняють; додавання до складу глинокислотного розчину соляної кислоти тощо). Нагнітання кислотного розчину після самостійного використання  $HBF_4$  дозволяє додатково збільшувати проникність теригенного взірця. При цьому зростання проникності спостерігається при застосуванні як солянокислотного, так і глинокислотного розчину.

9. Введення до складу глинокислотних розчинів на основі  $HBF_4$  інших хімічних реагентів дозволяє посилити певні їх властивості. Наприклад, у разі використання фосфорної або оцтової кислоти забезпечується зниження ступеня розчинення глинистих компонентів борофтористоводневою кислотою. В той же час на швидкість руйнування глинистих нашарувань вони практично не впливають. Такі властивості фосфорної або оцтової кислоти поряд з їх здатністю зменшувати розчинність карбонатів дозволяють рекомендувати їх суміші з  $HBF_4$  для використання у високотемпературних свердловинах з метою збільшення глибини глинокислотного діяння.

10. Для досягнення цієї ж мети можна використовувати також неіоногенні ПАР та водорозчинні полімери. В їх присутності забезпечується додаткове зниження швидкості розчинення та швидкості руйнування глин ГКР на основі  $HBF_4$ . При високих температурах найкращими сповільнювачами є біополімери симусан та аубазидан. Серед неіоногенних ПАР найкращим сповільнювачем є жиринокс.

11. Використання катіоноактивних ПАР, таких як інгібітори кислотної корозії катапін КІ-1, коразол тощо, забезпечує високий інгібіторний захист підземного обладнання під час кислотного діяння та незначне сповільнення швидкості розчинення та швидкості руйнування глин. Це робить досліджені інгібовані глинокислотні розчини найбільш перспективним методом інтенсифікації у свердловинах з невисокою температурою (до 70 °С) завдяки забезпеченню максимальних показників розчинення компонентів породи продуктивного пласта.

12. Отримані результати дослідження основних властивостей борофтористоводневої кислоти на безводній основі (на спиртовому розчиннику Пропаніл) дозволяє рекомендувати такі глинокислотні розчини для діяння на нафтонасичені та рихлі пласти. Завдяки відсутності води такі розчини забезпечують досягнення поставленої мети: проникнення в нафтонасичені пласти, дегідратацію обводнених прошарків, розчинення компонентів породи.

13. Використання борофтористоводневої кислоти в суміші з сольовими концентратами дозволяє отримувати обважені глинокислотні розчини, оптимальними умовами використання яких є повторна перфорація в пластах з високим пластовим тиском та глинокислотне діяння в глинистих пластах з обводненою продукцією.

### РОЗДІЛ 3

## РОЗРОБЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЙ ГЛІНОКИСЛОТНОГО ДІЯННЯ НА ПРОДУКТИВНІ ПЛАСТИ З ВИКОРИСТАННЯМ БОРОФТОРИСТОВОДНЕВОЇ КИСЛОТИ

### 3.1 Умови та області застосування технологій глинокислотного діяння на продуктивні пласти з використанням $HBF_4$

Проведений комплекс експериментальних досліджень основних властивостей борофтористоводневої кислоти свідчить про можливість її використання в процесах глинокислотної дії на продуктивний пласт, що складений теригенними породами. Отримані результати досліджень дозволяють рекомендувати борофтористоводневу кислоту за кількома напрямками. Борофтористоводнева кислота може бути використана за трьома технологічними схемами (рис. 3.1) з використанням дев'яти базових рецептур глинокислотних розчинів (рис. 3.2). Запропоновані склади глинокислотних розчинів на основі борофтористоводневої кислоти залежно від конкретних умов свердловини дозволяють розробити технології ГКД виключно на привибійну зону або на віддалену зону пласта.

Глинокислотне діяння на привибійну зону пласта може бути первинним, вторинним та повторним. Первинне глинокислотне діяння передбачає запоповування ГКР на основі  $HBF_4$  в поровий простір продуктивного пласта на глибину не більше 2,5 м. Привибійна зона цих свердловин може містити, а може і не містити привнесених глинистих чи інших забруднень. Такі умови вимагають використання широкого спектру нових складів та технологій глинокислотного діяння. При первинному діянні на привибійну зону особливу увагу необхідно звертати на можливість запоповування глинокислотних розчинів у пласт. Первинне глинокислотне діяння може здійснюватись як шляхом нагнітання ГКР в пласт, так і шляхом перфорації пласта в глинокислотному середовищі. Вторинне глинокислотне діяння передбачає



**ТЕХНОЛОГІЇ ГЛІНОКИСЛОТНОЇ ДІЇ З ВИКОРИСТАННЯМ  $\text{HF}_4$**

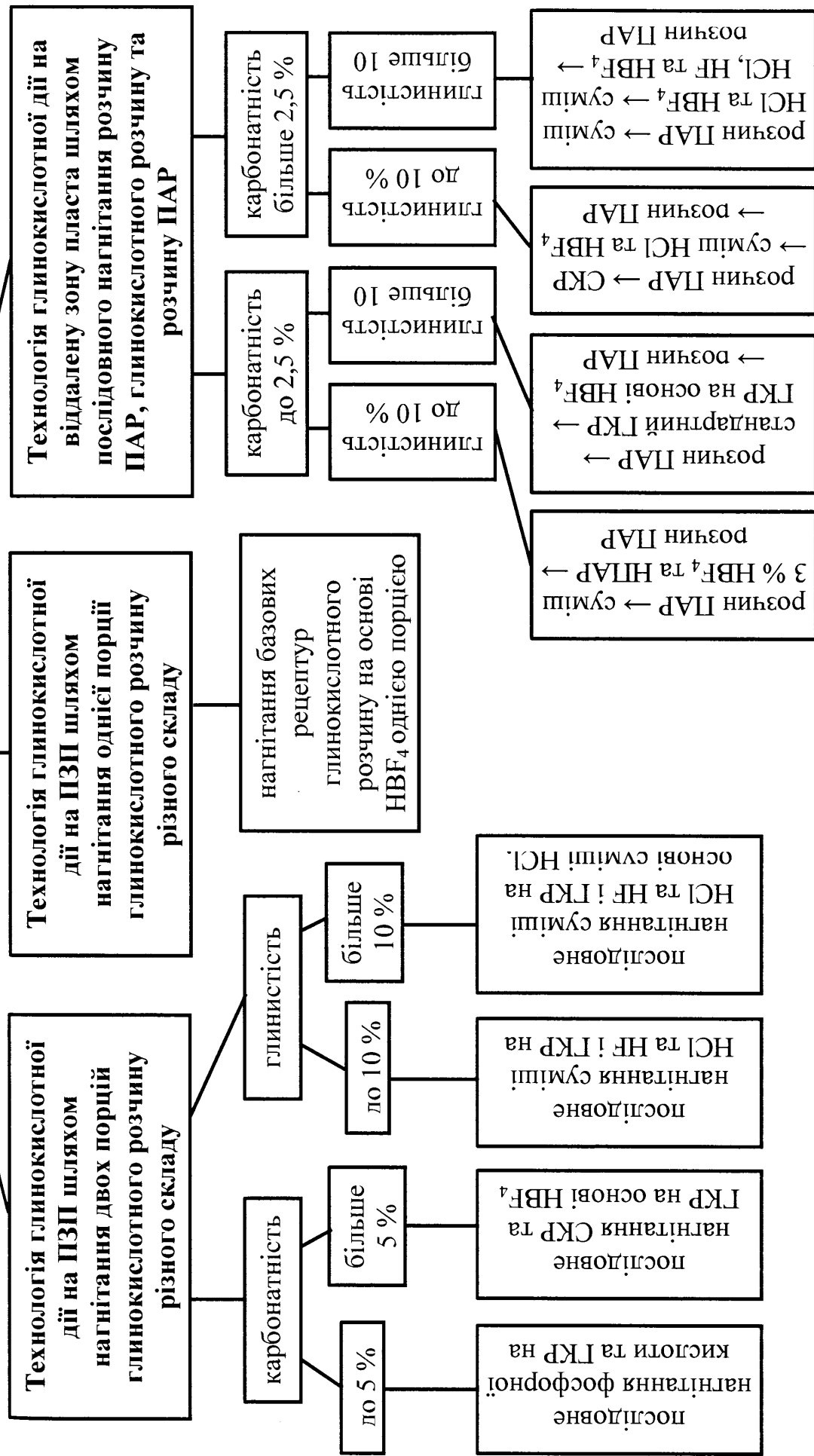


Рисунок 3.1 – Основні напрямки удосконалення технологій глинокислотного діяння на основі борофтористоводневої кислоти

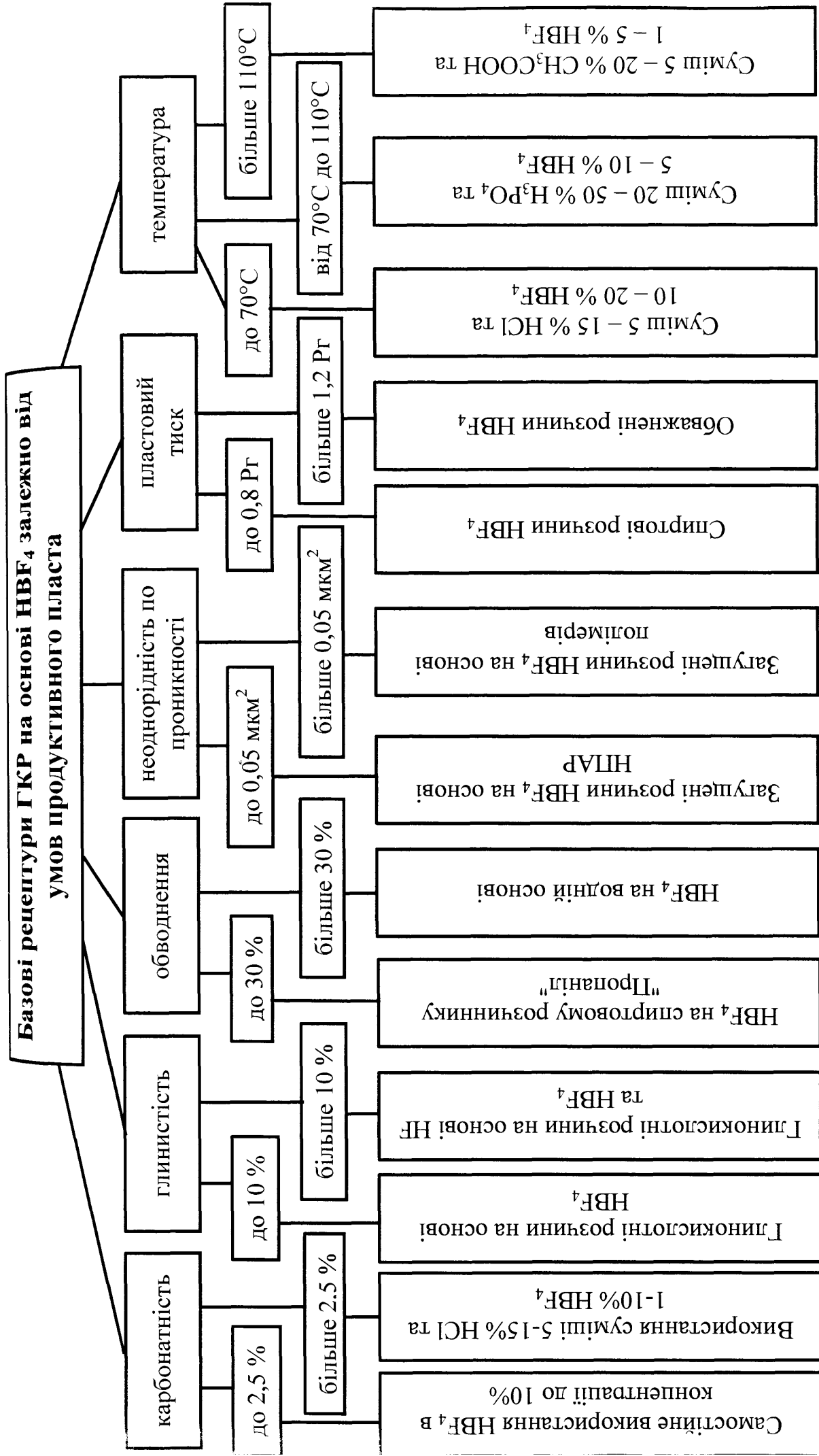


Рисунок 3.2 – Базові рецептури глинокислотних розчинів на основі борофтористоводневої кислоти залежно від умов продуктивного пласта

запомповування ГКР на основі  $HBF_4$  в поровий простір продуктивного пласта вдруге. Оскільки за результатами перших робіт більшість свердловин володіє хорошими показниками приймальності, то вказані технології діяння є найпростішими. Повторне глинокислотне діяння передбачає запомповування ГКР на основі  $HBF_4$  в поровий простір пласта значну кількість разів (не менше трьох). Оскільки повторення процесу кислотного діяння призводить до зниження їх ефективності, то вказані технології повинні передбачати додаткові заходи щодо розширення зони діяння або видалення забруднень, що періодично накопичуються у привибійній зоні.

Глинокислотне діяння на привибійну та віддалену зони пласта передбачає запомповування глинокислотних розчинів на значну глибину (не менше як на 2 м) в продуктивний пласт. Суттєвою різницею цих технологій від дії на привибійну зону є відсутність процесу освоєння свердловини зразу ж після витримування кислотного розчину, оскільки продукти реакції відтискують у глибину пласта. Тому такі технології повинні передбачати заходи щодо збереження проникності в привибійній зоні пласта, що є вже збільшеною завдяки запомповуванню кислотних розчинів різного складу.

### 3.2 Технології глинокислотного діяння на привибійну зону пласта шляхом нагнітання однієї порції глинокислотного розчину

У технологічному виконанні вказана технологія є найпростішою, оскільки передбачає приготування глинокислотного розчину заданого складу, його запомповування у свердловину та протискування в пласт, витримування кислотного розчину в поровому колекторі заданий час і освоєння свердловини. Вибір складу глинокислотного розчину для дії на привибійну зону залежить від умов продуктивного пласта і визначається такими чинниками як карбонатність та глинистість породи, пластовий тиск та температура, обводнення продукції свердловини та неоднорідність пластів по проникності (див. рис. 3.2).

Попередні дослідження властивостей глинокислотного розчину на основі борофтористоводневої кислоти свідчать про те, що її можна використовувати самостійно для дії на породу продуктивного пласта: максимальна розчинність бентонітової глини досягається при концентраціях, вищих за 5 %, максимальна швидкість руйнування глинистих кульок досягається при концентрації 15 %, показники зростання коефіцієнта проникності при нагнітанні борофтористоводневої кислоти максимально зростають у два рази за оптимальних умов (відсутності карбонатів у породі або їх незначному вмісті – до 2,5 %). Тому оптимальними умовами при використанні глинокислотних розчинів на основі 1 – 20 % розчинів  $HBF_4$  є теригенні породи з карбонатністю до 2,5 %, що забезпечує розчинення глинистих компонентів при мінімальному негативному впливу карбонатів на проникність через утворення нерозчинного фториду кальцію.

Зростання карбонатності породи більше 2,5 % вимагає введення до складу глинокислотного розчину кислот, що здатні розчиняти карбонатні компоненти зі швидкістю більшою за швидкість розчинення, що характерна для борофтористоводневої кислоти. При такому складі ГКР створюються умови для виключного розчинення карбонатів однією кислотою, а глинистих компонентів –  $HBF_4$ . Як сильну кислоту необхідно використовувати соляну кислоту при концентрації 5 – 15 %. Попередні дослідження властивостей глинокислотного розчину на основі  $HCl$  та  $HBF_4$  свідчать про те, що його можна використовувати для дії на породу продуктивного пласта: розчинність бентонітової глини сумішшю є вищою за показники, що характерні для кожної кислоти окремо, забезпечує максимальну швидкість руйнування глинистих кульок серед кислотних систем, показники зростання коефіцієнта проникності при нагнітанні суміші соляної та борофтористоводневої кислоти максимально зростають у 1,2 – 2,4 рази (що перевищує показники, що характерні для самої борофтористоводневої кислоти). Використання ПАР в складі ГКР визначається температурою. Для теригенних порід з пластовою температурою до 70 °C доцільним є використання 0,5 – 2 % катіоноактивної ПАР. Поверхнево-активна

речовина в даному ГКР одночасно виконує і роль інгібітора кислотної корозії, і роль сповільнювача швидкості розчинення, і роль стабілізатора глинистих частинок при їх винесенні на поверхню (див. підрозділ 2.1). Як сповільнювачі швидкості розчинення глини кислотою катіоноактивні ПАР є слабшими реагентами, ніж неіоногенні ПАР. При збільшенні пластової температури вище 70 °С до складу кислотної суміші на основі 5 – 15 %  $HCl$  та 1 – 20 %  $HBF_4$  додають неіоногенні ПАР при концентрації 0,5 – 5 % (див. пункт 2.1.5). При такому вмісті вони забезпечують значне зниження швидкості розчинення глинистих компонентів, що дозволить збільшити радіус дії глинокислотним розчином в умовах високих температур.

Важливим чинником при виборі складу ГКР є глинистість породи. При незначному вмісті глин (до 10 %) у породі для їх розчинення достатньо використовувати 1 – 20 % розчин борофтористоводневої кислоти або самостійно, або в суміші з карбонатрозчинними кислотами (соляна, фосфорна, оцтова). За такого складу ГКР забезпечується повільне (для 1 – 10 % розчинів  $HBF_4$ ) або інтенсивне (для 10 – 20 % розчинів  $HBF_4$ ) розчинення глинистих компонентів. При зростанні глинистості породи більше 10 % присутності тільки  $HBF_4$  у складі ГКР може бути недостатньо, особливо за умови присутності слаборозчинних глин. Тому для таких порід рекомендується до складу глинокислотних розчинів на основі  $HBF_4$  додатково вводити фтористоводневу кислоту при концентрації 0,5 – 5 %. Це забезпечує інтенсивне розчинення глинистих компонентів фтористоводневою кислотою та повільне розчинення диспергованих глинистих частинок борофтористоводневою кислотою. Присутність інших кислот у суміші  $HF$  та  $HBF_4$  визначається карбонатністю породи, але є бажаною. При використанні таких складних композицій ГКР необхідно попередньо проводити лабораторні дослідження щодо визначення їх ефективності на природних взірцях гірської породи. Концентрація кислот у потрійній суміші визначається особливостями взаємодії стандартного глинокислотного розчину з породою конкретного родовища. Наприклад, для еоценових та менілітових пісковиків Передкарпаття

оптимальним складом ГКР є суміш 10 %  $HCl$  та 0,5 – 1 %  $HF$ . Відповідно для таких порід склад потрійної кислотної суміші має бути наступним: 10 %  $HCl$ , 0,5 – 1 %  $HF$  та 1 – 10 %  $HBF_4$  (див. пункт 2.1.4 та підрозділ 2.5). Це пов'язано з тим, що інтенсивне розчинення цієї породи ГКР з підвищеним вмістом кислот (10 %  $HCl$  та 3 – 5 %  $HF$ ) призводить до руйнування взірців гірських порід та зниження їх проникності. Вклад борофтористоводневої кислоти в розчинення породи спостерігатиметься тільки після повної нейтралізації  $HF$ . Необхідність уведення додатків до складу ГКР визначається конкретними умовами видобувної свердловини: катіоноактивні ПАР – при температурах до 70 °С, неіоногенні ПАР – при температурах вищих за 70 °С, а суміш спирту та ПАР – в пластах з малою приймальністю.

Наступним важливим чинником є пластова температура. Зі зростанням цього показника швидкість розчинення як карбонатних, так і глинистих компонентів також збільшується. Тільки при розчиненні привнесених глинистих забруднень при первинній глинокислотній дії це є позитивним явищем, оскільки забезпечує максимальне їх розчинення. В умовах проведення повторних методів глинокислотної дії збільшення температури призводить до швидкої нейтралізації кислотного розчину та зниження глибини кислотної дії. Тому при зростанні температури при проектуванні технології необхідно передбачати заходи щодо зниження швидкості розчинення породи. При невисоких пластових температурах (до 70 °С) раціональним є використання глинокислотних розчинів на основі соляної кислоти (5 – 15 %) та  $HBF_4$  при високих концентраціях (10 – 20 %). За такого вмісту компонентів забезпечується висока швидкість розчинення карбонатних компонентів соляною кислотою та глинистих компонентів борофтористоводневою кислотою. При пластових температурах від 70 до 110 °С раціональним є використання глинокислотних розчинів на основі фосфорної кислоти (20 – 50 %) та  $HBF_4$  при середніх значеннях концентрацій (5 – 10 %). За такого вмісту компонентів забезпечується зниження швидкості розчинення карбонатних компонентів фосфорною кислотою порівняно з соляною та зниження

розчинності глинистих компонентів борофтористоводневою кислотою завдяки зменшенню її концентрації. При високих пластових температурах (більше 110 °С) раціональним є використання глинокислотних розчинів на основі оцтової кислоти (5 – 20 %) та  $HBF_4$  при невисоких концентраціях (1 – 5 %). За такого вмісту компонентів забезпечується зниження швидкості розчинення карбонатних компонентів оцтовою кислотою порівняно з фосфорною і тим паче з соляною та зниження розчинності глинистих компонентів борофтористоводневою кислотою завдяки подальшому зменшенню її концентрації.

За значного вмісту води (більше 30 %) у продукції свердловини при глинокислотній дії доцільним є використання борофтористоводневої кислоти на водній основі, що забезпечує проникнення ГКР в поровий колектор при подібності фаз та інтенсивне розчинення продуктів нейтралізації у воді. Зменшення кількості води в продукції свердловини менше 30 % спричиняє додатковий опір при нагнітанні водних систем у нафтонасичений пласт через проникнення іншої фази. Тому для теригенних пластів, що продукують нафту з незначним (до 30 %) вмістом води, рекомендується використовувати борофтористоводневу кислоту на спиртовому розчиннику "Пропаніл". Оскільки "Пропаніл" є комбінованим розчинником, то він здатний розчинятись як у воді, так і у вуглеводнях. Завдяки цьому він буде створювати мінімальний опір при фільтрації у нафтонасичений пласт і забезпечувати розчинення продуктів реакції. Концентрацію кислоти в розчиннику вибирають з умови не руйнування скелету породи при її нагнітанні, оскільки збільшення концентрації  $HBF_4$  в спиртовому розчиннику відповідно збільшує і вміст води. Так, для рихлих порід покладу "байос" (НГВУ "Полтаванафтогаз") концентрація  $HBF_4$  в розчиннику "Пропаніл" повинна становити 2 % (пункт 2.1.7). Карбонатність породи при проектуванні даної технології визначає необхідний вміст соляної кислоти в складі ГКР. Проте її можна і не враховувати у разі проведення глинокислотної дії в рихлих пластах, оскільки основним завданням у таких умовах є недопущення її руйнування.

В неоднорідних за проникністю теригенних пластах для глинокислотної дії рекомендується використовувати загущені розчини борофтористоводневої кислоти. Як загусники можуть бути використані різні продукти – водорозчинні полімери (ефіри целюлози, сульфовані поліакриламід, біополімери), неіоногенні поверхнево-активні речовини тощо. В їх присутності відбувається зростання в'язкості глинокислотного розчину та зниження швидкості розчинення глинистих компонентів. Оскільки загусла здатність вказаних продуктів є різною, то для неоднорідних пластів із середньою проникністю до  $0,05 \text{ мкм}^2$  раціональним є використання загущених розчинів борофтористоводневої кислоти на основі неіоногенної ПАР при концентрації від 3 до 15 %. Для неоднорідних пластів із середньою проникністю більшою за  $0,05 \text{ мкм}^2$  раціональним є використання загущених розчинів борофтористоводневої кислоти на основі водорозчинних полімерів при концентрації від 0,1 до 5 %.

При проектуванні глинокислотної дії необхідно також враховувати і пластовий тиск продуктивного горизонту. За умови переважання пластового тиску над гідростатичним у породі створюються умови для ефективного очищення порового колектору від продуктів реакції кислоти з породою. Зниження цього співвідношення до показника 0,8 і менше суттєво погіршує процес очищення пласта від продуктів реакції. Тому для глинокислотного діяння в колекторах з пластовим тиском меншим за  $0,8 P_r$  доцільним є використання спиртових розчинів борофтористоводневої кислоти. За спільного використання спиртів у суміші з поверхнево-активною речовиною суттєво підвищується проникна здатність технологічних розчинів (поверхнево-активного чи кислотного) як в гідрофобний колектор, так і з порового колектора [1]. Завдяки цьому явищу покращується процес очищення продуктивного пласта після кислотного впливу за недостатньої кількості пластової енергії. За співвідношення пластового тиску до гідростатичного від 0,8 до 1,2 доцільним є використання більшості розроблених складів глинокислотних розчинів на основі  $HBF_4$ . При високих пластових тисках ( $P_{п}/P_r$



більше 1,2) для глинокислотної дії, особливо при перфорації продуктивного горизонту, рекомендується використовувати обважені розчини борофтористоводневої кислоти. Збільшення густини глинокислотного розчину досягається завдяки або використанню сольових концентратів "бішофриз" чи "розчинник АСПР", або використанню фосфорної кислоти.

Об'єм ГКР за технологією нагнітання однієї порції вибирають з умови діяння на пласт на задану глибину, але не менше як на 0,3 м і не більше як на 2,5 м. Час витримування ГКР для таких умов становить 1 – 3 год. Нагнітання глинокислотного розчину в пласт проводять за схемою, що представлена на рис. 3.3.

### 3.3 Технологія глинокислотного діяння шляхом нагнітання двох порцій глинокислотного розчину різного складу

Теригенна порода більшості вуглеводневих родовищ України представлена карбонатно-глинистим цементом з їх значним вмістом, що робить необхідним нагнітання декількох порцій глинокислотного розчину для максимального їх розчинення. При проектуванні технології глинокислотної дії шляхом нагнітання двох порцій визначальним є карбонатність та глинистість породи.

Технологія ГКД з використанням послідовного нагнітання солянокислотного розчину та суміші  $HCl$  та  $HBF_4$  забезпечує отримання технологічного ефекту від глинокислотної дії в умовах підвищеного вмісту карбонатних компонентів (більше 5 %). Завдяки попередньому нагнітанняю 10 – 15 % солянокислотного розчину зменшується карбонатність порід у привибійній зоні, що зменшує неефективне використання борофтористоводневої кислоти через взаємодію з карбонатами. Якщо проведення однієї солянокислотної дії не забезпечує повного розчинення карбонатів у привибійній зоні, то вказане оброблення повторюють. Об'єм глинокислотного розчину вибирають з умови оброблення пласта на задану

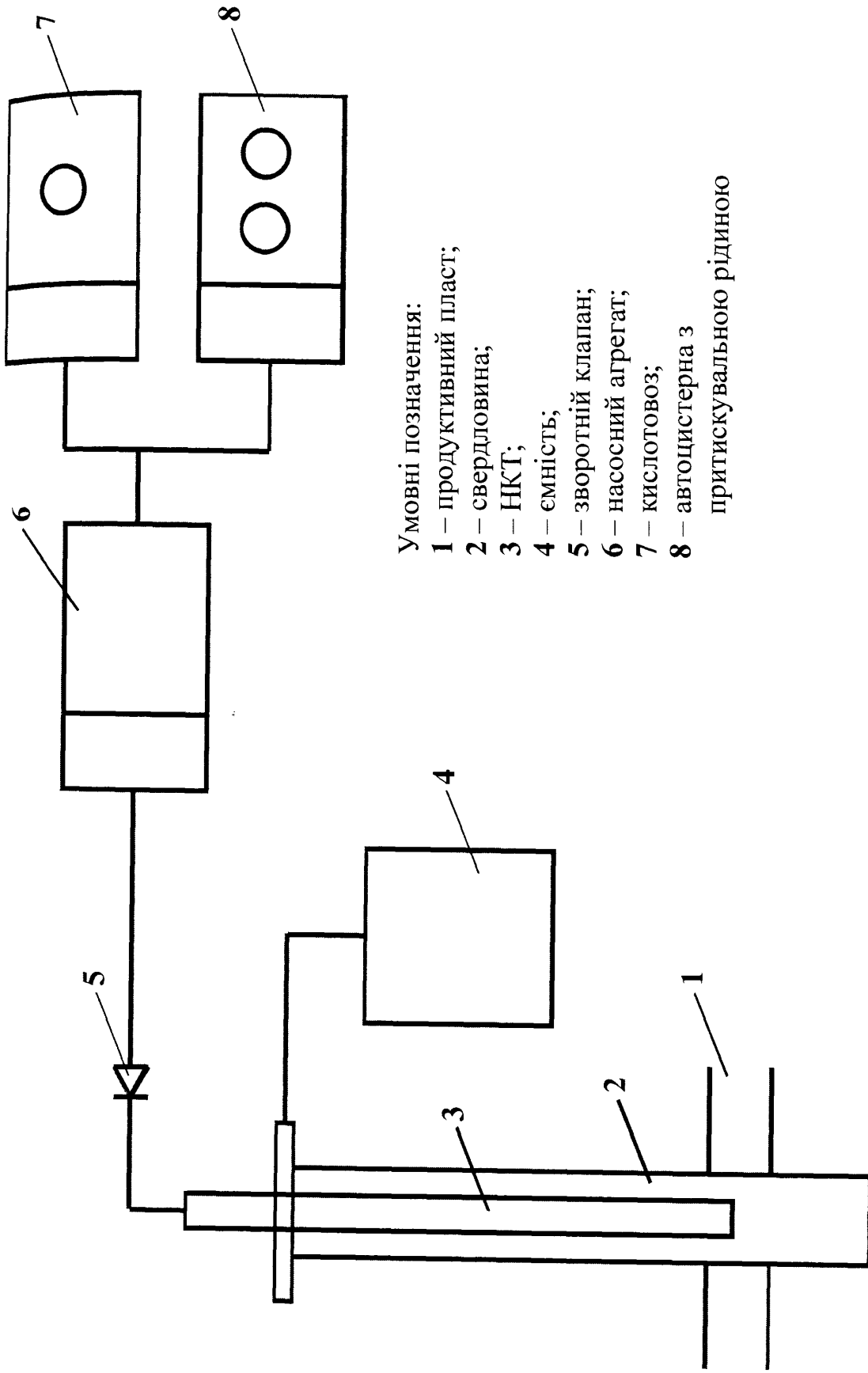


Рисунок 3.3 – Типова схема об'язки технологічного транспорту для технології глинокислотної дії на ПЗП шляхом нагнітання однієї порції глинокислотного розчину різного складу

глибину, але не менше як на 0,3 м. Об'єм солянокислотного розчину повинен бути рівним об'єму ГКР (забезпечення розчинення карбонатів у зоні дії ГКР). Час витримування кислотної суміші для таких умов становить 1 – 3 год.

При незначній карбонатності (до 5 %) породи солянокислотний розчин може бути замінений на фосфорнокислотний (20 – 50 % розчин фосфорної кислоти з необхідними додатками). Його використання забезпечує сповільнення швидкості розчинення карбонатних компонентів та збільшення глибини дії на пласт, особливо в умовах високих пластових температур. Оскільки основним недоліком фосфорної кислоти є утворення нерозчинних продуктів при повній нейтралізації розчину, то її застосування обмежують пластами з невисокою карбонатністю. Фосфорна кислота при запропонованих концентраціях забезпечує максимальні показники зростання проникності пісковиків [9]. Об'єм ГКР вибирають з умови діяння на пласт на задану глибину, але не менше як 0,3 м. Об'єм фосфорнокислотного розчину повинен бути рівним об'єму ГКР для забезпечення розчинення карбонатів у зоні його дії. Обидві порції нагнітають у пласт без зупинки. Час витримування кислотних сумішей за умови високих температур становить 0,5 – 1 год.

Для теригенних порід з високим вмістом глинистих компонентів рекомендується використовувати технологію, в якій у пласт послідовно нагнітають стандартний глинокислотний розчин (5 – 15 %  $HCl$  і 0,5 – 5 %  $HF$ ) та глинокислотний розчин на основі  $HBF_4$ . Використання двох кислотних розчинів забезпечує інтенсивне розчинення глинистих і карбонатних компонентів при нагнітанні першого розчину, повільне розчинення глинистих компонентів та інтенсивне розчинення карбонатних компонентів на другому етапі дії. Проведення запропонованої технології в газових свердловинах дещо видозмінюється. Для діяння на газонасичені глинисто-карбонатні пласти спочатку нагнітають підкислений соляною та фтористоводневою кислотами метанол з густиною не менше густини протискувальної рідини, після чого свердловину відразу ж освоюють. Після цього нагнітають 5 – 15 % розчин  $HBF_4$ , що додатково містить метанол за концентрації 10 – 40 % та поверхнево-

активну речовину за концентрації 0,1–3 %. Глинокислотний розчин витримують у пласті впродовж 1 – 3 год, після чого знову освоюють свердловину [10]. Здійснення першого етапу (нагнітання підкисленого соляною та фтористоводневою кислотами метанолу) дозволяє частково збільшити проникність продуктивного пласта перед проведенням основного кислотного процесу. Це досягається завдяки наступним чинникам. По-перше, метанол є достатньо легкою речовиною, що надає йому високу проникну здатність. Завдяки цьому він має можливість проникати у пори різного діаметра, в тому числі і в пори малого діаметра, що характерно для більшості заглинених пластів. У порових каналах метанол відбирає воду у набряклих глинистих матеріалів, що призводить до зменшення їх об'єму. Відповідно діаметр порових каналів збільшується, що призводить до зростання проникності пласта. Оскільки метанол нагнітається не сам, а в суміші з ГКР, то це дозволяє ефективно розчиняти глинисті компоненти породи. Для того, щоб кислотний компонент меншою мірою впливав на проникну здатність метанолу, його вміст в останньому має бути не більшим 10 %. Але основним у визначенні концентрації глинокислоти є умова створення такої густини суміші, яка є більшою від густини протискувальної рідини (наприклад, нафти чи конденсату). Це пов'язано з необхідністю недопущення змішування підкисленого метанолу з протискувальною рідиною, а тим більше заміщення цих рідин. Пласти з низькою приймальністю повільно приймають рідину. Тому для недопущення їх змішування у стовбурі свердловини густина підкисленого метанолу має хоча б на десять одиниць бути більшою за густину протискувальної рідини. В цьому разі підкислений метанол буде завжди знаходитись на вибої свердловини, навіть після зупинки роботи насосних агрегатів.

Другий етап глинокислотного діяння полягає в нагнітанні у пласт розчину, що містить 5 – 15 % борофтористоводневої кислоти, 10 – 40 % метанолу, 0,1 – 3 % поверхнево-активної речовини та воду (решта до 100 %). Завдяки дисоціації кислоти у водному середовищі вона повільно делегує у

розчин іони фтору, які взаємодіють з глинистими компонентами породи. Але оскільки цей процес відбувається повільно, то нейтралізація кислоти також відбувається повільно, а це, відповідно, забезпечує збільшення глибини дії на пласт кислотним розчином. Для покращення проникнення кислоти у поровий простір низькопроникного колектора до її складу додатково вводять метанол та поверхнево-активну речовину (пункт 2.1.5). Їх присутність покращує проникну здатність кислотного розчину у гідрофобний або низькопроникний колектор, збільшує площу контакту кислотного розчину з породою, прискорює процес винесення продуктів взаємодії та освоєння свердловини після проведення кислотної дії.

При глинокислотній дії в таких пластах (наприклад, глинистість більше 10 %) для інтенсивного розчинення глинистих компонентів на другому етапі дії після нагнітання стандартного глинокислотного розчину здійснюють нагнітання глинокислотного розчину на основі суміші  $HCl$ ,  $HF$  та  $HBF_4$ . Об'єм ГКР на основі  $HBF_4$  вибирають з умови діяння на пласт на задану глибину, але не менше як на 0,3 м. Об'єм стандартного ГКР повинен бути рівним об'єму кислотного розчину на основі  $HBF_4$  для забезпечення розчинення глини в зоні діяння.

Для проведення технології глинокислотного діяння шляхом нагнітання двох порцій глинокислотного розчину використовують технологічну схему, що представлена на рис. 3.4.

### 3.4 Технологія глинокислотного діяння на віддалену зону пласта шляхом послідовного нагнітання розчину ПАР, глинокислотного розчину та розчину ПАР

Глинокислотне діяння на пласт у привибійній та віддаленій зонах передбачає одночасний вплив на породу на значній відстані від стовбуру свердловини (не менше 2 м). При цьому карбонатність і глинистість породи у привибійній зоні при повторних методах дії є суттєво зменшеною, а у

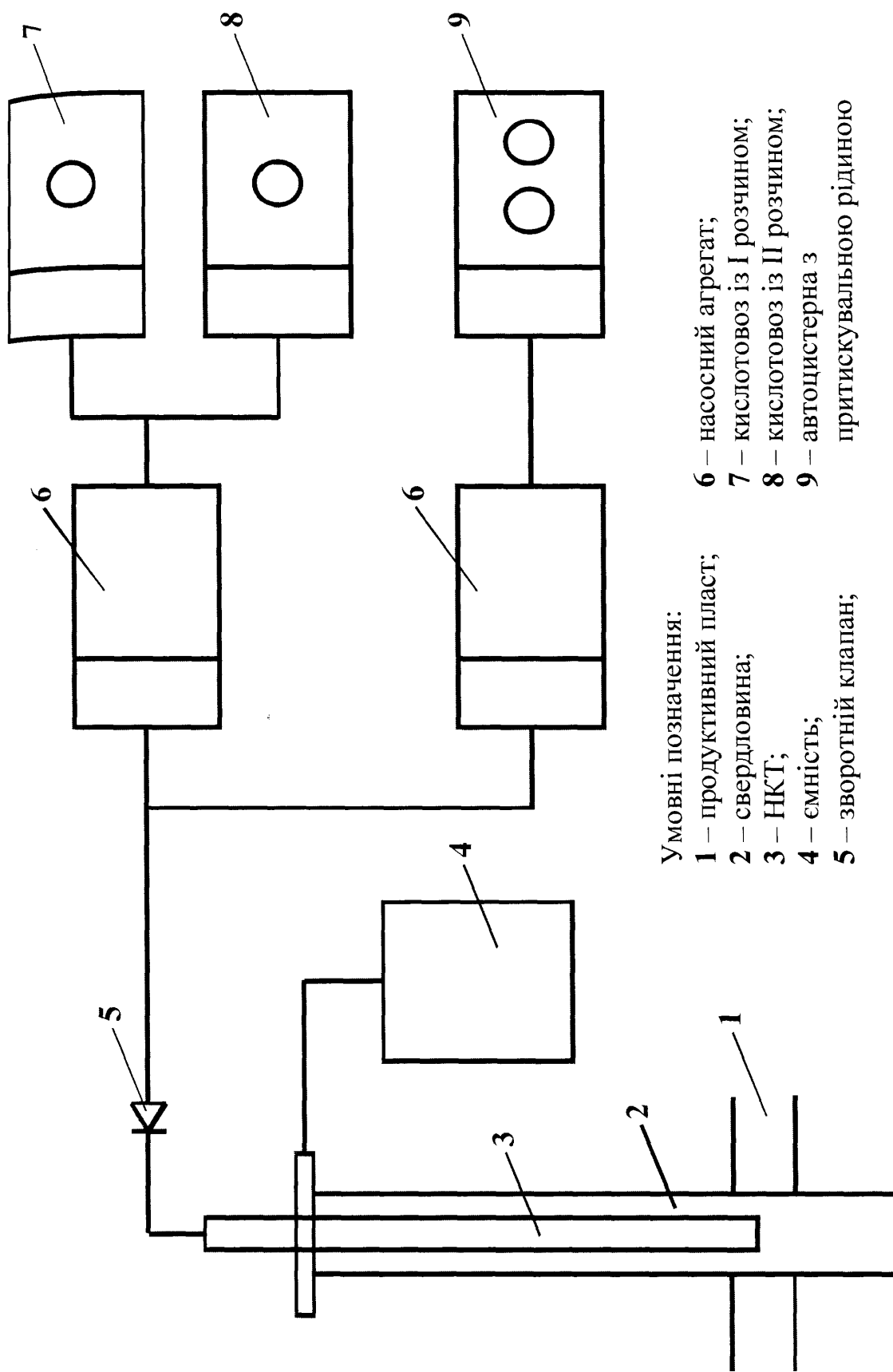


Рисунок 3.4 – Типова схема об'язки технологічного транспорту для технології глинокислотної дії на ПЗП шляхом нагнітання двох порцій глинокислотного розчину різного складу

віддаленій зоні – зберігає свої природні значення. Оптимальною глибиною діяння на віддалену зону є відстань у 2 – 4 м від стовбуру свердловини. Зазвичай, період нагнітання кислотних розчинів на таку відстань переважає час її нейтралізації, особливо в умовах надлишку породи у віддаленій частині пласта. Тому вказані технології діяння з використанням борофтористоводневої кислоти необхідно проводити за схемою відтиснення продуктів реакції в пласт (тобто продукти нейтралізації кислоти з породою повинні бути відтиснені в пласт на глибину не меншу як 2 м). За цих умов повторне осадження нерозчинних компонентів практично не впливає на дебіт свердловини. При використанні подібних глинокислотних розчинів для дії на привибійну зону та одночасно на привибійну і віддалену зони пласта суттєвими технологічними особливостями є наступні чинники:

- глибина проникнення ГКР при дії на привибійну зону не перевищує двох метрів, а при дії на віддалену зону – повинна перевищувати 2 м від стовбуру свердловини;

- при ГКД на привибійну зону процес передбачає час витримування кислоти в пласті та наступне освоєння свердловини з метою винесення продуктів реакції. При дії на віддалену зону продукти реакції відтискаються у глибину пласта, що не вимагає проведення освоєння свердловини – можна зразу ж приступати до підйому спеціальних НКТ та опускання підземного обладнання;

- при дії на віддалену зону пласта використання сповільнених форм ГКР (суміш  $HBF_4$  з іншими кислотами, використання сповільнювачів – неіоногенних ПАР, водрозчинних полімерів тощо) є обов'язковим через максимальне проникнення активної кислоти в глибину продуктивного пласта. При дії на привибійну зону пласта використання сповільнених форм ГКР є бажаним, але не обов'язковим чинником;

- при дії на віддалену зону пласта використання буферного розчину ПАР після ГКР є обов'язковим, при цьому він повинен забезпечувати

протиснення кислоти на глибину не менше 2 м та мінімальний негативний вплив на привибійну зону пласта, де вже відбулася кислотна дія.

При виборі технології глинокислотного діяння на віддалену зону пласта визначальним є карбонатність та глинистість породи. Найпростішою технологією ГКД на віддалену зону пласта з невисокою карбонатністю (до 2,5 %) і глинистістю (до 10 %) є використанням підкислених борофтористоводневою кислотою розчинів неіоногенних ПАР в комплексі з буферними розчинами ПАР. Підкислені  $HBF_4$  розчини ПАР відносяться до класу поверхнево-активних систем зі збільшеною адсорбційною здатністю. У разі використання цих сумішей (3 – 5 % ПАР та 1 – 3 %  $HBF_4$ ) у водонасичених взірцях спостерігається зростання їх проникності та збільшується адсорбція ПАР на поверхні породи. Вибір поверхнево-активних речовин для створення вказаних підкислених систем пов'язаний з пластовою температурою. Для порід з пластовою температурою до 70 °С як ПАР рекомендується використовувати катіоноактивні ПАР такі як коразол, СВК, катапін тощо, оскільки катіоноактивні ПАР забезпечують менше сповільнення швидкості розчинення глини порівняно з неіоногенними ПАР, що є важливим чинником при невисоких пластових температурах (пункт 2.1.5 та підрозділ 2.2). Для порід з пластовою температурою більше 70 °С як ПАР рекомендується використовувати неіоногенні ПАР такі як савенол, стінол, жиринокс тощо, оскільки вони забезпечують значне сповільнення швидкості розчинення глини при високих температурах (пункт 2.1.5 та підрозділ 2.2).

Для нафтонасичених взірців нагнітання підкислених борофтористоводневою кислотою розчинів ПАР, навпаки, призводить до зниження проникності через нагнітання протилежної фази (підрозділ 2.5). Тому технологія діяння з використанням поверхнево-активних систем зі збільшеною адсорбційною здатністю залежить від обводнення свердловини. При обводненні продукції до 30 % у пласт послідовно нагнітають 5 % розчин нафтових сульфонатів (концентрати карпатол, або мирол, або КНС), суміш 1 – 3 % борофтористоводневої кислоти, 3 – 5 % неіоногенної ПАР та прісної води



та знову розчин НПАР. При збільшенні обводнення продукції свердловини замість нафтових сульфонатів у даній технології можна використовувати будь-яку неіоногенну ПАР при тих же концентраціях (0,5 – 5 %). Об'єм підкисленого розчину ПАР вибирають з умови оброблення пласта на задану глибину, але не менше як 2 м. Об'єм розчину ПАР повинен забезпечувати попередження контакту підкисленого розчину ПАР з пластовими флюїдами. Залежно від об'єму кислотного розчину об'єм розчину ПАР повинен становити 4 – 8 м<sup>3</sup>. Об'єм другого розчину ПАР повинен забезпечувати протискування підкисленого розчину ПАР на глибину 2 м. Час витримування суміші за умови забезпечення максимальної адсорбції ПАР становить 3 – 4 год. Вказану технологічну схему можна використовувати і для дії на привибійну зону пласта в пластах, що вже неодноразово обробляли кислотним розчином і, відповідно, карбонатність породи є незначною. В цьому випадку об'єм другого розчину ПАР зменшується до величини, що забезпечує протиснення ГКР на заплановану глибину.

Технологія ГҚД на віддалену зону пласта з невисокою глинистістю (до 10 %), але значною карбонатністю (більше 2,5 %) вимагає введення до складу ГКР соляної кислоти та використання попередньої порції солянокислотного розчину. В цьому випадку спосіб дії передбачає послідовне нагнітання в пласт першого 0,5 – 5 % розчину ПАР, солянокислотного розчину (5 – 15 % *HCl* з необхідними додатками), глинокислотного розчину на основі 5 – 15 % *HCl*, 1 – 10 % *HBF<sub>4</sub>* та 0,5 – 5 % неіоногенної ПАР та другого 0,5 – 5 % розчину ПАР. Сумарний об'єм ГКР повинен, як мінімум, вдвічі перевищувати максимальний об'єм з попередніх діань. Об'єм солянокислотного розчину повинен бути рівним об'єму ГКР. Витримування кислотних розчинів у пласті не здійснюють через відтиснення продуктів реакції в глибину пласта. Об'єм першого розчину ПАР (попереджає змішування ГКР з пластовою водою) рівний об'єму ГКР. Об'єм другого розчину ПАР повинен забезпечувати протиснення кислотного розчину в глибину як мінімум на 2 м. Нагнітання всіх чотирьох порцій здійснюють без зупинки. Як поверхнево-активну речовину в буферних рідинах

використовують або неіоногенну ПАР, або суміш неіоногенної та аніоноактивної (міцелярні розчини на основі нафтових сульфонатів) ПАР.

Для глинокислотного діяння на віддалену зону пласта з високою глинистістю (більше 10 %), але незначною карбонатністю (до 2,5 %) раціональним є використання технології, яка включає послідовне нагнітання в пласт першого 0,5 – 5 % розчину ПАР, першого глинокислотного розчину на основі 5 – 15 %  $HCl$  і 1 – 10 %  $HF$ , другого глинокислотного розчину на основі 1 – 10 %  $HBF_4$  та 0,5 – 5 % неіоногенної ПАР та другого 0,5 – 5 % розчину ПАР [11]. Присутність соляної кислоти в складі другого ГКР визначається умовами конкретної свердловини (карбонатність породи, кількість попередньо проведених методів кислотного діяння тощо). Сумарний об'єм ГКР повинен, як мінімум, вдвічі перевищувати максимальний об'єм з попередніх діань. Співвідношення об'ємів першого та другого глинокислотних розчинів становить (1 – 2):1. Використання ГКР на основі 1 – 10 %  $HBF_4$  забезпечує додаткове розчинення глинистих компонентів породи у привибійній зоні після проходження стандартної глинокислотної суміші ( $HCl$  з  $HF$ ). Витримування кислотних розчинів у пласті не здійснюють через відтиснення продуктів реакції в глибину пласта. Об'єм першого розчину ПАР становить 1 – 1,5 від сумарного об'єму ГКР. Об'єм другого розчину ПАР повинен забезпечувати протиснення ГКР в глибину як мінімум на 2 м. Нагнітання всіх чотирьох порцій здійснюють без зупинки.

Для свердловин, в яких попередньо проведено значну кількість кислотних діань (більше 3 операцій) або для свердловин, в яких спостерігається відкладення гіпсових солей, раціональним є використання технології, яка включає послідовне нагнітання в пласт першого лужного розчину (5 – 10 %  $NaOH$  та 0,5 – 3 % ПАР), першого глинокислотного розчину на основі 10 – 15 %  $HCl$ , 0,5 – 5 %  $HF$  та 0,5 – 5 % неіоногенної ПАР, другого лужного розчину (5 – 10 %  $NaOH$  та 0,5 – 3 % ПАР), другого глинокислотного розчину на основі 5 – 15 %  $HCl$ , 1 – 10 %  $HBF_4$  та 0,5 – 5 % неіоногенної ПАР та 0,5 – 5 % розчину ПАР [12]. Подальше використання запропонованих розчинів залежить від мети

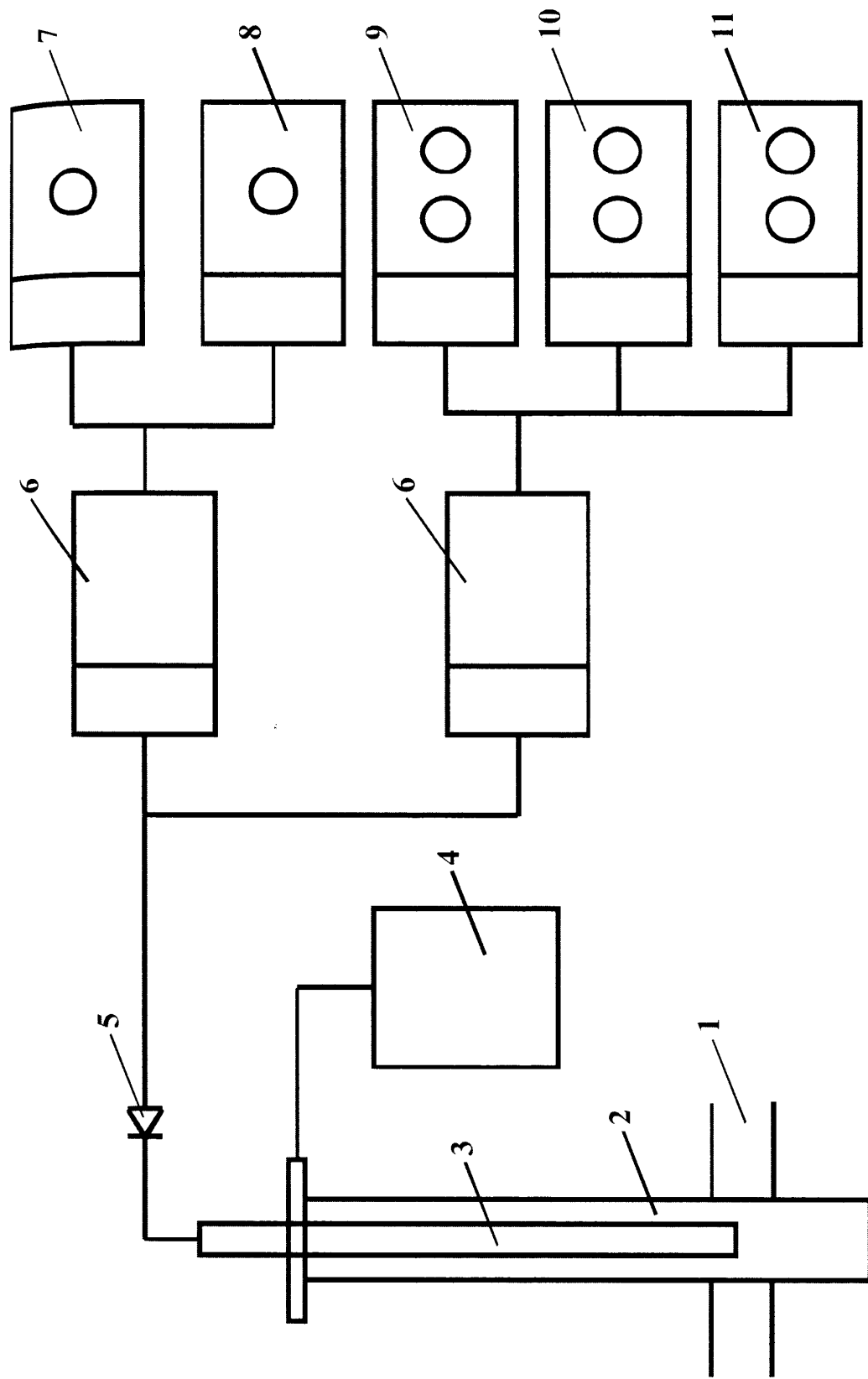
кислотного діяння. Якщо метою оброблення є дія на привибійну зону пласта при значній кількості попередніх кислотних діань, то технологія дії є подібною до попередньої. Сумарний об'єм кислотного розчину повинен вдвічі перевищувати максимальний об'єм з попередніх діань. Співвідношення об'ємів першого та другого кислотних розчинів становить 1:1. Витримування кислотних розчинів у пласті становить 4 год. Об'єм лужного розчину становить 0,5 від об'єму порції кислотного розчину. Об'єм розчину ПАР повинен забезпечувати протиснення кислотного розчину в глибину як мінімум на 0,5 м. Нагнітання всіх чотирьох порцій здійснюють без зупинки.

Якщо метою оброблення є дія на привибійну зону пласта при відкладанні гіпсу у привибійній зоні, то технологію дії здійснюють за іншою схемою. Для очищення привибійної зони від гіпсових солевідкладень у пласт спочатку послідовно нагнітають перший лужний розчин (5 – 10 %  $NaOH$  та 0,5 – 3 % ПАР) та перший глинокислотний розчин на основі 10 – 15 %  $HCl$ , 0,5 – 5 %  $HF$  та 0,5 – 5 % неіоногенної ПАР. Об'єм ГКР вибирають з умови діяння на пласт на задану глибину – на 0,5 м. Час витримування кислотної суміші для таких умов становить 0,5 – 1 год. Об'єм лужного розчину повинен бути рівним об'єму порції кислотного розчину. Нагнітання лужного та кислотного розчинів здійснюють при мінімальній витраті насосних агрегатів для збільшення часу контакту реагентів з гіпсом. Після витримування розчинів у пласті приступають до освоєння свердловини з метою винесення продуктів взаємодії на поверхню. Через 2 – 3 дні після першого етапу приступають до другого етапу діяння на пласт. З цією метою послідовно нагнітають другий лужний розчин (5 – 10 %  $NaOH$  та 0,5 – 3 % ПАР), другий глинокислотний розчин на основі 5 – 15 %  $HCl$ , 1 – 10 %  $HBF_4$  та 0,5 – 5 % неіоногенної ПАР та 0,5 – 5 % розчину ПАР. Об'єм кислотного розчину вибирають з умови оброблення пласта на задану глибину (не менше як на 0,5 м). Об'єм другого лужного розчину повинен становити не менше об'єму першого лужного розчину. Об'єм розчину ПАР повинен забезпечувати протиснення лужного та кислотного розчинів на

глибину 0,5 – 1,5 м. Час витримування розчинів повинен становити 4 год. Проте, запропоновану технологію на даний час не впроваджено.

Для свердловин зі значною (понад 10 %) глинистістю та карбонатністю (більше 2,5 %) порід для глинокислотного діяння на привибійну та віддалену зони пласта раціональним є використання технології, яка включає послідовне нагнітання в пласт першого 0,5 – 5 % розчину ПАР, першого глинокислотного розчину на основі 5 – 15 %  $HCl$ , 1 – 10 %  $HBF_4$  та 0,5 – 5 % неіоногенної ПАР, другого глинокислотного розчину на основі 10 – 15 %  $HCl$ , 0,5 – 5 %  $HF$ , 1 – 10 %  $HBF_4$  і 0,5 – 5 % неіоногенної ПАР та другого 0,5 – 5 % розчину ПАР. Використання першого ГКР на основі  $HCl$  і  $HBF_4$  забезпечує часткове розчинення глинистих та карбонатних компонентів у привибійній зоні та їх інтенсивне розчинення у віддаленій зоні пласта завдяки її частковій нейтралізації у привибійній зоні та проникненню активної кислоти на значну відстань. Відповідно, використання другого ГКР на основі  $HCl$ ,  $HF$  і  $HBF_4$  забезпечує інтенсивне розчинення глинистих та карбонатних компонентів у привибійній зоні пласта завдяки наявності сильних кислот. Сумарний об'єм ГКР повинен вдвічі перевищувати максимальний об'єм з попередніх діянь. Співвідношення об'ємів першого та другого кислотних розчинів становить 1:1. Витримування кислотних розчинів у пласті не здійснюють через відтиснення продуктів реакції в глибину пласта. Об'єм першого розчину ПАР становить 1 – 1,5 від сумарного об'єму кислотного розчину. Об'єм другого розчину ПАР повинен забезпечувати протиснення кислотного розчину в глибину як мінімум на 2 м. Нагнітання всіх чотирьох порцій здійснюють без зупинки. По завершенню процесу нагнітання свердловину запускають у роботу.

Для проведення технології глинокислотного діяння на віддалену зону пласта шляхом нагнітання трьох-чотирьох порцій технологічних рідин використовують технологічну схему, що представлена на рис. 3.5.



1 – продуктивний пласт; 2 – свердловина; 3 – НКТ; 4 – ємність; 5 – зворотній клапан; 6 – насосний агрегат; 7 – кислотозов із I розчину; 8 – кислотозов із II розчином; 9 – автоцистерна з притискувальною рідиною; 10 – автоцистерна з першим буферним розчином ПАР; 11 – автоцистерна з другим буферним розчином ПАР.  
 Рисунок 3.5 – Типова схема об'язки технологічного транспорту для технології глинокислотної дії на віддалену зону пласта шляхом послідовного нагнітання розчину ПАР, глинокислотного розчину та розчину ПАР

## Висновки до третього розділу

Борофтористоводнева кислота може бути використана в складі девяти базових глинокислотних розчинів для глинокислотного діяння на привибійну зону пласта і для глинокислотного діяння на привибійну та віддалену зони пласта. Для різних геолого-промислових умов нафтових і газових родовищ запропоновано для використання три основні технології глинокислотного діяння з використанням нової кислоти. На чотири модифікації технологій глинокислотного діяння отримано патенти України (№№ 47474, 72622, 88196, 91583).

## РОЗДІЛ 4

ДОСЛІДНО-ПРОМИСЛОВІ ВИПРОБУВАННЯ І ВПРОВАДЖЕННЯ  
РОЗРОБЛЕНИХ ТЕХНОЛОГІЙ ГЛІНОКИСЛОТНОГО ДІЯННЯ  
НА ПРИСВЕРДЛОВИННУ ЗОНУ ПЛАСТА НАФТОВИХ І  
ГАЗОВИХ РОДОВИЩ УКРАЇНИ

Нафтові і газові родовища України характеризуються різноманіттям геолого-промислових умов – пластова температура від 40 до 130 °С, карбонатність від нуля до 10 %, глинистість від кількох відсотків до 20 %, кількість попередньо проведених кислотних обробок – від нуля до 20 тощо. Порода продуктивних пластів на родовищах східного регіону характеризується більшою мірою значною карбонатністю та глинистістю, високою пластовою температурою та незначною кількістю проведених методів інтенсифікації. Порода продуктивних пластів на родовищах західного регіону характеризується, в основному, значною карбонатністю та меншою глинистістю, середніми пластовими температурами та значною кількістю проведених методів інтенсифікації у видобувних свердловинах. Тому підвищення ефективності методів кислотного діяння шляхом використання нових технологій глинокислотного діяння на основі борофтористоводневої кислоти стає особливо важливою для видобувних свердловин родовищ західного регіону через значну кількість попередньо проведених методів та для високотемпературних свердловин родовищ східного регіону [130, 135, 136].

4.1 Технологічна ефективність розроблених глинокислотних розчинів на основі борофтористоводневої кислоти і технологій глинокислотного діяння.

Дослідно-промислові випробування і впровадження технологій глинокислотного діяння на основі борофтористоводневої кислоти на родовищах ПАТ "Укрнафта" проведено на 119 свердловинах, що дозволило додатково видобути 89567 т нафти з конденсатом та 63503 тис. м<sup>3</sup> газу (додаток В). Успішність проведених робіт становить 86,5 %, а додатковий видобуток

нафти на одну свердловино-операцію – 752 т. Крім нафтових свердловин, глинокислотне діяння також було проведено у восьми газових свердловинах (тільки одна операція виявилась неефективною). Додатковий видобуток газу на одну свердловино-операцію становить 4 млн м<sup>3</sup>. Технологічні параметри та результати кислотного діяння з використанням борофтористоводневої кислоти наведено в табл. В.1 (додаток В). Для дії на привибійну та віддалену зону пласта борофтористоводневу кислоту використовували за 10 розробленими технологіями з використанням усіх чотирьох запатентованих складів глинокислотного розчину (табл. 4.1).

Найбільш вживаними виявились глинокислотні розчини на основі суміші соляної та борофтористоводневої кислот. Технології ГКД з її використанням проведені в 93 свердловинах, з яких 8 газові. Додатковий видобуток нафти в цілому становить 50791 т, а газу – 32116 тис.м<sup>3</sup> (на одну операцію це становить для нафтових свердловин 597 т, а для газових свердловин – 4 млн м<sup>3</sup>). Глинокислотні розчини на основі суміші соляної, фтористоводневої та борофтористоводневої кислоти використані в 24 свердловинах. Додатковий видобуток нафти в цілому становить 34673 т, що на одну операцію складає 1445 т. Глинокислотні розчини при самостійному використанні борофтористоводневої кислоти застосовано в двох свердловинах. Додатковий видобуток нафти в цілому становить 247 т, що на одну операцію складає 123 т. Глинокислотний розчин на основі суміші оцтової та борофтористоводневої кислот використано в одній свердловині (це було пов'язано з необхідністю отримати додатковий видобуток вуглеводнів після попередньої ГКД на віддалену зону пласта у свердловині 104-Долинська). Додатковий видобуток нафти становить 223 т. Отримані результати свідчать, що найбільша технологічна ефективність притаманна потрійній кислотній суміші, оскільки вона забезпечує одночасну дію і на привибійну, і на віддалену зони пласта та забезпечує ефективну розглинизацію привибійної зони пласта в умовах підвищеного вмісту глинистих компонентів, як привнесеного, так і природного характеру.



Таблиця 4.1 – Результати впровадження розроблених технологій глинокислотного діяння з використанням  $\text{HBF}_4$  на родовищах ПАТ "Укрнафта"

Технологія	Кількість, св.-опер.	Успішність, %	Додатковий видобуток нафти, т	
			в цілому	на одну обр.
<b>ГКД шляхом нагнітання однієї порції ГКР</b>				
1 суміш $\text{HCL}$ та $\text{HBF}_4$	43(5*)	80* 75	12171* 13454	2434* 354
2 загущена суміш $\text{HCL}$ та $\text{HBF}_4$	14	79	12899	921
3 суміш $\text{HCL}$ , $\text{HF}$ та $\text{HBF}_4$	16	75	27985	1749
4 10% $\text{HBF}_4$ + 2% $\text{CH}_3\text{COOH}$	1	100	223	223
5 2% $\text{HBF}_4$ на розчиннику Пропаніл	2	для підтримання поточного видобутку		
Всього	76(5*)	-	54561 12171*	768 2434*
<b>ГКД шляхом нагнітання двох порцій ГКР</b>				
6 СКР або ГКР → ГКР на основі $\text{HCL}$ та $\text{HBF}_4$	11(3*)	100* 88	19945* 5661	6648* 708
Всього	11(3*)	-	19945* 5661	6648* 708
<b>ГКД шляхом дії на привибійну та віддалену зони пласта</b>				
7 ПАР → 3 % $\text{HBF}_4$ + 5 % $\text{HПАР}$	2	100	247	123
8 ПАР → ГКР на основі $\text{HCL}$ та $\text{HBF}_4$ → ПАР	14	100	5343	382
9 ПАР → СКР або ГКР → ГКР на основі $\text{HCL}$ та $\text{HBF}_4$ → ПАР	11	100	13434	1312
10 ПАР → ГКР ( $\text{HCL}$ і $\text{HBF}_4$ ) → ГКР ( $\text{HCL}$ , $\text{HF}$ , $\text{HBF}_4$ ) → ПАР	8	88	6688	836
Всього	35	97	25712	734
<b>Разом</b>	119(8*)	86,5	89567 63503*	752 4014*
* – дані по газових свердловинах				

На даний час впровадження технологій з використанням борофтористоводневої кислоти відбувається в п'яти НГВУ ПАТ "Укрнафта". Результати впровадження розроблених технологій глинокислотного діяння з використанням борофтористоводневої кислоти свідчать про те, що найбільш вживаною технологією є застосування суміші соляної та борофтористоводневої кислот з необхідними додатками шляхом її нагнітання однією порцією, що забезпечило отримання додаткового видобутку нафти в кількості 354 т на одну обробку при успішності робіт 75 – 80 % (43 операції). Достатньо вживаними були також наступні технології: нагнітання глинокислотного розчину на основі суміші  $HCl$ ,  $HF$  та  $HBF_4$  з необхідними додатками однією порцією (додатковий видобуток нафти на одну обробку становить 1749 т при успішності 75 %), послідовне нагнітання буферного розчину ПАР, глинокислотного розчину на основі суміші  $HCl$  та  $HBF_4$  і буферного розчину ПАР (додатковий видобуток нафти на одну обробку становить 382 т при успішності 100 % (14 операцій)), загущений неіоногенним ПАР глинокислотний розчин (додатковий видобуток нафти на одну обробку становить 921 т при успішності 79 % (14 операцій)).

Необхідно зазначити, що ускладнення технології глинокислотного діяння на пласт при використанні одного типу глинокислотного розчину забезпечує отримання більшого технологічного ефекту. Наприклад, використання суміші  $HCl$  та  $HBF_4$  або самостійно, або в комплексі з невеликими об'ємами буферних розчинів ПАР до і після забезпечують приблизно однакові показники додаткового видобутку нафти (в межах 354 – 382 т). Попереднє нагнітання перед запропонованим ГКР солянокислотного або стандартного ГКР забезпечує зростання додаткового видобутку нафти до величини 708 т. У разі використання загущеної форми суміші  $HCl$  та  $HBF_4$  додатковий видобуток нафти на одну обробку становить вже 921 т. При використанні вказаної суміші для ГКД на віддалену зону пласта додатковий видобуток нафти зростає до 1312 т.

Цікавими виявились результати впровадження глинокислотних розчинів на основі борофтористоводневої кислоти на різних покладах одного родовища. Наприклад, в НГВУ "Долинанафтогаз", по менілітовому покладу на основі звичайного глинокислотного розчину за 1983 – 1994 рр. було проведено 28 свердловино-операцій, успішність яких становить 71,4 %. В той час як за 2007 – 2010 рр. по тому ж покладу, але уже із застосуванням кислотних систем на основі борофтористоводневої кислоти, проведено 16 операцій, успішність робіт яких становить 100 % (табл. 4.2). Зростання додаткового видобутку нафти і газу по мінілітовому покладу трьох різних родовищ свідчить про правильність розроблення нових технологій глинокислотного діяння, впровадження яких забезпечило зростання додаткового видобутку вуглеводнів всупереч збільшенню кількості проведених обробок.

Слід зазначити, що і у межах одного родовища технологічна ефективність використання глинокислотного діяння з використанням борофтористоводневої кислоти зростає в порових колекторах зі зменшенням проникності. Результати використання різних технологій ГКД на Долинському родовищі свідчить про те, що ефективність їх застосування є найвищою на менілітовому покладі (табл. 4.3). Далі за ефективністю розташований вигодсько-бистрицький та манявський поклади. Винятком є еоценовий поклад, на якому проведено дві операції, що виявились високоефективними. Даний факт є цікавим тим, що при використанні міцелярних розчинів на основі нафтових сульфонатів отримано протилежний результат. Так, при використанні 5 % карпатола на еоценових покладах Долинського та Північнодолинського родовищ додатковий видобуток нафти на одну операцію становив 490 – 760 т [13]. В той же час на менілітових покладах цих же родовищ додатковий видобуток нафти становив 80-160 т.

Таблиця 4.2 – Результати проведення глинокислотного діяння  
по менілітових покладах НГВУ "Долинанафтогаз"

Родовище	Кількість обробок, шт	Успішність, %	Додатковий видобуток нафти, т	
			в загальному	на 1 операц.
1983 – 1994 рр.				
Долинське	28	71,4	11226,3	400,9
Струтинське	73	71,2	7609,6	104,2
Спаське	9	55,3	774	86,0
2007 – 2010 рр.				
Долинське	9	100	11185,8	1242,8
Струтинське	5	100	1110,0	222,0
Спаське	2	100	410,28	205,14

Таблиця 4.3 – Результати проведення глинокислотного діяння  
на різних покладах Долинського нафтового родовища

Родовище	Кількість обробок, шт	Успішність, %	Додатковий видобуток нафти, т	
			в загальному	на 1 операц.
менілітовий	9	100	11185,8	1242,8
вигодсько- бистрицький	12	100	6634	553
манявський	3	100	393	131
еоценовий	2	100	6846	3423

#### 4.2 Аналіз ефективності глинокислотного діяння за результатами гідродинамічних досліджень свердловин до і після їх оброблення

Зростання успішності проведених робіт з борофтористоводневою кислотою пояснюється більш ретельним підбором свердловин за результатами інтерпретації даних їх гідродинамічних досліджень [143, 144]. Так, зокрема, в таблиці Г.1 додатку Г наведено ефективність проведених глинокислотних діянь ПЗП з використанням борофтористоводневої кислоти за результатами інтерпретації даних гідродинамічних досліджень нафтових свердловин родовищ НГВУ "Долинанaftогаз" на 01.01.2011 р. Як видно із приведених даних, успішність робіт підтверджується не тільки показниками додатково видобутої нафти, а й підвищенням коефіцієнта досконалості та коефіцієнта продуктивності свердловини.

Проведення гідродинамічних досліджень за три місяці до здійснення кислотного діяння у свердловині 104-Долинська методом КВТ дозволило встановити, що скін-ефект у пласті становить 4,0, а коефіцієнт продуктивності – 0,938 т/дМПа. На основі цих результатів був зроблений висновок про те, що проникність привибійної зони порівняно з віддаленою є пониженою в 1,5 рази. 22 квітня 2008 року у свердловині проведено технологію глинокислотного діяння на привибійну та віддалену зони пласта шляхом послідовного нагнітання буферного розчину ПАР, глинокислотного розчину на основі суміші  $HCl$  та  $HBF_4$ , глинокислотного розчину на основі суміші  $HCl$ ,  $HF$  та  $HBF_4$  і буферного розчину ПАР. Дослідження свердловини, проведені безпосередньо перед діянням методом КПТ, підтвердили, що скін-ефект у пласті становить 3,87. Проведення глинокислотного діяння дозволило зменшити скін-ефект у пласті до 1,33 (дослідження методом КПТ проведені зразу ж після запомповування розчинів). У результаті зменшення скін-ефекту стан привибійної зони було покращено в 1,3 раза. В результаті експлуатації свердловини шляхом видалення продуктів реакції з привибійної та віддаленої зон пласта продуктивність пласта зросла до 1,45 т/дМПа (дослідження на

усталеному режимі від 31.12.2008 р.). Це свідчить про те, що продуктивність пласта після глинокислотного діяння зросла в 1,5 рази. Це дозволило додатково видобути по свердловині 2970 т нафти та 848 тис.м<sup>3</sup> газу. Підрахунок додаткового видобутку нафти був завершений у липні 2010 року через припинення ефекту. Проте, як показали гідродинамічні дослідження у свердловині на початку 2011 року, коефіцієнт продуктивності пласта є вищим за показник, що був до діяння на пласт (тобто методики підрахунку технологічної ефективності методів інтенсифікації та результатів гідродинамічних досліджень не стикуються між собою).

Проведення гідродинамічних досліджень за дев'ять місяців до здійснення кислотного діяння у свердловині 672-Долинська на усталеному режимі дозволило встановити, що коефіцієнт продуктивності пласта становить 2,93 т/д·МПа. З 29 грудня 2008 р. до 6 січня 2009 р. у свердловині проведено технологію глинокислотного діяння на привибійну та віддалену зони пласта шляхом послідовного нагнітання буферного розчину ПАР, солянокислотного розчину, глинокислотного розчину на основі суміші  $HCl$  та  $HBF_4$  і буферного розчину ПАР. Дослідження свердловини, проведені безпосередньо перед діянням методом КПТ, підтвердили, що скін-ефект у пласті становить 6,07 (це свідчить про зниження проникності привибійної зони порівняно з віддаленою у 2,2 раза). Проведення глинокислотного діяння дозволило зменшити скін-ефект у пласті до 0,05 (дослідження методом КПТ проведені зразу ж після запомповування розчинів). У результаті зменшення скін-ефекту стан привибійної зони було покращено в 2,15 рази. В результаті експлуатації свердловини шляхом видалення продуктів реакції з привибійної та віддаленої зон пласта продуктивність пласта зросла до 7,71 т/д·МПа (дослідження на усталеному режимі від 04.02.2009 р.). Це свідчить про те, що продуктивність пласта після глинокислотного діяння зросла в 2,6 рази. Це дозволило додатково видобути по свердловині 2544 т нафти та 541 тис.м<sup>3</sup> газу (ефект продовжується)

Проведення гідродинамічних досліджень за п'ять місяців до здійснення кислотного діяння у свердловині 183-Північнодолинська на усталеному режимі

дозволило встановити, що коефіцієнт продуктивності пласта становить 1,38 т/д·МПа. 22-23 листопада 2007 р. у свердловині проведено технологію глинокислотного діяння на привибійну та віддалену зони пласта шляхом послідовного нагнітання буферного розчину ПАР, солянокислотного розчину, глинокислотного розчину на основі суміші  $HCl$  та  $HBF_4$  і буферного розчину ПАР. Дослідження свердловини, проведені безпосередньо перед діянням методом КПТ, підтвердили, що скін-ефект у пласті становить 5,02 (це свідчить про зниження проникності привибійної зони порівняно з віддаленою в 1,6 раза). Проведення глинокислотного діяння дозволило зменшити скін-ефект у пласті до 2,1 (дослідження методом КПТ проведені зразу ж після запомповування розчинів). У результаті зменшення скін-ефекту стан привибійної зони було покращено в 1,4 раза. В результаті експлуатації свердловини шляхом видалення продуктів реакції з привибійної та віддаленої зон пласта продуктивність пласта зросла до 2,21 т/д·МПа (дослідження на усталеному режимі від 02.02.2009 р.). Це свідчить про те, що продуктивність пласта після глинокислотного діяння зросла в 1,6 раза. Це дозволило додатково видобути по свердловині 5225 т нафти та 1830 тис.м<sup>3</sup> газу. Підрахунок додаткового видобутку нафти був завершений у грудні 2010 року через припинення ефекту.

Для аналізу результатів технологічної ефективності використання борофтористоводневої кислоти також використано графоаналітичну методику, яка базується на моделі Маскета і полягає у спільному аналізі КПТ до та після ОПЗ в напівлогарифмічних та лінійних координатах [145, 146]

$$\ln ((P_{во}-P_{пл})/(P_{ві}-P_{пл})) - t,$$

де  $P_{во}$ ,  $P_{пл}$ ,  $P_{ві}$  – відповідно, початковий вибійний тиск на момент створення репресії у закритій свердловині, пластовий тиск та поточний вибійний тиск на момент часу  $t$ , МПа. Вона дозволяє кількісно оцінити зміну гідропровідності привибійної зони пласта за тангенсом кута нахилу вибраної прямолінійної ділянки КПТ. Збільшення кута нахилу дотичної до осі абсцис свідчить про покращення фільтраційних властивостей досліджуваної зони.

Запропоновану графоаналітичну методику застосовано для аналізу результатів використання борофтористоводневої кислоти у видобувних свердловинах НГВУ "Долинанафтогаз". Особливістю цієї кислоти є сповільнена, порівняно з фтористоводневою кислотою, швидкість розчинення глинистих компонентів. Завдяки цьому залежно від технологічної схеми використання борофтористоводневої кислоти забезпечується кислотна дія і на привибійну зону, і на віддалену зону, і одночасно на привибійну та віддалену зони продуктивного пласта [19].

Технологія глинокислотної дії на привибійну зону пласта з використанням борофтористоводневої кислоти полягала в нагнітанні в пласт одного глинокислотного розчину різного складу в комплексі з буферним розчином ПАР до і після. За цією технологією проведено кислотну дію в свердловинах 250-Долинська та 1552-Долинська. Технологія глинокислотної дії на віддалену зону пласта з використанням борофтористоводневої кислоти полягала в нагнітанні в пласт послідовно кислотного та глинокислотного розчину різного складу в комплексі з буферним розчином ПАР до і після. За цією технологією проведено глинокислотну дію в свердловинах 104-Долинська, 246-Долинська та 183-Північнодолинська. Всі свердловино-операції виявились успішними, що забезпечило отримання додаткового видобутку нафти і газу. Технологічна ефективність вказаних робіт підтверджена результатами гідродинамічних досліджень до і після проведеної дії.

У свердловині 250-Долинська до проведення глинокислотної дії було здійснено два методи інтенсифікації: ГРП в 1991 році та послідовне нагнітання жириноксу та міцелярного розчину (2002 рік). У результаті проведеної глинокислотної дії з використанням борофтористоводневої кислоти додатковий видобуток нафти становить 140 т, а газу – 28 тис.м<sup>3</sup>. За результатами інтерпретації ГДДС спостерігається явне покращення провідності привибійної зони свердловини (рис. 4.1).

Свердловина 1552-Долинська є новою, і методи інтенсифікації на ній ще не проводились. У результаті проведеної глинокислотної дії з використанням



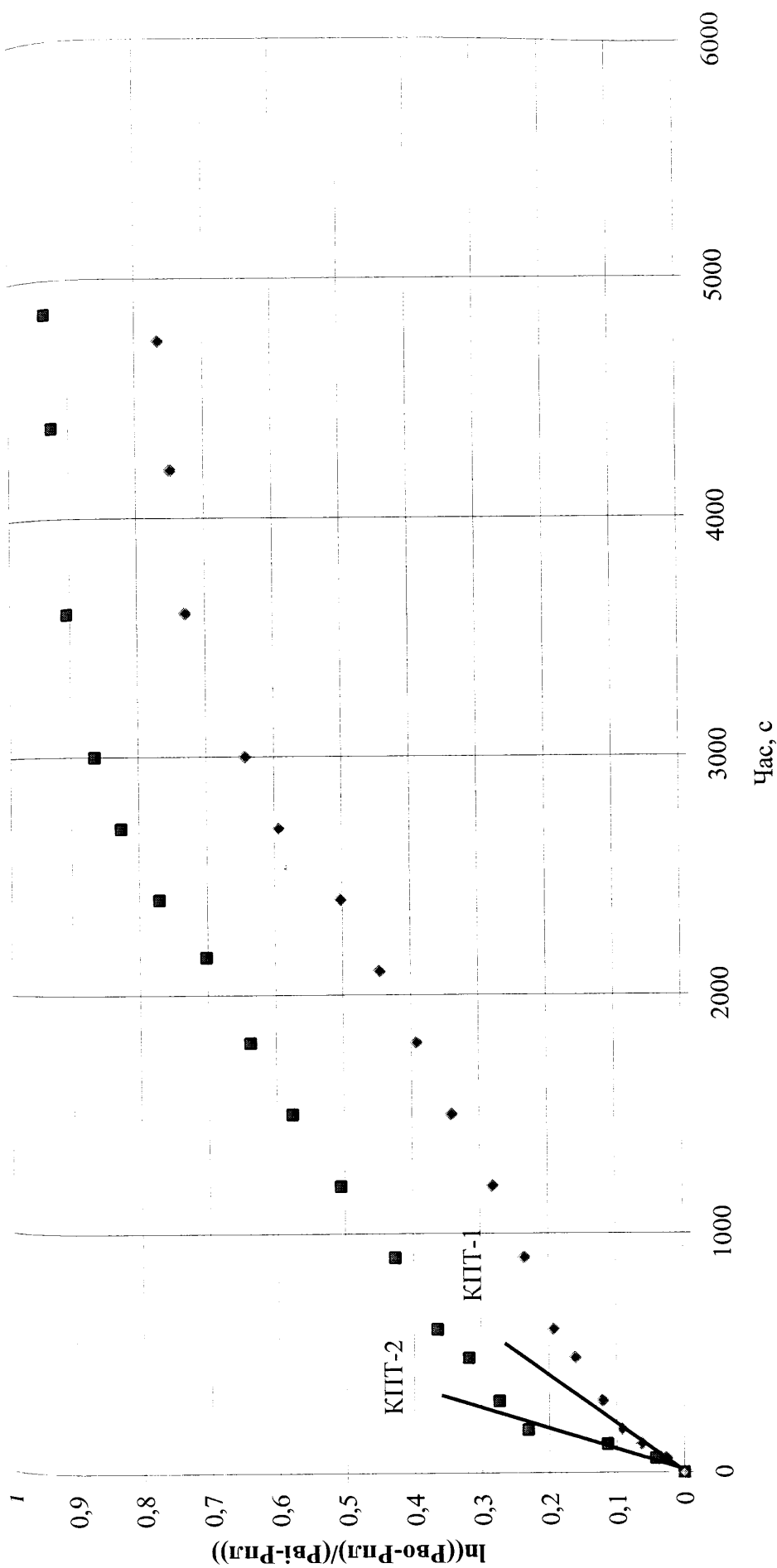


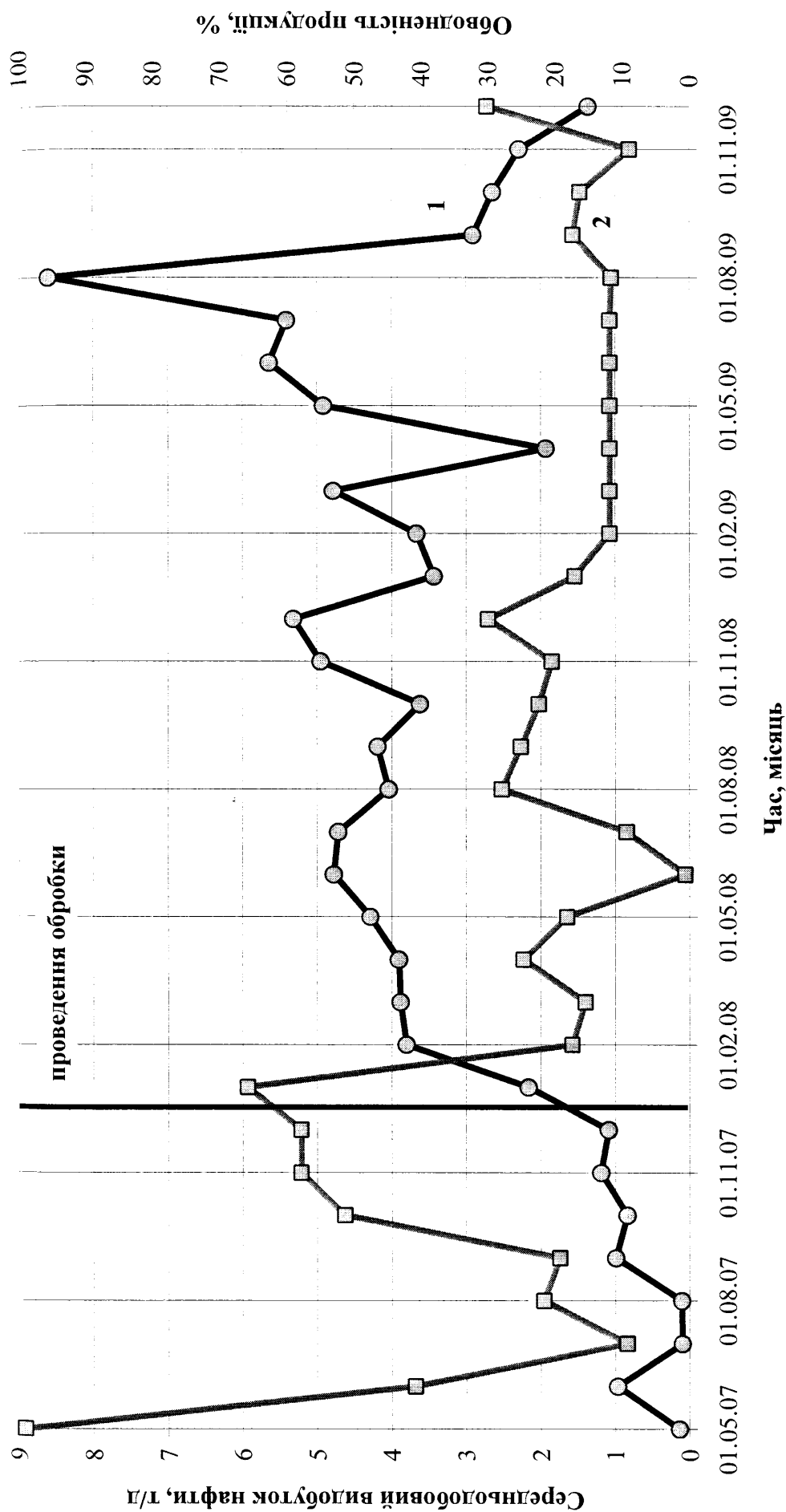
Рисунок 4.1 – Оцінка стану ПЗП до (КПП-1) і після (КПП-2) проведення глинокислотної дії з використанням борофтористоводневої кислоти у свердловині 250-Долинська за результатами інтерпретації ГДС графоаналітичним методом

борофтористоводневої кислоти додатковий видобуток нафти становить 2025 т, а газу – 567 тис.м<sup>3</sup> (рис 4.2). За результатами інтерпретації ГДДС спостерігається явне покращення провідності привибійної зони свердловини (рис. 4.3). При цьому відбулось деяке пониження провідності віддаленої зони пласта, що, мабуть, пов'язано з перенесенням забруднюючих речовин у процесі кислотної дії у глибину пласта.

У свердловині 104-Долинська до проведення глинокислотної дії було здійснено чотири методи інтенсифікації: два ГРП в 1979 та 1987 рр. та два методи кислотної дії (стандартна глинокислотна дія в 2001 році і селективна кислотна дія з використанням полімеру "Полікар" в 2006 році). Максимальна кількість кислотного розчину при попередніх операціях становила 16 м<sup>3</sup>. В результаті проведення кислотної дії з використанням борофтористоводневої кислоти додатковий видобуток нафти становить 2993 т, а газу – 854 тис.м<sup>3</sup>. За результатами інтерпретації ГДДС спостерігається явне покращення провідності привибійної зони свердловини та часткові зміни у провідності віддаленої зони пласта (рис. 4.4).

У свердловині 246-Долинська до проведення глинокислотної дії було здійснено дев'ять методів інтенсифікації: два ГРП в 1987 та 1996 рр. та сім різних методів кислотної дії (з 1988 р. до 2003 р.). Максимальна кількість кислотного розчину при попередніх операціях становила 24 м<sup>3</sup>. В результаті проведення кислотної дії з використанням борофтористоводневої кислоти додатковий видобуток нафти становить 844 т, а газу – 166 тис.м<sup>3</sup>. За результатами інтерпретації ГДДС спостерігається явне покращення провідності віддаленої зони свердловини (рис. 4.5). Привибійна зона пласта при цьому залишається без змін. Такий механізм дії пов'язаний з тим, що в породі привибійної зони відсутні компоненти, з якими може взаємодіяти кислотний розчин через значну кількість попередньо проведених кислотних обробок.

У свердловині 183-Північнодолинська до проведення глинокислотної дії здійснено два методи інтенсифікації: два методи кислотної дії. Максимальна кількість кислотного розчину при попередніх операціях становила 16 м<sup>3</sup>. В



1 – середньодобовий видобуток нафти, т/д

2 – обводненість продукції, %

Рисунок 4.2 – Динаміка роботи свердловини 1552-Долинська

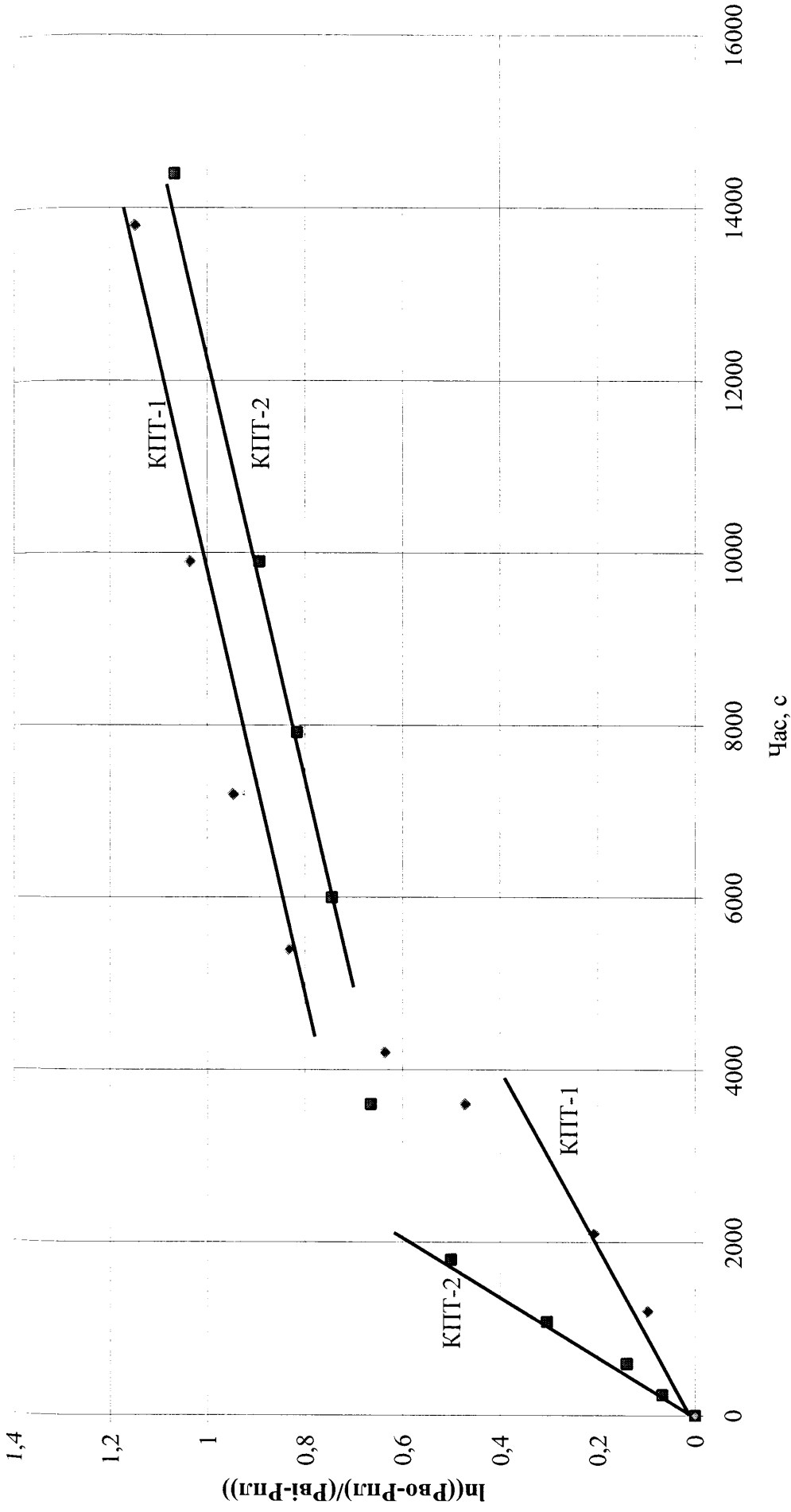


Рисунок 4.3 – Оцінка стану ПЗП до (КПТ-1) і після (КПТ-2) проведення глинокислотної дії з використанням борофтористоводневої кислоти у свердловині 1552-Долинська за результатами інтерпретації ГДДС

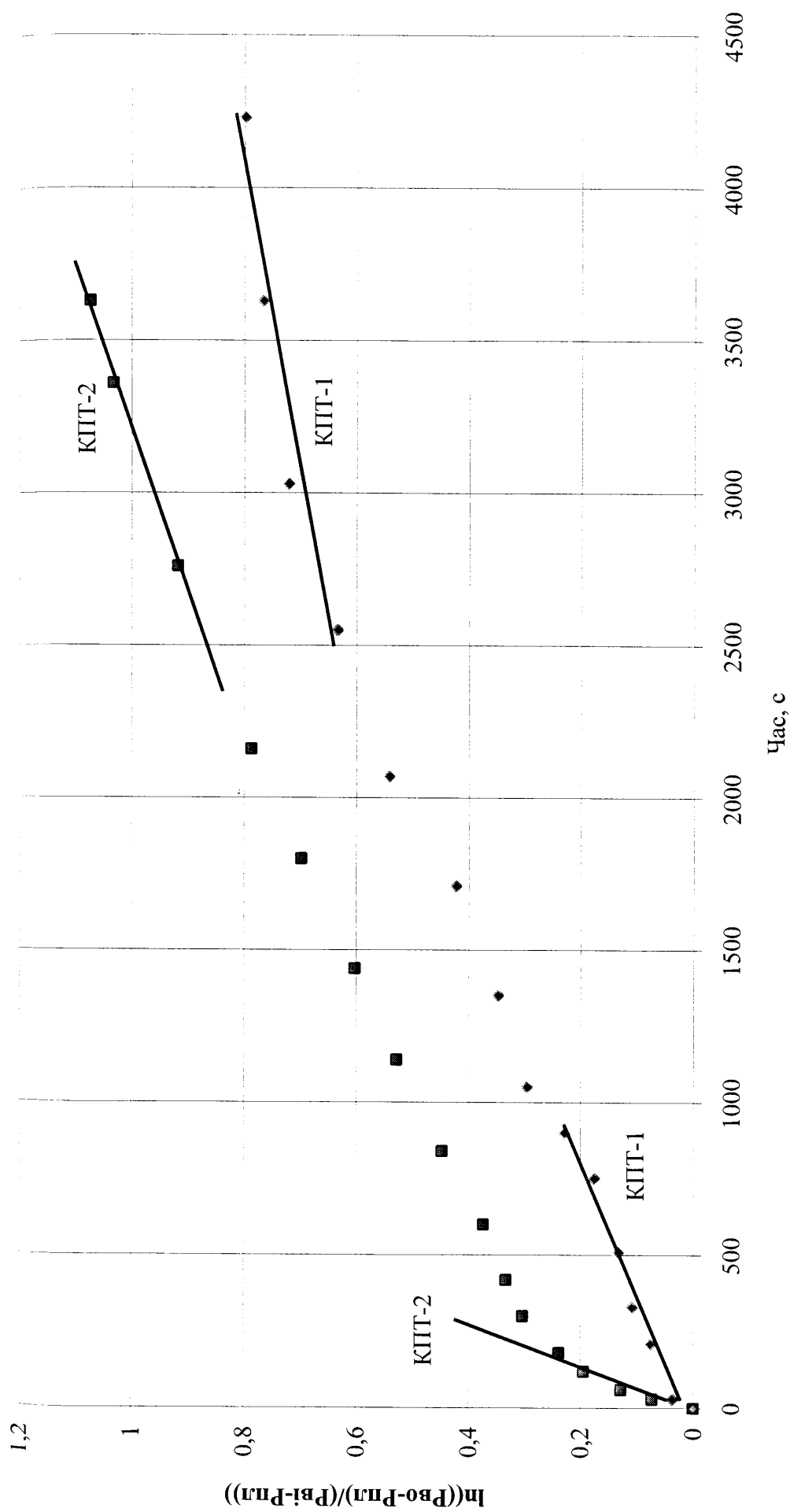


Рисунок 4.4 – Оцінка стану ПЗП до (КПТ-1) і після (КПТ-2) проведення глинокислотної дії з використанням борфтористоводневої кислоти у свердловині 104-Долинська за результатами інтерпретації ГДДС графоаналітичним методом

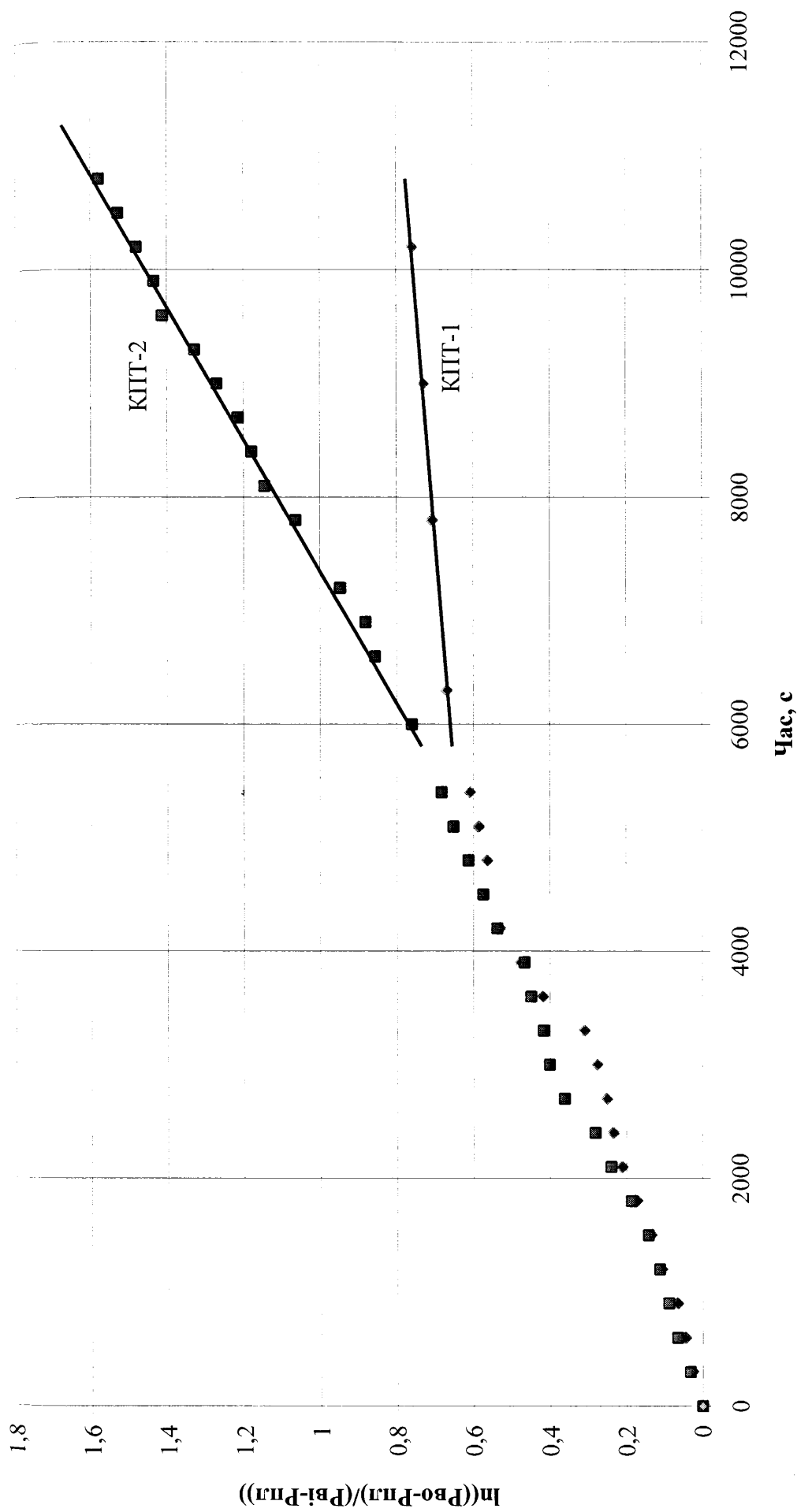
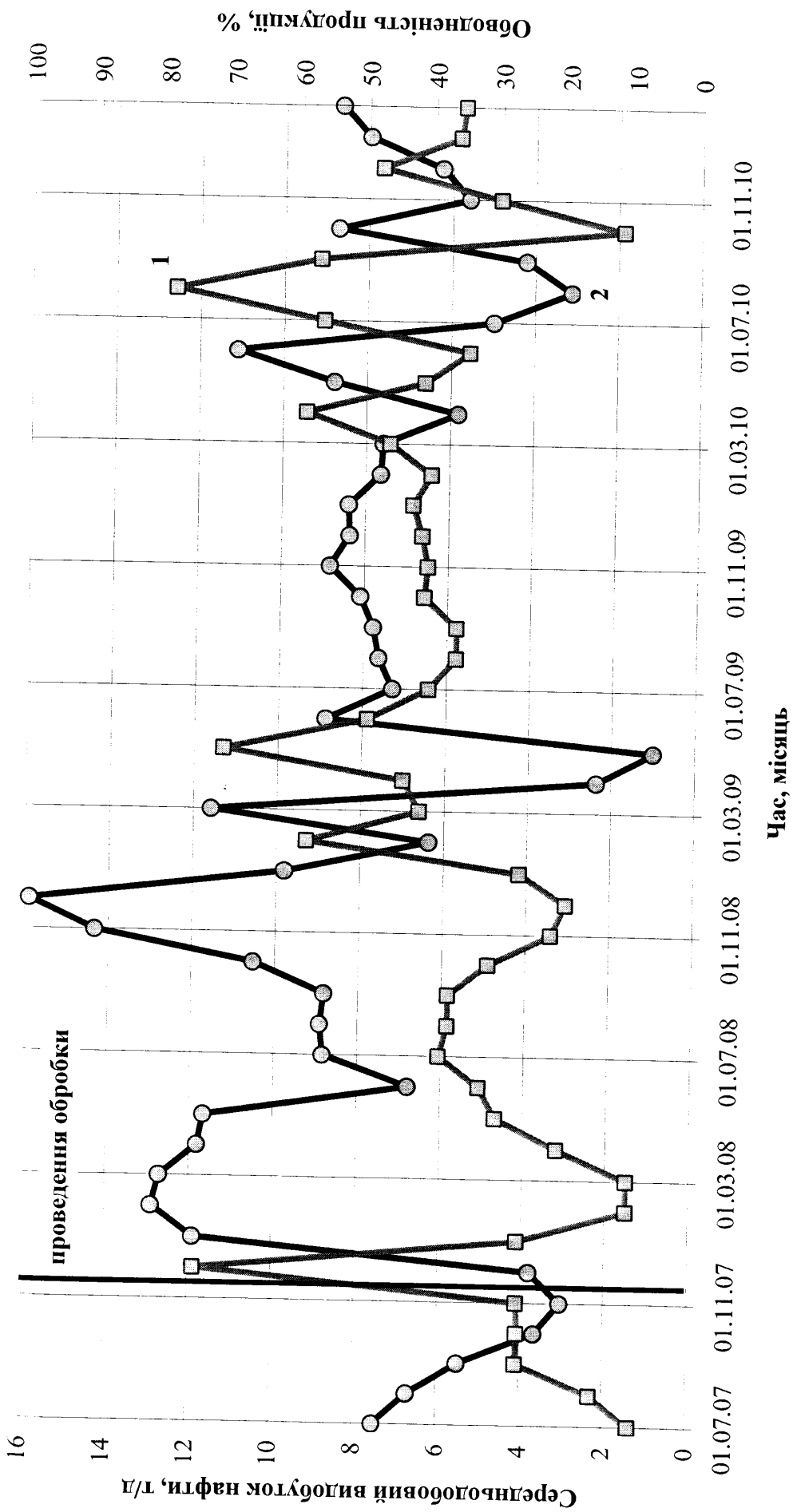


Рисунок 4.5 – Оцінка стану ПЗП до (КПТ-1) і після (КПТ-2) проведення глінокислотної дії з використанням борофторисгводневої кислоти у свердловині 246-Долинська за результатами інтерпретації ГДС

результаті проведення кислотної дії з використанням борофтористоводневої кислоти додатковий видобуток нафти становить 4121 т, а газу – 1436 тис.м<sup>3</sup> (рис. 4.6). За результатами інтерпретації ГДДС спостерігається явне покращення провідності віддаленої зони свердловини (рис. 4.7). Привибійна зона пласта при цьому залишається без змін через попередньо проведені кислотні обробки.

Виконані роботи щодо розроблення нової графоаналітичної методики оцінювання результатів гідродинамічних досліджень до і після проведення методів інтенсифікації дозволяють зробити наступні висновки. Запропонована графоаналітична методика дає змогу оперативно оцінювати стан привибійної зони під час проведення підземного ремонту свердловин та визначати доцільність і технологічну ефективність проведеної дії у видобувній свердловині. Даними проведених гідродинамічних досліджень (КПТ-1; КПТ-2) підтверджено доцільність та технологічну ефективність проведених робіт з очищення та збільшення проникності продуктивного пласта. Використання різних технологічних схем кислотної дії в комплексі зі спеціальними глинокислотними розчинами, що забезпечують різну швидкість розчинення карбонатних та глинистих компонентів, дозволяють проводити спрямовану кислотну дію виключно на привибійну або одночасно і на привибійну і віддалену зону продуктивного пласта. Більш широке використання нової графоаналітичної методики оцінювання результатів гідродинамічних досліджень до і після здійснення методів інтенсифікації дозволить підвищити коефіцієнт успішності проведення методів кислотної дії завдяки правильному вибору об'єктів для виконання робіт та більш коректному вибору технології кислотної дії з урахуванням всієї попередньої історії використання методів інтенсифікації на конкретній свердловині.

Отримані результати гідродинамічних досліджень до і після проведення глинокислотного діяння на родовищах НГВУ "Долинанфтогаз" свідчать про те, що борофтористоводнева кислота забезпечує ефективне розчинення привнесених забруднень та компонентів породи, що в кінцевому результаті призводить до зростання дебіту видобувних свердловин.



1 – обводненість продукції, %  
 2 – середньодобовий видобуток нафти, т/д

Рисунок 4.6 – Динаміка роботи свердловини 183- Північнодолинська



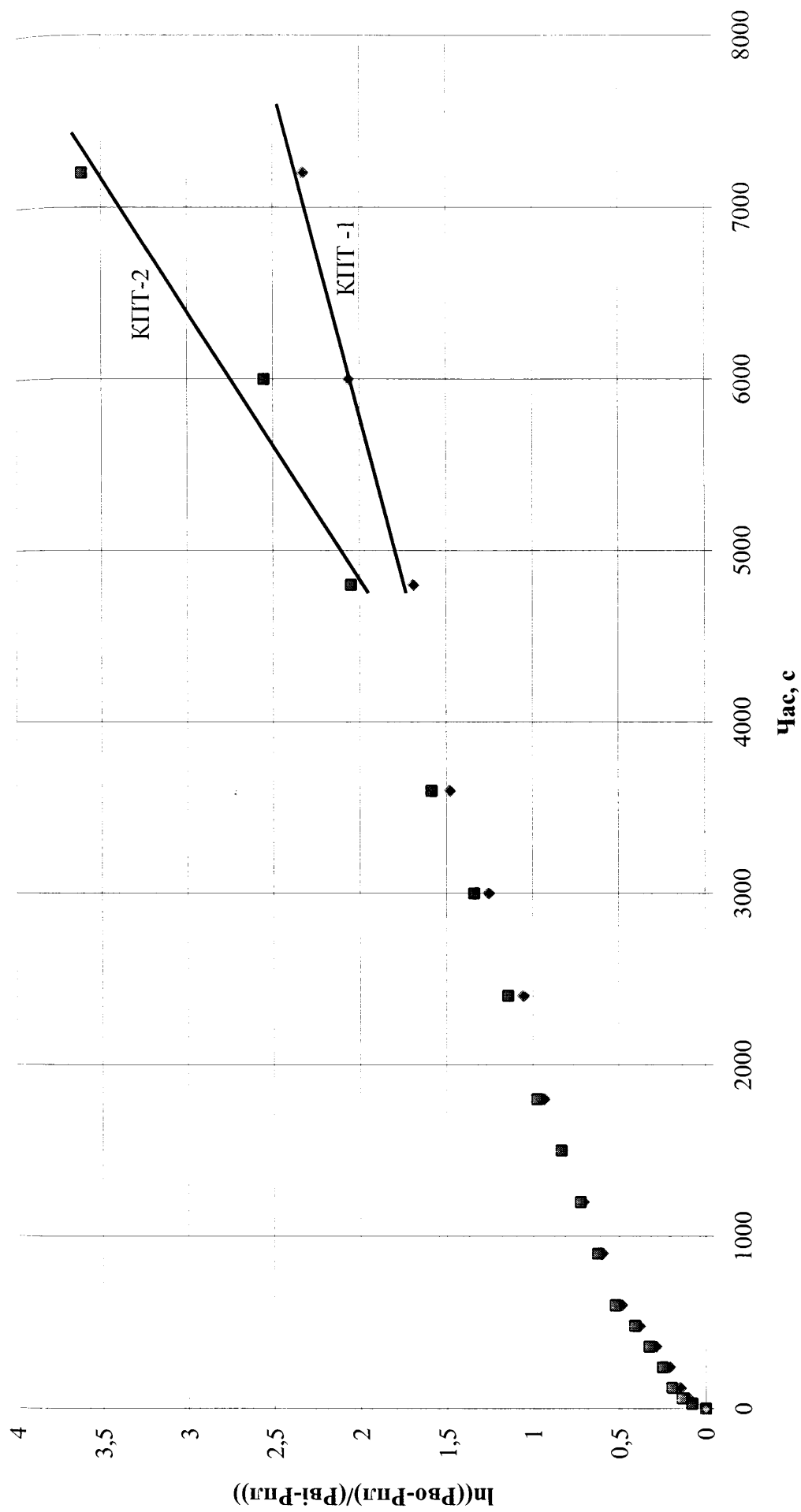


Рисунок 4.7 – Оцінка стану ПЗП до (КПП-1) і після (КПП-2) проведення глинокислотної дії з використанням борфтористоводневої кислоти у свердловині 183-Північнодолинська за результатами інтерпретації ГДС

## Висновки до четвертого розділу

1. Результати випробування нових технологій глинокислотного діяння на родовищах ПАТ "Укрнафта" є промисловим підтвердженням правильності поставлених завдань та їх вирішення шляхом створення нових технологій глинокислотної дії на основі борофтористоводневої кислоти. Впровадження кислотних систем на основі нової кислоти впродовж 2002 – 2010 років, розроблених у дисертаційній роботі та поіменованих у таблиці Д.1 додатку Д, дозволило додатково видобути із 119 свердловин 89,5 тис. т нафти з конденсатом та 63,5 млн м<sup>3</sup> газу. На практиці використано 10 розроблених технологій глинокислотного діяння.

2. Використання борофтористоводневої кислоти на різних покладах Долинського родовища свідчить про те, що найбільша технологічна ефективність ГКД досягається в колекторах з найменшою проникністю – в менілітовому покладі (для таких пластів характерна найбільша нафтонасиченість). Проведення гідродинамічних досліджень до і після кислотного діяння свідчить про те, що завдяки цьому зменшується скін-ефект та зростає коефіцієнт продуктивності свердловин. Використання нової графоаналітичної методики оцінювання результатів гідродинамічних досліджень до і після здійснення методів інтенсифікації дозволило підтвердити можливість проведення спрямованої кислотної дії виключно на привибійну або віддалену зону, або одночасно і на привибійну і віддалену зони продуктивного пласта завдяки використанню різних технологічних схем кислотної дії в комплексі зі спеціальними глинокислотними розчинами.

## ВИСНОВКИ

Дисертація є закінченою науково-дослідною роботою, в якій на підставі результатів експериментальних досліджень основних властивостей борофтористоводневої кислоти та сумішей на її основі, розроблено та впроваджено технології глинокислотних оброблень присвердловинних зон продуктивних пластів з використанням борофтористоводневої кислоти. Отримано наступні основні результати:

1. За результатами лабораторних досліджень встановлено, що із збільшенням тиску з атмосферного до 15 МПа частково знижується розчинність бентонітового глинопорошку в суміші соляної та фтористоводневої кислот в умовах значного зростання їх питомої витрати в результаті протікання вторинних реакцій та зниження розчинності оксиду кремнію при зростанні температури та часу витримування. Такий механізм взаємодії стандартного глинокислотного розчину з глинистими мінералами вимагає використання при високих пластових температурах сповільнено діючих аналогів фтористоводневої кислоти – одним з представників цього класу є борофтористоводнева кислота.

2. За результатами лабораторних досліджень впливу різних хімічних реагентів (кислоти, полімери, ПАР, інгібітори тощо) на розчинну здатність розчинів борофтористоводневої кислоти встановлено, що додавання до неї фтористоводневої або соляної кислоти збільшує розчинність бентонітової глини в 1,1 – 1,3 рази, а використання інших кислот, ПАР, полімерів сповільнює розчинність глин в 1,2 – 17,5 разів. В процесі вивчення швидкості диспергування глинистих нашарувань кислотними розчинами на основі борофтористоводневої кислоти встановлено, що позитивний ефект від її використання (на відміну від фтористоводневої кислоти, швидкість диспергування глин в якій є меншою в 10 разів) досягається завдяки тому, що, окрім руйнування глинистих нашарувань, відбувається також повільне розчинення глинистих утворень та створення каналів, які забезпечують

зростання зони активного діяння борофтористоводневої кислоти по декольматації привибійної зони пласта.

3. За результатами лабораторних досліджень борофтористоводнева кислота є достатньо корозійноактивною (на рівні фтористоводневої кислоти). Це вимагає використання в глинокислотних розчинах на основі борофтористоводневої кислоти інгібіторів кислотної корозії, які при цьому володіють мінімальним сповільнюючим ефектом щодо розчинення глинистих мінералів. Найбільш ефективними інгібіторами для використання в таких кислотних системах є ИКУ-118, Додікор-2725 та АІ-600.

4. Встановлено, що нагнітання розчинів борофтористоводневої кислоти у поровий простір взірців гірських порід забезпечує зростання їх проникності за умови низьких показників карбонатності порід при одночасному зменшенні частки утворених пелітових частинок (що характерно для розчинів з 1 – 10 % концентрацією кислоти). Зростання карбонатності породи вимагає застосування додаткових заходів (наприклад, уведення інших кислот, попереднє нагнітання соляної чи іншої кислоти тощо) при використанні глинокислотних розчинів на основі борофтористоводневої кислоти. Порівняння результатів досліджень щодо зростання проникності взірців гірських порід при використанні глинокислотних розчинів на основі борофтористоводневої та фтористоводневої кислот свідчить про те, що борофтористоводнева кислота забезпечує отримання менших показників зростання проникності привибійної зони порівняно з фтористоводневою, проте збільшує глибину оброблення присвердловинної зони пласта.

5. Розроблено оптимальні склади дев'яти базових глинокислотних розчинів на основі борофтористоводневої кислоти, які можуть використовуватись за трьома основними технологіями діяння на пласт – шляхом нагнітання однієї порції глинокислотного розчину, шляхом нагнітання двох порцій та шляхом послідовного нагнітання розчину ПАР, одного або двох порцій глинокислотного розчину та розчину ПАР. На чотири модифікації

технологій глинокислотного діяння отримано патенти України (№№ 47474, 72622, 88196, 91583).

6. Результати випробування розроблених технологій глинокислотного діяння на родовищах ПАТ "Укрнафта" підтверджують доцільність застосування глинокислотних систем на основі борофтористоводневої кислоти (особливо для ускладнених геолого-промислових умов – висока температура, висока глинистість). Упродовж 2002 – 2010 років з використанням розроблених кислотних систем оброблено присвердловинні зони пласта в 119 свердловинах. Додатковий видобуток становить 89,5 тис. т нафти з конденсатом та 63,5 млн. м<sup>3</sup> газу, а успішність проведених робіт – 86,5 %.

7. Технологічна ефективність розроблених технологій глинокислотних оброблень присвердловинної зони пласта підтверджена наведеними в дисертації даними гідродинамічних досліджень свердловин до і після проведення робіт. Встановлено, що на пізній стадії розробки покладів застосування розчинів борофтористоводневої кислоти є більш ефективним у пластах з меншою проникністю. Наприклад, для Долинського родовища технологічна ефективність глинокислотного оброблення є вищою в менілітових породах, ніж у вигодсько-бистрицьких чи манявських. Згідно з результатами досліджень свердловин, залежно від стану привибійної зони пласта і складу глинокислотного розчину на основі борофтористоводневої кислоти, розроблені композиції дозволяють діяти тільки на привибійну або віддалену зону пласта чи одночасно на обидві зони.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Кислотне діяння на нафтогазовий пласт [Текст]: у 2 кн. / М.І. Рудий, С.М. Рудий, С.В. Наследніков. – Івано-Франківськ: ПП "Галицька друкарня плюс". – Кн. 1. – 2011. – 482 с. – Кн. 2. – 2011. – 576 с.
2. Рудий С.М. Фізико-хімічні особливості взаємодії борофтористоводневої кислоти з карбонатними та глинистими компонентами породи [Текст] / М.І. Рудий, С.М. Рудий, А.Г. Кукуєв // Проблеми нафтогазової промисловості: зб.наук.праць. – К.: Науканафтогаз, 2006. – С.212-217.
3. Рудий С.М. Розроблення нових технологій глинокислотної дії на привибійну зону пласта на основі борофтористоводневої кислоти [Текст] // Нафтова і газова промисловість. – 2007.– № 1. – С. 35-37.
4. Рудий М.І. Водні поверхнево-активні системи з покращеною проникною здатністю [Текст] / М.І. Рудий, С.М. Рудий, С.В. Касянчук // Нафтова і газова промисловість.– 2011.– № 4.– С. 42 – 44.
5. Рудий С.М. Підкислені сольові концентрати для дії на привибійну зону пласта [Текст] // Нафтова і газова промисловість.– 2012.– № 1.– С. 49-51.
6. Касянчук С.В. Поверхнево-активні системи з покращеною проникною здатністю на основі розчинника "Пропаніл" [Текст] / С.В. Касянчук, А.О. Станішовський, С.М. Рудий та ін. / Нафтова і газова промисловість.– 2012.– № 4.– С. 28 – 30.
7. Рудый М.И. Загущенные кислотные растворы на основе неионогенных поверхностно-активных веществ [Текст] / М.И. Рудый, С.М. Рудый // Оборудование и технологии для нефтегазового комплекса. – 2011.– № 2.– С. 48 – 52.
8. Рудый М.И. Загущенные кислотные растворы на основе полимеров и сополимеров акриламида [Текст] / М.И. Рудый, С.М. Рудый // Оборудование и технологии для нефтегазового комплекса. - 2012.– № 4.– с. 36 – 39.
9. Деклараційний патент на корисну модель № 47474, МПК E21B 43/27. Спосіб газокислотної обробки свердловини / ДК "Укргазвидобування"

НАК "Нафтогаз України": Б.Б. Синюк, С.М. Рудий, В.Г. Кравченко та інші. – № u200906790. – Заявл. 30.06.2009; Опубл. 10.02.2010, бюл. № 3.

10. Пат. України № 72622, МКВ E21B 43/27. Спосіб кислотної обробки заглинених пластів / І.В. Копач, С.М. Рудий, С.В. Манюк та ін.; заявник та патентовласник ВАТ „Укрнафта”. – № 20021210717; заявл. 28.12.2002; опубл. 15.03.2005, Бюл. № 3.

11. Пат. України № 88196, МПК E21B 43/00, E21B 43/27. Спосіб кислотної дії на привибійну та віддалену зону пласта / С.М. Рудий, О.В. Босяк, І.П. Дирів та ін.; заявник та патентовласник ВАТ „Укрнафта”. – № а200712652; заявл. 25.05.2009; опубл. 25.09.2009, Бюл. № 18.

12. Пат. України № 91583, МПК E21B 43/27. Спосіб кислотної дії у видобувній свердловині / С.М. Рудий, В.А. Петриняк, І.П. Дирів та ін.; заявник та патентовласник ВАТ „Укрнафта”. – № а200810178; заявл. 10.02.2010; опубл. 10.08.2010, Бюл. № 15.

13. Михайлюк В.Д. Використання поверхнево-активних речовин в процесах нафтовидобутку на родовищах ВАТ „Укрнафта” [Текст] / В.Д. Михайлюк, М.І. Рудий, С.М. Рудий [та ін.]. – Івано-Франківськ: Галицька друкарня плюс, 2010. – 400 с.

14. Мачужак М.І. Використання борофтористоводневої кислоти як новий підхід до обробки заглинених пластів [Текст] / М.І. Мачужак, А.Г. Кукуєв, С.М. Рудий / Нафта і газ України – 2002: зб. наук. праць: матеріали 7-ої Міжнар. наук.-практ. конф.; Київ, 31 жовтня – 1 листопада 2002 р.; у 2-х томах. – К: Нора-прінт, 2003 – . Том 2. – С. 72-73.

15. Рудий С.М. Борофтористоводнева кислота як новий підхід до покращення ефективності глинокислотних обробок [Текст] / С.М. Рудий, А.Г. Кукуєв, М.І. Мачужак // Стан і перспективи розробки родовищ нафти і газу України: Матеріали наук.-практ. конф., Івано-Франківськ, 18-21 листопада 2003 р. – Івано-Франківськ: Факел, 2003. – С. 240 – 242.

16. Кукуєв А.Г. Шляхи покращення ефективності глинокислотних обробок в НГВУ „Полтаванафтогаз” [Текст] / А.Г. Кукуєв, М.І. Мислюк, С.М. Рудий //

НАК "Нафтогаз України": Б.Б. Синюк, С.М. Рудий, В.Г. Кравченко та інші. – № u200906790. – Заявл. 30.06.2009; Опубл. 10.02.2010, бюл. № 3.

10. Пат. України № 72622, МКВ E21B 43/27. Спосіб кислотної обробки заглинених пластів / І.В. Копач, С.М. Рудий, С.В. Манюк та ін.; заявник та патентовласник ВАТ „Укрнафта”. – № 20021210717; заявл. 28.12.2002; опубл. 15.03.2005, Бюл. № 3.

11. Пат. України № 88196, МПК E21B 43/00, E21B 43/27. Спосіб кислотної дії на привибійну та віддалену зону пласта / С.М. Рудий, О.В. Босяк, І.П. Дирів та ін.; заявник та патентовласник ВАТ „Укрнафта”. – № a200712652; заявл. 25.05.2009; опубл. 25.09.2009, Бюл. № 18.

12. Пат. України № 91583, МПК E21B 43/27. Спосіб кислотної дії у видобувній свердловині / С.М. Рудий, В.А. Петриняк, І.П. Дирів та ін.; заявник та патентовласник ВАТ „Укрнафта”. – № a200810178; заявл. 10.02.2010; опубл. 10.08.2010, Бюл. № 15.

13. Михайлюк В.Д. Використання поверхнево-активних речовин в процесах нафтовидобутку на родовищах ВАТ „Укрнафта” [Текст] / В.Д. Михайлюк, М.І. Рудий, С.М. Рудий [та ін.]. – Івано-Франківськ: Галицька друкарня плюс, 2010. – 400 с.

14. Мачужак М.І. Використання борофтористоводневої кислоти як новий підхід до обробки заглинених пластів [Текст] / М.І. Мачужак, А.Г. Кукуєв, С.М. Рудий / Нафта і газ України – 2002: зб. наук. праць: матеріали 7-ої Міжнар. наук.-практ. конф.; Київ, 31 жовтня – 1 листопада 2002 р.; у 2-х томах. – К: Нора-прінт, 2003 – . Том 2. – С. 72-73.

15. Рудий С.М. Борофтористоводнева кислота як новий підхід до покращення ефективності глинокислотних обробок [Текст] / С.М. Рудий, А.Г. Кукуєв, М.І. Мачужак // Стан і перспективи розробки родовищ нафти і газу України: Матеріали наук.-практ. конф., Івано-Франківськ, 18-21 листопада 2003 р. – Івано-Франківськ: Факел, 2003. – С. 240 – 242.

16. Кукуєв А.Г. Шляхи покращення ефективності глинокислотних обробок в НГВУ „Полтаванафтогаз” [Текст] / А.Г. Кукуєв, М.І. Мислюк, С.М. Рудий //



Нафта і газ України – 2004: матеріали 8-ої Міжнар. наук.-практ. конф., Судак, 29 вересня – 1 жовтня 2004 р.; у 2-х томах. – Л.: Центр Європи, 2004 –. Том 1. – С. 410-411.

17. Рудий С.М. Технології глинокислотної дії з використанням борофтористоводневої кислоти [Текст] / Підвищення ефективності буріння свердловин та інтенсифікації нафтогазовидобутку на родовищах України: тези доповідей наук.-техн. конф., Івано-Франківськ, 16-18 листопада 2010 р. – Івано-Франківськ, 2010. – С.136-140.

18. Рудый С.М. Разработка новых составов глинокислотных растворов замедленного действия [Текст] / С.М. Рудый, М.И. Рудый // Поиски и освоение нефтяных ресурсов Республики Беларусь: сб. науч. тр. – Гомель: БелНИПИнефть, 2010. – Вып.7.– С. 354 – 361.

19. Визначення технологічної ефективності використання борофтористоводневої кислоти за результатами гідродинамічних досліджень свердловин [Текст] / С.М. Рудий, О.М. Зазуляк, І.П. Дирів // Тези доповідей міжнародної науково-технічної конференції "Інноваційні технології буріння свердловин, видобування нафти і газу та підготовки фахівців нафтогазової галузі" [Івано-Франківськ], 03-06 жовтня 2012 р. – Івано-Франківськ, 2012. – С.243 – 245.

20. Рудий М.І. Технології дії на привибійну зону пласта видобувних свердловин із використанням поверхнево-активних речовин [Текст] / М.І. Рудий, С.М. Рудий // Нафтова і газова промисловість. – 2009. – № 1. – С. 45 – 48.

21. Сидоровский В.А. Вскрытие пластов и повышение продуктивности скважин [Текст] / В.А. Сидоровский. – М.: Недра, 1978. – 256 с.

22. Абдулин Ф.С. Повышение производительности газовых скважин Расшеватского месторождения методом глинокислотных обработок призабойных зон [Текст] / Ф.С. Абдулин // Газовое дело. – 1965. – № 7. – С. 8-11.

23. Абдулин Ф.С. Повышение производительности скважин [Текст] / Ф.С. Абдулин. – М.: Недра, 1973 – 264 с.

24. Абдулин Ф.С. Определение глубины обработки призабойной зоны пластов по графикам восстановления забойного давления [Текст] / Ф.С. Абдулин // Разведка и разработка нефтяных и газовых месторождений. – 1982. – Вып. 19. – С. 82-85.

25. Абдулин Ф.С. Изменение теплового поля в призабойной зоне пласта при взаимодействии гранулированного магнезита с соляной кислотой [Текст] / Ф.С. Абдулин, В.И. Пустогов, В.Г. Грабилин // Разведка и разработка нефтяных и газовых месторождений. – 1978. – Вып. 15. – С. 92-96.

26. Балакиров Ю.А. Инновационные технологии в нефтегазодобыче [Текст] / Ю.А. Балакиров, Ю.Н. Бугай. – К.: МНТУ, 2000. – 476 с.

27. Балакиров Ю.А. Повышение производительности нефтяных пластов и скважин [Текст] / Ю.А. Балакиров, С.Г. Маряк. – К.: Техника, 1985. – 120 с.

28. Балакиров Ю.А. Результаты пенокислотных обработок нефтяных скважин Леляковского месторождения [Текст] / Ю.А. Балакиров, Ю.Н. Ельчанинов, И.А. Серпанюк, В.В. Гушул // Нефтепромысловое дело. – 1979. – № 2. – С. 15-16.

29. Балакиров Ю.А. Развитие методов воздействия на призабойную зону нефтяных скважин [Текст] / Ю.А. Балакиров, В.С. Кроль // Нефтяное хозяйство. – 1964. – № 11. – С. 9-12.

30. Бойко В.С. Підземний ремонт свердловин: підручн. у 4 ч.[Текст] / В.С. Бойко. – Івано-Франківськ, 2002 – 2011.

31. Гадиев С.М. Кислотная обработка пласта с применением вибрации [Текст] / С.М. Гадиев // Нефтяное хозяйство. – 1962. – № 9. – С. 26-29.

32. Гадиев С.М. Использование вибрации в добыче нефти [Текст] / С.М. Гадиев. – М.: Недра, 1977. – 159 с.

33. Воздействие на призабойную зону нефтяных и газовых скважин [Текст] / С.М. Гадиев, М.А. Гейман, И.С. Лазаревич. – М.: Недра, 1966. – 180 с.

34. Гадиев С.М. Кислотная обработка призабойной зоны пласта с применением вибрации [Текст] / С.М. Гадиев, М.А. Гейман, В.М. Славский, С.И. Тягиев // Нефтяное хозяйство. – 1962. – № 9. – С. 51–56.

35. Даровских С.В. Влияние вязкости и давления на охват обработкой пласта с высокой послойной неоднородностью [Текст] / С.В. Даровских // Вопросы вскрытия и разобщения продуктивных пластов на месторождениях Западной Сибири. – Тюмень, 1983. – С. 60-64.

36. Економидис М.Д. Воздействие на нефтяные и газовые пласты [Текст]: / М.Д. Економидис, К.Г. Нольте. – Краснодар: ВНИИКРнефть, 1992. – Вып.2. – 431 с.

37. Зайцев Ю.В. Кислотная обработка песчаных коллекторов [Текст] / Ю.В. Зайцев, В.С. Кроль. – М.: Недра, 1972. – 176 с.

38. Зайцев Ю.В. Технология и техника эксплуатации нефтяных и газовых скважин [Текст] / Ю.В. Зайцев, Ю.А. Балакиров. – М.: Недра, 1986. – 302 с.

39. Качмар Ю.Д. Исследование процесса разложения силикатных пород глинокислотой [Текст] / Ю.Д. Качмар, Н.М. Ватаманюк, М.М. Падва // Нефтепромысловое дело. – 1971. – № 8. – С. 11-13.

40. Качмар Ю.Д. Исследование кинетики реакции кислотных растворов с силикатными породами [Текст] / Ю.Д. Качмар, Д.Н. Кузьмичев // Нефтепромысловое дело. – 1973. – № 1. – С. 20-24.

41. Применение азота в добыче нефти [Текст] / Ю.Д. Качмар, В.Е. Янив, Е.В. Рыбчак, Н.С. Зинчук; обзор. информ. ВНИИОЭНГ, сер. Добыча. – М.: ВНИИОЭНГ, 1973. – 56 с.

42. Качмар Ю.Д. Опыт кислотных обработок нефтяных скважин [Текст] / Ю.Д. Качмар // Нефтяная и газовая промышленность. – 1968. – № 5. – С. 30-32.

43. Качмар Ю.Д. Гидравлический разрыв низкопроницаемых пластов на месторождениях Прикарпатья [Текст] / Ю.Д. Качмар // Нефтяная и газовая промышленность. – 1971. – № 5. – С. 28-30.

44. Качмар Ю.Д. Обработка скважин газированной кислотой [Текст] / Ю.Д. Качмар // Нефтяное хозяйство. – 1988. – № 2. – С. 52-55.

45. Качмар Ю.Д. Кислотна обробка силікатних колекторів: механізм і кінетика солянокислотної обробки [Текст] / Ю.Д. Качмар // Нафтова і газова промисловість. – 1993. – № 2. – С. 28-32.

46. Качмар Ю.Д. Изучение скоростей реакций смеси плавиковой и соляной кислот при обработке песчаников [Текст] / Ю.Д. Качмар, Д.А. Айзенберг, Д.А. Єгер, Е.Г. Любомирова // Нефтяное хозяйство. – 1979. – № 2. – С. 48-50.

47. Качмар Ю.Д. Кислотная обработка глубокозалегающих уплотненных песчано-алевритовых коллекторов Прикарпатья [Текст] / Ю.Д. Качмар, В.М. Дистрянов // Нефтяное хозяйство. – 1971. – № 6. – С. 63-65.

48. Качмар Ю.Д. Результаты обработки скважин смесью кислоты с газообразным азотом [Текст] / Ю.Д. Качмар, Д.А. Єгер, С.М. Федоришин, В.М. Дистрянов // Нефтяная и газовая промышленность. – 1978. – № 3. – С. 32-34.

49. Качмар Ю.Д. Применение азота для совершенствования технологических процессов добычи нефти в объединении "Укрнефть" [Текст] / Ю.Д. Качмар, Г.А. Лесовой // Нефтепромысловое дело. – 1978. – № 4. – С. 4-6.

50. Інтенсифікація припливу вуглеводнів у свердловину [Текст]: у 2 кн. / Ю.Д. Качмар, В.М. Світлицький, Б.Б. Синюк, Р. Яремійчук. – Львів: Центр Європи. – Кн.1. – 2004. – 352 с.

51. Інтенсифікація припливу вуглеводнів у свердловину [Текст]: у 2 кн. / Ю.Д. Качмар, В.М. Світлицький, Б.Б. Синюк, Р.С. Яремійчук. – Львів: Центр Європи. – Кн.2. – 2005. – 414 с.

52. Качмар Ю.Д. Метод увеличения времени выдержки в пласте солянокислотного раствора при обработке карбонизированных песчаников [Текст] / Ю.Д. Качмар, Б.В. Хома // Разведка и разработка нефтяных и газовых месторождений. – 1971. – № 8. – С. 60-63.

53. Комисаров А.И. О поинтервальной обработке пласта [Текст] / А.И. Комисаров // Нефтепромысловое дело. – 1974. – № 5. – С. 19-23.

54. Комисаров А.И. Повышение эффективности кислотного воздействия на неоднородный пласт [Текст] / А.И. Комисаров; труды СевКавНИПИнефть. – 1990. – Вып. 52. – С. 10-14.

55. Комисаров А.И. Увеличение глубины химического воздействия на пласт [Текст] / А.И. Комисаров // Нефтепромысловое дело. – 1974. – № 6. – С. 17-18.

56. Комисаров А.И. Обработка глубоких скважин соляной кислотой [Текст] / А.И. Комисаров // Нефтепромысловое дело. – 1978. – № 9. – С. 17-18.

57. Комисаров А.И. О применении полиэтилена и отходов его производства в качестве временно изолирующих материалов [Текст] / А.И. Комисаров, Э.М. Тосунов // Нефтепромысловое дело. – 1974. – № 8. – С. 31-34.

58. Комисаров А.И. Повышение эффективности обработок скважин соляной кислотой [Текст] / А.И. Комисаров, Р.М. Хачатуров // Нефтепромысловое дело. – 1981. – № 11. – С. 34-35.

59. Комисаров А.И. Коррозионная активность отработанной серной кислоты и ее применение для закачивания в пласт [Текст] / А.И. Комисаров, В.А. Яровой // Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности. – 1980. – № 2. – С. 9-11.

60. Комисаров А.И. О применении серной кислоты для воздействия на карбонатные пласты [Текст] / А.И. Комисаров, В.А. Яровой; труды СевКавНИПИнефть. – 1980. – Вып. 32. – С. 12-18.

61. Комисаров А.И. Обработки пластов с применением пенных систем и пути их совершенствования [Текст] / А.И. Комисаров, В.А. Яровой; труды СевКавНИПИнефть. – 1980. – Вып. 32. – С. 55-61.

62. Комисаров А.И. Об эффективности пенокислотных обработок призабойной зоны пласта [Текст] / А.И. Комисаров, В.А. Яровой // Нефтепромысловое дело. – 1979. – № 8. – С. 27-29.

63. Комисаров А.И. Совершенствование обработок пласта пенами [Текст] / А.И. Комисаров, В.А. Яровой, Н.Н. Лемешко // Нефтепромысловое дело. – 1982. – № 12. – С. 13-14.

64. Комисаров А.И. Интенсификация притоков жидкости из глубоководных терригенных отложений [Текст] / А.И. Комисаров, В.А. Яровой, Н.Н. Лемешко // Нефтепромысловое дело. – 1983. – № 9. – С. 18-19.

65. Комисаров А.И. Обработка высокотемпературных карбонатных коллекторов серной кислотой [Текст] / А.И. Комисаров, В.А. Яровой, Р.М. Хачатуров // Нефтяное хозяйство. – 1981. – № 8. – С. 40-42.

66. Кристиан М. Увеличение продуктивности и приемистости скважин [Текст] / М. Кристиан, С. Сокол, А. Константинеску. – М.: Недра, 1985. – 184 с.

67. Сидоровский В.А. Глинокислотные обработки скважин в Западной Сибири [Текст] / В.А. Сидоровский // Нефтепромысловое дело. – 1971. – № 11. – С. 32-35.

68. Сидоровский В.А. Влияние степени ионизации солей отреагированного раствора на «высаливание» органических ингибиторов соляной кислоты и эффективность кислотных обработок скважин, вскрывших мультиминеральные терригенные коллекторы Западной Сибири [Текст] / В.А. Сидоровский; экспресс-информ. ВНИИОЭНГ, сер. Нефтепромысловое дело, вып.10. – М.: ВНИИОЭНГ, 1992. – С. 14-20.

69. Сидоровский В.А. Анализ глинокислотных обработок призабойных зон с применением бифторида аммония [Текст] / В.А. Сидоровский // Нефтяное хозяйство. – 1975. – № 3. – С. 47-52.

70. Сидоровский В.А. Результаты обработок скважин химическими реагентами на промыслах Западной Сибири [Текст] / В.А. Сидоровский // Нефтяное хозяйство. – 1972. – № 2. – С. 38-42.

71. Сидоровский В.А. Влияние водонасыщенности породы на эффективность глинокислотных обработок скважин в Западной Сибири [Текст] // Нефтепромысловое дело. – 1974. – № 1. – С. 26-28.

72. Сидоровский В.А. Кислотные обработки скважин в Западной Сибири [Текст] / В.А. Сидоровский // Нефтепромысловое дело. – 1970. – № 6. – С. 16-18.

73. Сидоровский В.А. Промышленный эксперимент опробования скважины в Западно-Сибирской низменности [Текст] / В.А. Сидоровский // Нефтяное хозяйство. – 1963. – № 4. – С. 42-46.

74. Качмар Ю.Д. Дослідження розчинення поверхні піщано-алевровлітових порід кислотними розчинами [Текст] / Ю.Д.Качмар, Д.О.Єгер: Зб.наук.праць // Проблеми нафтогазової промисловості. – Київ, 2006. В.3.– С. 149-155.

75. Smith C.F. Hydrofluoric acid stimulation of sandstone reservoir / C.F. Smith, A.R. Hedrickson // Journal of Petroleum Technology. – 1965. – v. 17. – № 2. – P. 272-278.

76. Аптикаев Р.С. Методика определения концентраций неорганических кислот и исследование кинетики взаимодействия их с терригенными породами [Текст] / Р.С. Аптикаев, Ш.С. Гарифуллин, А.Е. Кислицина: Труды БашНИПИнефть. – 1978. – Вып. 53. – С. 94-97.

77. Almond S.W. Prudhoe bay field study – return fluid analysis / S.W. Almond, J.L. Brady, D.R. Underdown // Journal of Petroleum Technology. – 1990. – v. 42. – № 4. – P. 466-472.

78. Проведение и эффективность методов интенсификации добычи газа на Рудковском и Свидницком месторождениях [Текст] / Р.Ф. Гимер, Я.С. Кривко, И.М. Петрив [и др.] // Нефтяная и газовая промышленность. – 1966. – № 4. – С. 26-30.

79. Мухаметзянов Р.Н. Исследования по подбору рецептур кислотных растворов для пород продуктивных горизонтов и продуктов, заливающих призабойную зону пласта [Текст] / Р.Н. Мухаметзянов, С.Г. Сафин, В.В. Калашнев // Нефтепромысловое дело. – 1993. – № 11-12. – С. 21-24.

80. Воздействие на призабойную зону низкопроницаемых коллекторов кислотными растворами в смеси с природным газом [Текст] / А.М. Гнатюк, Д.А. Егер, Ю.Д. Качмар [и др.]; обзор информ. ВНИИОЭНГ, сер. Нефтепромысловое дело. – Вып. 17(66). – М.: ВНИИОЭНГ, 1983. – 52 с.

81. Беседовский Ю.П. Влияние минералогического состава пород-коллекторов на эффективность кислотных обработок [Текст] / Ю.П. Беседовский, В.А. Сидоровский // Известия ВУЗов. Нефть и газ. – 1973. – № 4. – С. 21-24.

82. Литвин С.В. К вопросу применения глинокислотных обработок скважин в условиях Днепровско-Донецкой впадины [Текст] / С.В. Литвин,

М.Е. Долуда, А.И. Дрючин // Нефтяная и газовая промышленность. – 1972. – № 4. – С. 26-28.

83. Результаты лабораторных исследований кислотных обработок коллекторов нижнего мела Западного Крыма [Текст] / Н.В. Гладкий, М.И.Зазуляк, М.М. Иванюта [и др.] // Нефтяная и газовая промышленность. – 1973. – № 2. – С. 28-30.

84. Амиян В.А. Физико-химические методы повышения производительности скважин [Текст] / В.А. Амиян, В.С. Уголев. – М.: Недра, 1970. – 280 с.

85. Сергеев Б.З. Определение оптимальной глубины обработки продуктивных пластов месторождений Ставрополя [Текст] / Б.З. Сергеев, В.В. Калашнев, И.В. Журик [и др.] // Нефтепромысловое дело. – 1977. – № 3. – С. 27-30.

86. Аптикаев Р.С. Применение концентрированных растворов кислот для обработки призабойной зоны нагнетательных скважин [Текст] / Р.С. Аптикаев; труды БашНИПИнефть. – 1982. – Вып. 64. – С. 176-183.

87. Cruikhanck C.G. Evaluation of new techniques of acidizing in Western Canada / C.G. Cruikhanck // Journal of Canadian Petroleum Technology. – 1969. – № 3. – P. 86-92.

88. Pat. 3543856 USA. IC E21B 43/27. Method of acidizing wells / Knox J.A., Frederickson S.E., Broddus G.S. – Publ. 01.12.70.

89. Гейдаров М.И. Усовершенствование методики термокислотных обработок и результаты применения их на нефтепромыслах НПУ «Лениннефть» [Текст] / М.И. Гейдаров, М.А. Агдамский, Э.Г. Амирханова // Нефтяное хозяйство. – 1969. – № 11. – С. 61-63.

90. Николаенко Н.А. Глинокислотная обработка скважин в условиях Прикарпатья [Текст] / Н.А. Николаенко, З.С. Полихат // Нефтяная и газовая промышленность. – 1965. – № 2. – С. 43-45.



91. А.с. 1365782 СССР, МКИ E21B 43/27. Состав для обработки терригенного пласта / С.В. Даровских, Р.А. Булатов, Т.С. Новоселова и др. – № 3990107/22-03.

92. Pat. 3953340 USA. IC E21B 43/27. Dissolving siliceous materials with self-acidifying liquid / Templeton C.C., Street E.H., Richardson E.A. – Publ. 27.04.76.

93. А.с. 717298 СССР, МКИ E21B 43/27. Жидкость для обработки призабойной зоны пласта / Г.М. Швед, Г.Ф. Еремеев, И.И. Маслов. – № 2651745/22-3; заявл. 31.07.78; опубл. 25.02.80, Бюл. № 7.

94. А.с. 1367590 СССР. МКИ E21B 43/27. Способ обработки терригенного пласта / А.И. Комисаров, В.А. Комисаров. – № 3929492/22-03.

95. Pat. 3948324 USA. IC E21B 43/27. Process for chemically and mechanically limited reservoir acidizations / Lybarger J.H. – Publ. 06.04.76.

96. Abrams A. Higher-pH acid stimulation systems / A. Abrams, R.F. Scheuerman, C.C. Templeton, E.A. Richardson // Journal of Petroleum Technology. – 1983. – v. 35. – № 13. – P. 2175-2184.

97. Pat. 4480694 USA. IC E21B 43/27. Method for acidizing high temperature subterranean formations / Watabane D.J. – Publ. 06.11.84.

98. Pat. 3548945 USA. IC E21B 43/27. Method for acidizing siliceous formations / Gidley J.L. – Publ. 22.12.70.

99. Физико-химические методы повышения производительности скважин [Текст] / обзор. информ. ВНИИОЭНГ, сер. Добыча. – М.: ВНИИОЭНГ, 1974. – 68 с.

100. Аптикаев Р.С. Увеличение приемистости скважины методом кислотной обработки [Текст] / Р.С. Аптикаев, Ш.С. Гарифуллин; труды БашНИПИнефть. – 1978. – Вып. 53. – С. 97-100.

101. Исследования по восстановлению увеличения производительности нагнетательных скважин с терригенными коллекторами [Текст] / Р.С. Аптикаев, Ш.С. Гарифуллин, Б.Г. Логинов [и др.]; труды БашНИПИнефть – 1980. – Вып. 59. – С. 113-119.

102. Гарифуллин Ш.С. Кислотная обработка нагнетательных скважин с ВЗМ [Текст] / Ш.С. Гарифуллин, Р.С. Аптикаев // Нефтяник. – 1986. – № 3. – С. 4-5.

103. Овнатов Г.Т. Вскрытие и обработка пласта [Текст] / Г.Т. Овнатанов. – М.: Недра, 1970. – 312 с.

104. Ражетинов У.З. Применение бифторид-фторид аммония для обработки скважин [Текст] / У.З. Ражетинов, Ш.С. Гарифуллин, В.Г. Логинов [и др.] // Нефтяное хозяйство. – 1984. – № 4. – С. 66-68.

105. Латыпов Ш.С. Обработка призабойной зоны нагнетательных скважин бифторид-фторидом аммония [Текст] / Ш.С. Латыпов, Ш.С. Гарифуллин, Р.С. Аптикаев [и др.] // Нефтепромысловое дело. – 1978. – № 5. – С. 28-30.

106. Pat. 4136739 USA. IC E21B 43/27. Method for generating hydrofluoric acid in a subterranean formations / Salathiel W.M., Shaughnessy C.M. – Publ. 30.01.79.

107. Пат. № 33493А Україна, МКВ E21B 43/27. Розчин для кислотної обробки свердловин / С.В. Манюк, М.І. Рудий, О.В. Рибчак та ін.; заявник НГВУ „Полтавананафтогаз”, ЦНДЛ ВАТ „Укрнафта”, патентовласник – ВАТ "Укрнафта" – № 99031164; заявл. 02.03.99; опубл. 15.02.2001, Бюл. № 1.

108. Пат. № 23800А Україна, МКВ E21B 43/27. Спосіб кислотної обробки привибійної зони пласта / І.Я. Бойчук, Я.В. Яцура, М.І. Рудий та ін.; заявник та патентовласник НГВУ „Надвірнанафтогаз” ВАТ „Укрнафта”. – № 97020477; заявл. 05.02.97; опубл. 31.08.98, Бюл. № 4.

109. Пат. № 33126А Україна, МКВ E21B 43/27. Розчин для кислотної обробки пласта / М.І. Рудий, М.М. Лилак, М.В. Піта та ін.; заявник НГВУ "Охтирканафтогаз" ВАТ "Укрнафта", патентовласник ВАТ „Укрнафта”. – № 98126420; заявл. 04.12.98; опубл. 15.02.2001, Бюл. № 1.

110. Пат. № 25495 Україна, МКВ E21B 43/27. Спосіб кислотної обробки привибійної зони пласта / В.А. Петриняк, Д.О. Єгер, М.І. Рудий та ін.; заявник „Долинанафтогаз” ВАТ „Укрнафта”, патентовласник ВАТ „Укрнафта”. – № 97105193; заявл. 24.10.97; опубл. 15.11.01, Бюл. № 10.

111. Пат. № 50886А Україна, МКВ Е21В 43/27. Спосіб комплексної обробки свердловини / С.В. Манюк, Є.А. Грушко, М.І. Рудий та ін.; заявник та патентовласник ВАТ „Укрнафта”. – № 99116253; заявл. 17.11.99; опубл. 15.11.2002, Бюл. № 11.

112. Аналіз впливу повторення обробок на ефективність використання основних методів інтенсифікації для проектування річних показників роботи по ВАТ "Укрнафта": звіт про надання НТП (заключний) / НДПІ ВАТ "Укрнафта"; кер. Рудий М.І.; вик. Станішовський А.О. – Івано-Франківськ, 2010. – 155 с.

113. Уголев В.С. Обработка призабойной зоны скважин кремнефтористоводородной кислотой [Текст] / В.С. Уголев, Г.Г. Вахитов, Х.М. Мордухаев и др. // Нефтяное хозяйство. – 1977. – № 4. – С. 44-47.

114. Уголев В.С. Метод обработки скважин парокислотными смесями [Текст] / В.С. Уголев, В.А. Каляев, Г.И. Ивановский и др. / Нефтепромысловое дело. – 1972. – № 11. – С. 20-23.

115. Уголев В.С. Влияние скорости движения кислотных пен на эффективность обработок скважин [Текст] / В.С. Уголев, Н.В. Конюшенко // Нефтяное хозяйство. – 1972. – № 6. – С. 39-42.

116. Уголев В.С. Влияние температуры на растворение карбонатной породы в кислотных пенах в динамических условиях [Текст] / В.С. Уголев, Н.В. Конюшенко // Нефтепромысловое дело. – 1976. – № 5. – С. 23-24.

117. Уголев В.С. Взаимодействие кислотных пен с карбонатной пористой средой в динамических условиях [Текст] / В.С. Уголев, Н.В. Конюшенко // Нефтяное хозяйство. – 1976. – № 5. – С. 44-46.

118. Уголев В.С. Стабильность кислотных пен, применяемых для обработки карбонатных коллекторов [Текст] / В.С. Уголев, Н.В. Конюшенко, Н.Н. Мирошникова [и др.] // Нефтепромысловое дело. – 1978. – № 7. – С. 12-14.

119. Уголев В.С. Промысловый опыт пенокислотных обработок скважин на месторождениях с карбонатными коллекторами / В.С. Уголев, И.В. Пастухов, В.А. Илюков [и др.] // Нефтепромысловое дело. – 1970. – № 12. – С. 13-15.

120. Уголев В.С. Специальные кислоты для повышения производительности скважин [Текст] / В.С. Уголев, В.П. Шалинов, П.М. Южанинов // Нефтепромысловое дело. – 1977. – № 10. – С. 26-28.

121. Шалинов В.П. Обработка кремнефтористоводородной кислотой как метод снижения пластовых и поверхностных потерь нефти в Перском Приуралье [Текст] / В.П. Шалинов, П.М. Южанинов, В.И. Вилисов. – М.: ИГиРГИ, 1982. – С. 97-102.

122. Шалинов В.П. Опыт обработки нагнетательных скважин промстоками НПЗ, содержащими серную кислоту [Текст] / В.П. Шалинов, В.С. Уголев, С.Б. Шафран [и др.] // Нефтепромысловое дело. – 1973. – № 5. – С. 22-24.

123. Шалинов В.П. Использование кислот новых видов при обработках нефтяных и нагнетательных скважин [Текст] / В.П. Шалинов, П.М. Южанинов; труды ПермНИПИнефть. – 1972. – Вып. 7. – С. 23-30.

124. Южанинов П.М. Применение кремнефтористоводородной кислоты для обработок призабойной зоны скважин [Текст] / П.М. Южанинов, С.В. Якимов, В.И. Вилисов; обзор. инф. ВНИИОЭНГ, сер. Нефтепромысловое дело. – М.: ВНИИОЭНГ, 1989. – Вып.14. – 30 с.

125. Южанинов П.М. Взаимодействие кремнефтористоводородной кислоты с терригенными породами [Текст] / П.М. Южанинов, В.П. Шалинов, В.И. Вилисов // Нефтяное хозяйство. – 1984. – № 7. – С. 64-67.

126. Южанинов П.М. Технология обработок нефтяных и нагнетательных скважин кремнефтористоводородной кислотой [Текст] / П.М. Южанинов // Геология, разработка, бурение и эксплуатация нефтяных месторождений Пермского Приуралья. – М.: ИГиРГИ, 1979. – С. 71-77.

127. Южанинов П.М. Поинтервальные обработки нагнетательных скважин с применением твердых кислот [Текст] / П.М. Южанинов, А.В. Уголева; экспресс.-информ. ВНИИОЭНГ, сер. Нефтепромысловое дело. – М.: ВНИИОЭНГ, 1977. – Вып. 23. – С. 1-4.

128. А.с. 911939 СССР, МКИ E21B 43/27. Раствор для обработки призабойной зоны пласта / Г.Г. Вахитов, В.П. Шалинов, В.С. Уголев и др. / – № 2993545/22-03; заявл. 13.10.80.

129. Шарипов А.М. Воздействие на призабойную зону скважин спиртокислотными пенами [Текст] / А.М. Шарипов, Х.Ш. Шарипов // Газовая промышленность. – 1983. – № 5. – С. 29-30.

130. А.с. 768944 СССР, МКИ E21B 43/27. Раствор для обработки призабойной зоны пласта / В.П. Шалимов, В.С. Уголев, П.М. Южанинов и др. – № 2479933/22-3; заявл. 26.04.77; опубл. 07.10.80, Бюл. № 37.

131. А.с. 1071000 СССР, МКИ E21B 43/27. Способ кислотной обработки скважин / В.П. Шарипов, В.С. Уголев, Г.А. Чазов и др. – № 3362747/22-03; заявл. 05.12.81.

132. А.с. 489859 СССР, МКИ E21B 43/27. Способ кислотной обработки призабойной зоны скважин / В.С. Уголев, В.П. Шалимов, Г.Г. Вахитов и др. – № 2007193/22-3; заявл. 20.03.74; опубл. 30.10.75, Бюл. № 40.

133. Pat. 4160483 USA. IC E21B 43/27. Method of treating a well using fluoboric acid to clean a propped fracture / Thomas R.I., Suhy F.A. – Publ. 10.07.79.

134. СОУ 09.1-00135390-015:2013 Свердловини на нафту і газ. Кислотна обробка.

135. Пономарев А.И. Методы химического анализа силикатных и карбонатных горных пород [Текст] / А.И. Пономарев . – М.:Из-во АН СССР, 1961. – 346 с.

136. ГОСТ 3594.1-77 Глины формовочные. Методы определения содержания двуоксида кремния.

137. Кольтгоф И.М., Объемный анализ [Текст] / И.М. Кольтгоф, В.Н. Стенглер . – М.:Химия, 1952. – 538с.

138. Мислюк М.А. Моделювання явищ і процесів у нафтогазовій промисловій справі / М.А. Мислюк, Ю.А. Зарубін: навч. підручн. – Івано-Франківськ: Екор, 1999. – 496с.

139. Дорошенко В.М. Основи наукових досліджень [Текст]: навч. посіб. / В.М. Дорошенко. – К.: ІСДО, 1993. – 128 с.

140. Стан і перспективи розробки нафтових родовищ Західного регіону України [Текст] / І.М.Купер, П.В.Тарабарин, А.Ю.Мельник // Стан і перспективи розробки родовищ нафти і газу України : Матеріали науково-практичної конференції [Івано-Франківськ], 18-21 листопада 2003 р.– Івано-Франківськ, Факел, 2003.– С. 42-45.

141. Тарко Я.Б. Технології та технічні засоби інтенсифікації нафтогазовидобутку на основі термогідродинамічних методів впливу на привибійну зону пластів: дис. на здобуття наук. ступеня док. технічних наук: спец. 05.15.06 – Розробка нафтових та газових родовищ. – Івано-Франківськ: ІФНТУНГ, 2005. – 406 с.

142. Тарко Я.Б. Деякі напрямки розвитку методів інтенсифікації нафтогазовидобутку шляхом впливу на привибійну зону пластів [Текст] // Науковий вісник Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу. – Івано-Франківськ: ІФНТУНГ. – 2007 – № 2(16). – С. 43-47.

143. Зазуляк О.М. Експрес-метод визначення оціночних параметрів привибійної зони нафтових і нагнітальних свердловин [Текст] / О.М. Зазуляк, В.Б. Рушак, С.Ю. Асеев // Нафтова і газова промисловість. – 2009. – № 2. – С. 49-50.

144. Довідник з нафтогазової справи [Текст] / [За заг. ред. докторів технічних наук В.С. Бойка, Р.М. Кондрата, Р.С. Яремійчука].– Львів, 1996. – 620 с.

145. Маскет М. Физические основы технологии добычи нефти [Текст] / М. Маскет. – М.: Институт компьютерных исследований, 2004.– 606.– С.134.

146. СОУ 11.1-00135390-137:2012 Визначення технологічної доцільності обробки привибійної зони.

## **ДОДАТКИ**

## Додаток А

Розчинність городищенського глинопорошку в глинокислотному розчині на основі 10 %  $HCl$  та 1 %  $HF$



Таблиця А.1 – Розчинність городищенського глинопокрошу в глинокислотному розчині на основі 10 %  $HCl$  та 1 %  $HF$ 

Час витримування, год	Температура, °C	Наважка, г	Об'єм кислоти, см <sup>3</sup>	Вага розчин. наважки, г (г/г)	Кислотність, мг-екв		Кількість винесених оксидів (в г на 1 г наважки / % до початкового вмісту)				Кількість наважки розчиненої в 1 мг-екв кислоти, г	
					початкова	кінцева	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO		MgO
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
<b>при тиску 0,1 МПа [за даними 74]</b>												
0,25	40	2	50	0,6856 (0,343)	168	129	0,1387 20,8	0,0600 48,4	0,0430 76,8	0,0110 78,6	0,0090 75,0	0,0176
12	40	2	50	0,8195 (0,41)	168	118	0,1803 27,0	0,0826 66,6	0,0525 93,8	0,0107 76,4	0,0116 96,7	0,0164
0,25	40	5,47	10	0,5326 (0,097)	33,6	9,8	0 0	0,0096 7,7	0,0292 52,1	0,0087 62,1	0,0043 35,8	0,0223
12	40	5,47	10	0,7359 (0,134)	33,6	1,4	0 0	0,0385 31,0	0,0396 70,7	0,0094 67,1	0,0087 72,5	0,0228
0,25	80	2	50	0,7100 (0,355)	168	123	0,0965 14,5	0,0742 59,7	0,0510 91,1	0,0107 76,4	0,0113 94,2	0,0157
12	80	2	50	0,8195 (0,41)	-	-	0,0865 12,9	0,1142 92,1	0,0515 91,9	0,0117 83,6	0,0120 100	не визнач.
0,25	80	5,47	10	0,7009 (0,127)	33,6	4,1	0 0	0,0304 24,5	0,0380 67,9	0,0097 69,2	0,0076 63,3	0,0237
12	80	5,48	10	0,9017 (0,164)	-	-	0 0	0,0522 42,0	0,0440 78,6	0,0095 67,8	0,0108 90,0	не визнач.

Продовження табл. А.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
<b>при тиску 5 МПа</b>												
0,25	40	2	50	0,6734 (0,337)	177	160	<u>0,1737</u> 26,0	<u>0,0667</u> 53,8	<u>0,0432</u> 77,1	<u>0,0093</u> 66,4	<u>0,0079</u> 65,8	0,0611
6	40	2	50	0,7400 (0,37)	171	160	<u>0,1747</u> 26,1	<u>0,0863</u> 69,5	<u>0,0498</u> 88,9	<u>0,0099</u> 70,7	<u>0,0088</u> 73,3	0,0673
0,25	40	5,5	10	0,5122 (0,093)	34,2	23,5	<u>0,0250</u> 3,7	<u>0,0255</u> 20,6	<u>0,0214</u> 38,2	<u>0,0075</u> 53,6	<u>0,0043</u> 35,8	0,0479
6	40	5,5	10	0,7125 (0,130)	34,2	21,0	<u>0,0156</u> 2,3	<u>0,0392</u> 31,6	<u>0,0335</u> 59,8	<u>0,0083</u> 59,3	<u>0,0079</u> 68,5	0,0510
0,25	80	2	50	0,7197 (0,36)	171	160	<u>0,1655</u> 24,8	<u>0,0761</u> 61,3	<u>0,0513</u> 91,7	<u>0,0089</u> 63,6	<u>0,0098</u> 81,7	0,0654
6	80	2	50	0,8540 (0,427)	171	155,4	<u>0,1818</u> 27,3	<u>0,1180</u> 95,2	<u>0,0542</u> 96,8	<u>0,0111</u> 79,3	<u>0,0106</u> 88,3	0,0547
0,25	80	5,5	10	0,6850 (0,124)	40	22,5	<u>0,0160</u> 2,4	<u>0,0409</u> 32,9	<u>0,0369</u> 65,9	<u>0,0077</u> 55,1	<u>0,0070</u> 58,3	0,0391
6	80	5,5	10	0,8420 (0,153)	40	21	<u>0,0193</u> 2,9	<u>0,0638</u> 51,5	<u>0,0404</u> 72,1	<u>0,0091</u> 65,0	<u>0,0080</u> 66,7	0,0443
<b>при тиску 10 МПа</b>												
0,25	40	2	50	0,6701 (0,335)	171	163	<u>0,1722</u> 25,8	<u>0,0689</u> 55,6	<u>0,0440</u> 78,6	<u>0,0093</u> 66,4	<u>0,0083</u> 69,2	0,0837
6	40	2	50	0,6950 (0,348)	-	-	<u>0,1687</u> 25,3	<u>0,0809</u> 65,2	<u>0,0451</u> 80,5	<u>0,0093</u> 66,4	<u>0,0087</u> 72,5	не визнач.
0,25	40	5,5	10	0,5171 (0,094)	34,2	25	<u>0,0209</u> 3,1	<u>0,0328</u> 26,5	<u>0,0202</u> 36,1	<u>0,0076</u> 54,8	<u>0,0043</u> 35,8	0,0562
6	40	5,5	10	0,7398 (0,134)	36,8	26,3	<u>0,0388</u> 5,8	<u>0,0466</u> 37,6	<u>0,0325</u> 58,0	<u>0,0084</u> 60,0	<u>0,0070</u> 58,3	0,0705

Кінець табл. А.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
0,25	80	2	50	0,7624 (0,381)	171	160	<u>0,1934</u> 28,9	<u>0,0757</u> 61,1	<u>0,0499</u> 89,1	<u>0,0090</u> 64,9	<u>0,0092</u> 76,8	0,0693
6	80	2	50	0,7882 (0,394)	171	155,2	<u>0,1624</u> 24,3	<u>0,1342</u> 98,0	<u>0,0540</u> 94,4	<u>0,0100</u> 80,6	<u>0,0109</u> 100	0,0730
0,25	80	5,5	10	0,6849 (0,124)	34,2	22,5	<u>0,0135</u> 2,1	<u>0,0410</u> 29,7	<u>0,0378</u> 66,1	<u>0,0073</u> 58,9	<u>0,0065</u> 59,6	0,0585
6	80	5,5	10	0,7985 (0,145)	36,8	26,3	<u>0,0088</u> 1,3	<u>0,0620</u> 45,3	<u>0,0333</u> 58,2	<u>0,0084</u> 67,7	<u>0,0075</u> 68,8	0,0760
<b>при тиску 15 МПа</b>												
0,25	40	2	50	0,6744 (0,337)	166	155,2	<u>0,1703</u> 25,5	<u>0,0655</u> 52,8	<u>0,0449</u> 80,2	<u>0,0093</u> 66,4	<u>0,0082</u> 68,3	0,0624
6	40	2	50	0,7456 (0,373)	166	155,2	<u>0,1723</u> 25,8	<u>0,0868</u> 70,0	<u>0,0514</u> 91,9	<u>0,0100</u> 71,4	<u>0,0088</u> 73,3	0,0690
0,25	40	5,5	10	0,5271 (0,096)	36,8	26,3	<u>0,0207</u> 3,1	<u>0,0223</u> 18,0	<u>0,0223</u> 39,8	<u>0,0082</u> 58,7	<u>0,0037</u> 30,8	0,0502
6	40	5,5	10	0,7030 (0,128)	36,8	23,7	<u>0,0037</u> 0,5	<u>0,0454</u> 36,6	<u>0,0330</u> 58,9	<u>0,0083</u> 59,3	<u>0,0069</u> 57,5	0,0537
0,25	80	2	50	0,7066 (0,353)	166	157,8	<u>0,1936</u> 0,5	<u>0,0768</u> 61,9	<u>0,0497</u> 88,9	<u>0,0093</u> 66,4	<u>0,0092</u> 76,7	0,0862
6	80	2	50	0,7424 (0,372)	166	155,2	<u>0,1739</u> 29,0	<u>0,0899</u> 72,6	<u>0,0455</u> 81,3	<u>0,0094</u> 67,1	<u>0,0076</u> 63,3	0,0687
0,25	80	5,5	10	0,7694 (0,14)	36,8	26,3	<u>0,0187</u> 2,8	<u>0,0474</u> 38,2	<u>0,0343</u> 61,3	<u>0,0084</u> 60,0	<u>0,0055</u> 45,8	0,0733
6	80	5,5	10	0,7751 (0,141)	36,8	21	<u>0,0141</u> 2,1	<u>0,0630</u> 50,8	<u>0,0391</u> 68,4	<u>0,0084</u> 60,0	<u>0,0080</u> 66,7	0,0491

## **Додаток Б**

Зміна проникності взірців гірських порід після нагнітання  
борофтористоводневої та інших кислот

Таблиця Б.1 – Зміна проникності взірців гірських порід після нагнітання борофтористоводневої та інших кислот

Характеристика взірців			Кислотний розчин			Зміна проникності			Примітка
Родовище	пористість, %	карбонатність, %	початкова проникність, $10^{-3}$ мкм <sup>2</sup>	склад	об'єм V <sub>п</sub>	витримка, год	$10^{-3}$ мкм <sup>2</sup>	в % від початкової	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<b>водні розчини HBF<sub>4</sub></b>									
Рудівське 0001	15,8	2,0	15,2	5 % HBF <sub>4</sub>	5	1	15,5	102	
Рудівське 0002	20,0	0	1,05	5 % HBF <sub>4</sub>	5	1	1,8	171	
Рудівське 0003	22,1	1,2	7,48	5 % HBF <sub>4</sub>	5	1	9,8	131	
Рудівське 0004	22,1	1,2	7,50	10 % HCL+2 % HF	5	1	16,8	224	
Рудівське 0005	15,9	2,3	2,02	5 % HBF <sub>4</sub>	5	1	2,8	139	
				5 % HBF <sub>4</sub>	10	4	2,7	134	
Рудівське 0006	17,0	6,7	3,65	5 % HBF <sub>4</sub>	5	4	3,8	104	
				5 % HBF <sub>4</sub>	5	4	2,6	71	
				10 % HCL	5	1	4,2	115	
Рудівське 0007	11,6	6,3	0,69	5 % HBF <sub>4</sub>	5	4	0,64	93	
Рудівське 0008	15,6	3,0	1,01	5 % HBF <sub>4</sub>	2	4	0,73	72	
Рудівське 0009	15,9	2,3	1,39	5 % HBF <sub>4</sub>	5	8	1,32	95	
				10 % HCL	5	1	2,03	146	

Продовження табл. Б.1

Рудівське 0011	15,7	2,9	14,03	5 % HBF <sub>4</sub>	5	1	16,8	120		
				10 % HCL+2 % HF						125
Рудівське 0012	19,0	1,8	1,24	5 % HBF <sub>4</sub>	5	1	1,08	87	2 % CaCl <sub>2</sub>	
				5 % HBF <sub>4</sub>					72	5 % CaCl <sub>2</sub>
Рудів. 0013	19,1	1,9	1,36	5 % HBF <sub>4</sub>	5	1	0,98	60	10 % CaCl <sub>2</sub>	
Рудів. 0014	19,1	1,9	1,31	5 % HBF <sub>4</sub>	5	1	0,79	112		
Анастасі- ївка 0020	16,8	2,7	11,4	5 % HBF <sub>4</sub>	5	2	12,8	120		
				5 % HBF <sub>4</sub>						139
				10 % HCL						168
Анастас. 0021	16,8	2,7	11,5	10 % HCL+2 % HF	5	2	19,3	184		
				5 % HBF <sub>4</sub>						172
				10 % HCL						197
Анастасі- ївка 0022	16,0	1,7	14,6	10 % HBF <sub>4</sub>	3	3	28,7	242		
				10 % HBF <sub>4</sub>						253
				10 % HBF <sub>4</sub>						250
				10 % HBF <sub>4</sub>						329
Анастасі- ївка 0023	18,1	3,4	8,15	10 % HBF <sub>4</sub>	3	3	29,3	359		
				10 % HBF <sub>4</sub>						373
				10 % HBF <sub>4</sub>						177
				10 % HBF <sub>4</sub>						242
Анастас. 0024	16,3	2,3	10,2	10 % HCL + 5 % HBF <sub>4</sub>	5	2	18,1	203	винесення піску	
				10 % HCL + 5 % HBF <sub>4</sub>						260
				10 % HCL						280
Бугри 0030	15,6	1,8	6,9	10 % HBF <sub>4</sub>	2	3	19,9	275		
				10 % HBF <sub>4</sub>						203
				5 % HBF <sub>4</sub>						260

Продовження таблиці Б.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Бугри 0031	18,6	1,4	97	10 % HCL	5	1	98	101	
				10 % HBF <sub>4</sub>	7	3	93,1	96	
				10 % HBF <sub>4</sub>	6	3	109,0	112	
				5 % HBF <sub>4</sub>	3	3	159,0	163	
				5 % HBF <sub>4</sub>	3	3	159,2	164	
Бугри 0032	17,0	1,8	46,5	5 % HBF <sub>4</sub>	3	2	65,0	139	
				5 % HBF <sub>4</sub>	3	2	67,4	145	
				10 % HCL	3	2	76,8	165	
				10 % HCL + 2 % HF	3	2	107,5	231	
				10 % HCL + 5 % HBF <sub>4</sub>	5	3	20,4	121	
Бугри 0033	15,6	2,3	16,9	10 % HBF <sub>4</sub>	2	3	28,3	167	винесення піску
				10 % HBF <sub>4</sub>	2	3	34,9	206	
				10 % HBF <sub>4</sub>	3	3	35,8	212	
Надвірна 0940	14,9	8,6	11,05	5% HBF <sub>4</sub> +1% савенол	3	-	7,28	65	
				5% HBF <sub>4</sub> +1% савенол	5	1	2,32	21	
Долина 0040	18,9	7,2	0,78	10 % HCL	5	2	0,95	122	
				10 % HBF <sub>4</sub>	3	2	1,16	149	
				10 % HCL	5	2	0,75	97	
Каспійськ 0051	19,5	0	0,77	10 % HCL + 2 % HF	3	2	0,77	100	
				10 % HBF <sub>4</sub>	3	2	0,88	114	
				10 % HBF <sub>4</sub>	3	2	0,88	114	
Надвірна 0919	15,4	6,5	19,3	10 % HCl	15	-	71,4	370	
				5% HBF <sub>4</sub> +1% савенол	3	-	107,2	555	
Надвірна 0930	15,4	6,1	27,8	10 % HCl	20	-	87,1	313	
				3% HBF <sub>4</sub> +1% савенол	3	-	113,5	408	

Продовження табл. Б.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Каспійськ 0052	19,5	0	0,77	2 % KCl	2	246	0,64	84	
				10 % HBF <sub>4</sub>	3	2	0,83	108	
				10 % HBF <sub>4</sub>	3	2	0,97	126	
				5 % HBF <sub>4</sub>	3	-	5,0	139	
Сахалін- ка 11810	17,0	1,2	3,6	10 % HCL+2 % HF	3	-	8,5	236	
Сахалін- ка 11812	18,0	3,5	19,56	15 % HBF <sub>4</sub>	3	-	14,67	75	
				10 % HCL+2 % HF	3	-	21,09	107	
<b>суміш HCL, HF та HBF<sub>4</sub></b>									
Сахалін- ка 11811	19,0	2,5	23,72	10 % HCL+10 % HBF <sub>4</sub>	3	2	8,02	33	Торець зруйно- ваний
				10 % HCL+2 % HF	3	-	6,7	30	
Бугри 0034	15,6	2,3	17,3	10 % HCL	5	1	21,5	124	винесення піску
				10 % HCL + 2 % HF + 5 % HBF <sub>4</sub>	3	2	38,7	224	
				10 % HCL + 2 % HF + 5 % HBF <sub>4</sub>	3	2	42,9	248	
Сахалін- ка 11834	20,0	1,0	7,04	10 % HCL + 2 % HF + 5 % HBF <sub>4</sub>	3	-	4,25	60	Утворює- ться осад
				10 % HCL + 2 % HF	3	-	7,22	103	
Надвірна 0914	14,6	5,0	10,65	10 % HCl	10	-	23,44	221	
<b>суміш HCL та HBF<sub>4</sub></b>									
Надвірна 0932	17,2	3,1	98,48	10 % HCl	10	-	250,68	257	
				10 % HCl + 5 % HBF <sub>4</sub> + 1 % савенол	3	1	584,92	594	



Продовження табл. Б.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Надвірна 0913А	14,3	2,9	9,88	10% HCl	5	-	7,76	78	
Надвірна 0913Б	14,3	2,9	2,25	10% HCl + 3% HF	3	-	13,59	137	
				10% HCl	5	-	2,74	121	
				10% HCl + 5% HBF <sub>4</sub>	3	1	3,05	135	
				10% HCl	5	-	6,22	154	
				10% HCl	5	-	9,4	233	
	16,8	3,2	4,03	10% HCl + 5% HBF <sub>4</sub>	3	1	10,7	265	
				10% HCl + 5% HBF <sub>4</sub>	3	1	12,4	308	
Надвірна 0947	16,1	7,2	228,8	10% HCl + 5% HBF <sub>4</sub> + 1% савенол	3	-	157,9	69	
Надвірна 0941	15,7	5,9	17,8	10% HCl	15	-	52,7	296	
				3% HCl + 3% HBF <sub>4</sub>	3	1	63,5	357	
				10% HCl	20	-	47,4	293	
Надвірна 0945	14,3	6,7	16,2	3% HCl + 3% HBF <sub>4</sub> + 1% савенол	3	1	56,3	347	
Надвірна 0918	15,1	8,0	7,89	10% HCl	20	-	27,4	347	
				10% HCl + 2% HBF <sub>4</sub>	3	3	32,19	408	
				10% HCl	20	-	33,6	370	
Надвірна 0921	16,4	10,4	9,09	10% HCl + 2% HBF <sub>4</sub>	3	3	37,68	415	
				10% HCl + 2% HBF <sub>4</sub>	5	3	35,54	391	
Надвірна 0922	14,9	7,8	6,52	10% HCl	20	-	34,54	529	
				10% HCl + 2% HBF <sub>4</sub>	8	3	40,58	622	

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<b>Суміш <math>\text{CH}_3\text{COOH}</math> та <math>\text{HBF}_4</math></b>									
Надвірна 0904	17,2	8,0	20,38	20% $\text{CH}_3\text{COOH}$	5	-	27,1	133	Керн зруйнований
				20% $\text{CH}_3\text{COOH}$	5	-	82,28	404	
				20% $\text{CH}_3\text{COOH} + 3\% \text{HF}$	5	-	17,07	84	
				20% $\text{CH}_3\text{COOH} + 3\% \text{HF}$	5	-	-	-	
				10% $\text{CH}_3\text{COOH}$	5	-	24,15	160	
				10% $\text{CH}_3\text{COOH}$	5	-	46,3	306	
				10% $\text{CH}_3\text{COOH} + 5\% \text{HBF}_4$	5	-	17,45	115	
				10% $\text{CH}_3\text{COOH} + 5\% \text{HBF}_4$	5	-	39,9	264	
				10% $\text{HCl}$	30	-	34,85	237	
				5% $\text{CH}_3\text{COOH} + 2\% \text{HBF}_4$	5	3	38,3	261	
				5% $\text{CH}_3\text{COOH} + 2\% \text{HBF}_4$	5	3	41,2	281	
				10% $\text{HCl}$	20	-	44,8	267	
				5% $\text{CH}_3\text{COOH} + 2\% \text{HBF}_4$	8	3	52,57	314	
<b>Суміш <math>\text{H}_3\text{PO}_4</math> та <math>\text{HBF}_4</math></b>									
Надвірна 0950	15,0	6,4	21,1	10% $\text{HCl}$	20	-	67,9	322	
				20% $\text{H}_3\text{PO}_4 + 3\% \text{HBF}_4$	5	1	86,2	409	
				20% $\text{H}_3\text{PO}_4$	50	-	48,5	279	
				20% $\text{H}_3\text{PO}_4 + 3\% \text{HBF}_4$	5	1	68,1	391	
				20% $\text{H}_3\text{PO}_4 + 10\% \text{HBF}_4$	3	3	4,27	41	Утворюється осад
				20% $\text{H}_3\text{PO}_4 + 10\% \text{HBF}_4$	3	-	2,95	29	
				10% $\text{HCl} + 2\% \text{HF}$	3	-	13,94	137	
				20% $\text{H}_3\text{PO}_4 + 10\% \text{HBF}_4$	3	3	7,45	102	Утворюється осад
				10% $\text{HCl} + 2\% \text{HF}$	3	-	10,56	144	

Продовження табл. Б.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<b>НВF<sub>4</sub> на Пропанілі</b>									
Надвірна 8105	17,1	7,7	9,55	2% НВF <sub>4</sub> на Пропанілі	2	6	3,81	39	Долинська нафта
Надвірна 9133	16,5	0	56,6	2% НВF <sub>4</sub> на Пропанілі	2	6	70,9	125	Долинська нафта
Надвірна 8132	15,8	6,4	15,9	2% НВF <sub>4</sub> на Пропанілі	2	6	14,2	77	нафта → 18% NaCl → нафта
Надвірна 8022	16,6	0	65,89	2% НВF <sub>4</sub> на Пропанілі	2	6	96,6	146	нафта → 18% NaCl → нафта
Решетня-ки 3788	19,2	5,2	83,6	2% НВF <sub>4</sub> на Пропанілі	2	2	87,4	105	гас
Решетня-ки 3789	20,1	7,3	119,41	2% НВF <sub>4</sub> на Пропанілі	2	72	72,75	61	гас
Решетня-ки 3790	17,6	8,5	7,47	2% НВF <sub>4</sub> на Пропанілі	2	72	3,02	40	гас
<b>ГКР НВF<sub>4</sub> на нафтонасичених взірцях</b>									
Надвірна 8108	16,1	6,3	10,8	3% савенол + 3% НВF <sub>4</sub>	2	3	4,81	44,5	Долинська нафта
Надвірна 8110	15,8	0	31,5	3% савенол + 3% НВF <sub>4</sub>	5	3	30,24	96	Долинська нафта
Надвірна 8113	15,6	0	28,7	3% савенол + 3% НВF <sub>4</sub>	2	3	25,26	88	Долинська нафта
Надвірна 8114	15,8	0	47,2	5% КНС	1				
				3% савенол + 3% НВF <sub>4</sub>	3	3	54,3	115	Долинська нафта
				2% КНС	1				

Продовження табл. Б.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Надвірна 8063	16,4	0	6,77	3% савенол + 3% HBF <sub>4</sub> + 7% Пропаніл	2		19,43	287	
Надвірна 8065	16,0	0	13,6	3% савенол + 3% HBF <sub>4</sub> + 7% Пропаніл	5		13,3	98	Долинська нафта
Надвірна 8006	15,8	0	67,0	5 % KHC	1		70,85	106	Долинська нафта
				3% савенол + 3% HBF <sub>4</sub> + 10 % Пропаніл	3	6			
				2 % KHC	1				
Надвірна 9228	16,4	8,2	36,1	5 % KHC	1		13,7	38	Долинська нафта
				3% савенол + 3% HBF <sub>4</sub> + 10 % Пропаніл	2				
				2 % KHC	1				
Надвірна 8042	15,1	0	7,9	Пропаніл	1		18,5	234	Долинська нафта
				3% савенол + 3% HBF <sub>4</sub> + 10 % Пропаніл	5	3			
				Пропаніл	1				
Надвірна 8042	15,1	0	22,7	Пропаніл	1		45,9	202	Долинська нафта
				3% савенол + 3% HBF <sub>4</sub> + 10 % Пропаніл	5	3			
				Пропаніл	1				
Надвірна 9210	15,9	0	30,41	5 % KHC	1		31,8	105	нафта → 18% NaCl → нафта
				3% савенол + 3% HBF <sub>4</sub> + 10 % Пропаніл	2	6			
				2 % KHC	1				
Надвірна 8128	15,0	0	8,3	3% савенол + 3% HBF <sub>4</sub> + 7% Пропаніл	2		11,1	134	нафта → 18% NaCl → нафта

## **Додаток В**

Технологічні параметри та результати глинокислотної дії з використанням борофтористоводневої кислоти на родовищах ПАТ "Укрнафта"

Таблиця В.1 – Технологічні параметри та результати глинокислотної дії з використанням борофтористоводневої кислоти на родовищах ПАТ "Укрнафта"

№	Свердловина	Горизонт	Інтервал перфорації, м	Дата проведення	Технологія дії	Дебіт нафти, т/д		Додатковий видобуток	
						до	після	нафти, т	газу, тис м <sup>3</sup>
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	190-Глинсько-Розбишівська	П-3	1894-1900 1859-1866	29.07.2002	12м <sup>3</sup> ГКР (10 % HCl+10 % HBF <sub>4</sub> +0,5 % HПАР + 0,5 % КМЦ)	0,31	1,57	1505,6	79,9
2	9-Червоно-заводська*	В-22	5370-5373 5336-5339 5333-5323 5313-5319	19.02.2003	6 м <sup>3</sup> СКР (10 % HCl+0,5 HПАР) → 6м <sup>3</sup> ГКР (10% HCl+10 % HBF <sub>4</sub> +0,5 % HПАР)	90,29	114,2	93,3	2692
3	74- Андріяшівська*	В-20	4694-4715 4679-4684	10.10.2003	6 м <sup>3</sup> ГКР (60 % мет-лу + 8% HCl + 3 % HBF <sub>4</sub> + 1,5 % HПАР)	42,6	84,4	227,2	2109,6
4	79- Андріяшівська*	В-20	4679-4702 4628-4632	17.10.2003	6 м <sup>3</sup> ГКР (60 % метанол + 8% HCl+ 3 % HBF <sub>4</sub> +0,5 % CH <sub>3</sub> COOH + 1,5% HПАР)	11,36	55,2	949,05	7356,4
5	101-Ново-Григорівська	В-5-6-8-10	2646-2662	19.02.2003	6м <sup>3</sup> ГКР (12% HCl+8 % HBF <sub>4</sub> +0,5 % HПАР)	0,5	0,51	4	1,5
6	117- Радченківська	С-2-3-6	1355-1360	10.02.2003	4 м <sup>3</sup> ГКР (10% HCl+5 % HF +2% HПАР) → 8 м <sup>3</sup> ГКР (10% HCl+5 % HBF <sub>4</sub> +0,5 % HПАР)	0,58	1,58	1417	45,8
7	105-Рудівська*	В-20в	4672-4683	19.03.2003	6 м <sup>3</sup> СКР 10% HCl+0,5 HПАР) → 6м <sup>3</sup> ГКР (10 % HCl+10 % HBF <sub>4</sub> +0,5 % HПАР)	109,8	126,7	1481,4	16144
8	189- Глинсько-Розбишівська	П-3	1880-1883	17.10.2003	12м <sup>3</sup> ГКР (12% HCl+3 % HBF <sub>4</sub> + 1 % CH <sub>3</sub> COOH +0,5 % КМЦ)	0,92	1,55	407,7	21,6
9	342- Глинсько-Розбишівська	П-3в	1855-1865 1850-1853 1848-1838	23.02.2003	12м <sup>3</sup> ГКР (12% HCl+5 % HBF <sub>4</sub> +0,5 % HПАР)	2,51	6,39	1723,1	91,5

Продовження табл В.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
10	5-Кибинцівська	С-8	1557-1589 1605-1618	31.08.2004	6м <sup>3</sup> ГРК (12% НСІ+8 % НВF <sub>4</sub> +0,5 % НПАР)	0,128	1,1	1447,02	15,24
11	6-Юріївська	В-13	1245-1257	06.11.2004	6м <sup>3</sup> ГРК (12% НСІ+8 % НВF <sub>4</sub> +0,5 % НПАР)	0,1	0,16	12,4	3,5
12	52- Андріянівська*	В-20	4710 – 4741 4670 – 4693	26.05.2004	6 м <sup>3</sup> ГРК (60 % мет-лу + 8% НСІ + 3 % НВF <sub>4</sub> + 1,5 % НПАР)	16,21	17,89	10,82	91,6
13	52-Ново- Григорівська	С-5	1782 – 1786 1792 - 1806	13.08.2004	6м <sup>3</sup> ГРК (12% НСІ+8 % НВF <sub>4</sub> +0,5 % НПАР)	1,73	0,86	–	–
14	78-Ново- Григорівська	Б-13	1902-1906	17.09.2004	6м <sup>3</sup> ГРК (12% НСІ+8 % НВF <sub>4</sub> +0,5 % НПАР)	1,93	2,11	130	24,1
15	100-Рудівська*	В-22	5038 – 5032 5025 – 5005 5000 – 4995 4989 – 4987 4981 - 4978	17.06.2004	6м <sup>3</sup> ЛПС ( 50 % метанол + 15 % моноетаноламін + 10% НСІ+0,5 % НПАР)→ 5,5м <sup>3</sup> ГРК (60% метанол + 10 %НВF <sub>4</sub> + 1 %СН <sub>3</sub> СООН + 0 ,5 % НПАР	70	71	3,3	75,1
16	52- Суходолівська	Б-11	3236-3240 3173-3179	30.12.2004	6 м <sup>3</sup> ГРК (43 % метанол + 12% НСІ+ 3 % НВF <sub>4</sub> +1 % СН <sub>3</sub> СООН + 1% НПАР)	Свердловина в бездії			
17	200-Глинсько- Розбишівська	С-3	3089-3095	10.08.2004	6м <sup>3</sup> ГРК (13% НСІ+8 % НВF <sub>4</sub> +0,5 % НПАР)	0,18	0,23	41	4,4
18	50-Кампанська*	В-26	4987 - 5100	21.08.2004	6м <sup>3</sup> ЛПС ( 50 % метанол + 15 % моноетаноламін + 9% НСІ+0,5 % НПАР)→ 6м <sup>3</sup> ГРК (60% метанол + 10 %НВF <sub>4</sub> + 1 %СН <sub>3</sub> СООН + 0 ,5 % НПАР)	10,35	10,58	1,1	6,1
19	546- Бугруватівська	В-22 (блок 1,2,3)	3550-3546 3543-3542	24.01.2005	7м <sup>3</sup> ЛПС ( 90 % метанол + 5% NaOH+1,5 НПАР)→ 7м <sup>3</sup> ГРК (10% НСІ+1 % HF + 5 % НВF <sub>4</sub> +0,5% НПАР)	1,57	3,39	1413	17,47

Продовження табл. В.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
20	482- Бугруватівська	В-22 (блок 1,2,3)	3545-3539	17.08.2005	6м <sup>3</sup> ГКР (50 % метанол + 9% HCl+1 % HF+ 5 % HBF <sub>4</sub> +1% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	3,95	2,04	-	-
21	310- Бугруватівська	В-5-6 (блок б)	3941-3923	12.05.2005	14м <sup>3</sup> ГКР (20 % метанол + 13,5% HCl+1,5 % HF+ 5 % HBF <sub>4</sub> +1% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	5,76	13,48	17334,6	5741,83
22	474- Бугруватівська	В-22 (блок 1,2,3)	3543-3548	26.09.2005	4,9м <sup>3</sup> ГКР (55 % метанол + 9% HCl+1 % HF+ 2 % HBF <sub>4</sub> +1% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	2,26	5,34	1791,12	556,8
23	50-Козіївська	В-17	3875-3871 3820-3816 3807-3802	20.02.2005	7м <sup>3</sup> ЛПС ( 90 % метанол + 5% NaOH+1,5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) → 7м <sup>3</sup> ГКР (10% HCl+1 % HF + 5 % HBF <sub>4</sub> +0,5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	3,2	4,35	100	-
24	4-Миколаївська*	В-26	4219-4211	07.04.2005	1м <sup>3</sup> ДКВ (15% HCl+5 % HBF <sub>4</sub> +0,5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1 % CH <sub>3</sub> COOH)	0	17,2	-	2140
25	77-Західно- Козіївська	В-22	4256-4238	16.10.2005	3,5 м <sup>3</sup> СКР (20% HCl+ 30% метанол + 0,5 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) → 5,5 м <sup>3</sup> ГКР (15% HCl+3 % HF + 5 % HBF <sub>4</sub> +30 метанол + 0,5 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	1,53	0,89	-	-
26	174-Рибальська	К-10	2406-2400	06.04.2006	7м <sup>3</sup> ЛПС ( 40 % метанол + 2% NaOH+1,0 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) → 6м <sup>3</sup> ГКР (8% HCl+0,5 % HF + 3 % HBF <sub>4</sub> +0,5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	0,97	0,6	-	-
27	60-Східно- Рогінівська	В-18	3050-3035	10.11.2006	11м <sup>3</sup> ГКР (20 % метанол + 13,5% HCl+1,5 % HF+ 5 % HBF <sub>4</sub> +1% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	3,48	7,26	2578,23	459,36
28	52-Артюхівка	В-18	3961-3952	23.10.2006	7м <sup>3</sup> ЛПС ( 40 % метанол + 2% NaOH+1,0 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) → 7м <sup>3</sup> ГКР (10% HCl+1 % HF + 5 % HBF <sub>4</sub> +0,5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	0,07	0,03	-	-



Продовження табл. В.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
29	474- Бугруватівська	В-22 (блок 1,2,3)	3543-3538	05.12.2007	7м <sup>3</sup> ЛПС (40 % метанол + 2% NaOH+0,5 НПАР) → 3м <sup>3</sup> ГКР (20% HCl+3,5 % HF + 1% CH <sub>3</sub> COOH +0,5% НПАР) → 4м <sup>3</sup> ГКР (15% HCl+0,5 % HF + 2 % HBF <sub>4</sub> +1,5% НПАР)	3,37	3,52	1,71	-
30	98- Бугруватівська	В-14-21 (блок 1,2,3)	3495-3489 3468-3464 3314-3310 3305-3302	19.09.2007	10м <sup>3</sup> ЛПС (50 % метанол + 2% NaOH+2 НПАР) → 5м <sup>3</sup> СКР (10% HCl+3,5 % HF + 1 % CH <sub>3</sub> COOH +2% НПАР) → 5м <sup>3</sup> ГКР (15% HCl+1 % HF + 3 % HBF <sub>4</sub> +2% НПАР)	1,89	8,04	3520,13	74,16
31	145- Миколаївська	В-19	3996-3993	15.07.2007	3,3 м <sup>3</sup> ГКР (20% HCl+3,5 % HF + 1 % HBF <sub>4</sub> +5% НПАР)	0,74	-	Перевід на горизонт В-18	
32	327- Бугруватівська	В-22	3842-3839	03.07.2008	3м <sup>3</sup> ГКР (20% HCl+3,5 % HF + 1 % CH <sub>3</sub> COOH +1% НПАР) → 6,5м <sup>3</sup> ГКР (15% HCl+3 % HF + 1,5 % HBF <sub>4</sub> +1% НПАР)	5,18	7,63	243,94	27,81
33	215-Качанівка	Н-9,В-14- 15-16-17	3116-3112 3085-3081 3015-3010 3171-3162 3159-3156	04.01.2008	10м <sup>3</sup> ЛПС (50 % метанол + 2% NaOH+0,5 НПАР) → 8,5 м <sup>3</sup> ГКР (15% HCl+3 % HF + 1 % HBF <sub>4</sub> +1% НПАР)	2,403	5,61	899,17	524,57
34	21-Південно- Панасівська	В-17	2969-2980	27.05.08	10 м <sup>3</sup> ГКР (15% HCl+30% метанол + 3 % HF + 1 % HBF <sub>4</sub> +1 НПАР)	0,17	0	Перевід на горизонт В-16	
35	23-Велико- бубнівська	С-9 Рогінців- ське склепіння	2823-2809	28.05.2009	8,3 м <sup>3</sup> ГКР (10% HCl+35% метанол + 1 % HBF <sub>4</sub> +2 НПАР)	5,5	8,83	2834,44	988,96

Продовження табл. В.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
36	179-Рибальська	В-23	3546-3534 3530-3526 3524-3519	15.05.2009	10м <sup>3</sup> ГКР (10% HCl + 1,5 % HF + 0,5 % HBF <sub>4</sub> + 3,5 НПАР)	3,74	5,57	175,67	89,61
37	53-Скороходівська	В-19	3523-3529	30.05.2006	3 м <sup>3</sup> ГКР (15 % HCl + 5 % HBF <sub>4</sub> + 0,5 % НПАР)	1,0	1,8	348,7	17
38	152-Лесяківська	П-1-2	1835-1840	09.07.2006	3 м <sup>3</sup> ГКР (10 % HCl + 5 % HBF <sub>4</sub> + 10 % метанол + 0,5 % НПАР)	0,7	1,33	102	10,7
39	118-Матлахівська	В-20	3502-3508 3515-3518 3522-3524	15.07.2006	3 м <sup>3</sup> ГКР (15 % HCl + 5 % HBF <sub>4</sub> + 0,5 % НПАР)	Свердловина в бездії		Для покращення приймальності перед закачкою ізоляційної композиції	
40	2-Ярошівська	В-15 <sub>2</sub> + 15 <sub>3</sub>	3841-3872	21.07.2006	3 м <sup>3</sup> ГКР (15 % HCl + 5 % HBF <sub>4</sub> + 0,5 % НПАР)	2,5	1,36	-	-
41	201-Скороходівська	В-19	3543-3550	18.08.2006	3 м <sup>3</sup> ГКР (15 % HCl + 5 % HBF <sub>4</sub> + 0,5 % НПАР)	0,25	0,58	64	2,5
42	91-Скороходівська	В-19	3567-3573	26.08.2006	3 м <sup>3</sup> ГКР (15 % HCl + 5 % HBF <sub>4</sub> + 0,5 % НПАР)	0,5	2,37	456,2	23
43	84-Богданівська	ПК	1918-1923	12.02.2007	3 м <sup>3</sup> ГКР (15 % HCl + 5 % HBF <sub>4</sub> + 0,5 % НПАР)	0	0,03	4,04	0,2
44	78-Щурівська	В-15	3087-3098	09.03.2007	3 м <sup>3</sup> ГКР (15 % HCl + 5 % HBF <sub>4</sub> + 0,5 % НПАР)	2,87	8,17	1258,01	108,21
45	90-Скороходівська	В-19	3553-3556	20.03.2007	5 м <sup>3</sup> ГКР (15 % HCl + 5 % HBF <sub>4</sub> + 0,5 % НПАР)	0,53	1,2	374,75	19,22
46	181-Гніденцівська	П <sub>3</sub>	1737-1741	29.05.2007	3 м <sup>3</sup> ГКР (15 % HCl + 5 % HBF <sub>4</sub> + 0,5 % НПАР)	0,67	2,92	575,36	22,52
47	77-Щурівська	В-15	3088-3096	12.06.2007	5 м <sup>3</sup> ЛПС (5 % "Стінол" + 30% ДЕГ) → 3 м <sup>3</sup> ГКР (15 % HCl + 5 % HF + 0,5 % НПАР)	1,79	2,3	99	21,45

Продовження табл. В.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
48	118- Матлахівська	В-20	3502-3508 3515-3518 3522-3524	15.07.2007	3 м <sup>3</sup> ГРП (15 % HCl + 5 % HBF <sub>4</sub> + 0,5 %H <sub>2</sub> PAР)	0,7	1,68	328,51	91,58
49	83-Щурівська	В-15	3102-3105	15.11.2007	3 м <sup>3</sup> ГРП (15 % HCl + 5 % HBF <sub>4</sub> + 0,5 %H <sub>2</sub> PAР)	0,5	Свердловина в бездії		
50	181- Гнідницьська	П <sub>3</sub>	1737-1741	21.11.2007	5 м <sup>3</sup> ГРП (15 % HCl + 5 % HBF <sub>4</sub> + 0,5 %H <sub>2</sub> PAР)	0,67	2,92	Повторна обробка. Перша обробка 29.05.07 р.	
51	203- Скороходівська	В-15	3413-3418	05.02.2008	3,5м <sup>3</sup> ГРП (15 % HCl + 5 % HBF <sub>4</sub> + 0,5 %H <sub>2</sub> PAР)	1,9	3,39	581,91	14,66
52	173-Леляківська	П-1-2	1821-1829	17.03.2008	3 м <sup>3</sup> ГРП (15 % HCl + 5 % HBF <sub>4</sub> + 0,5 %H <sub>2</sub> PAР)	1,0	3,3	924,28	68,78
53	171-Леляківська	П-1-2	1800-1804	03.08.2008	3 м <sup>3</sup> ГРП (15 % HCl + 5 % HBF <sub>4</sub> + 0,5 %H <sub>2</sub> PAР)	2,17	2,78	57,25	4,75
54	42-Ярошівська	В-19н	4125-4128 4131-4133 4135-4150	11.11.2008	3 м <sup>3</sup> ГРП (15 % HCl + 5 % HBF <sub>4</sub> + 0,5 %H <sub>2</sub> PAР)	2,62	49,87	Проводилась після ГРП для очищення ПЗП від залишків рідини гідророзриву	
55	15-Мало- Дівичька	С-8-9 (склеп.)	2715-2722	18.02.2008	3,5м <sup>3</sup> ГРП (15 % HCl + 8 % HBF <sub>4</sub> + 5% ДЕГ + 0,5 % H <sub>2</sub> PAР)	1,63	1,5	-	
56	11-Ярошівська	В-15-3 (зах блок)	3850-3862	05.03.2009	3 м <sup>3</sup> ГРП (15 % HCl + 3,5 % HF + 1 % HBF <sub>4</sub> + 0,5 %H <sub>2</sub> PAР)	0,02	0,07	Перевід в п'єзометричні	
57	59 (Д)- Гнідницьська	П-3	1715-1720	02.04.2009	1,5м <sup>3</sup> ГРП (10% HCl+30% метанол + 3 % HBF <sub>4</sub> +2 H <sub>2</sub> PAР)	3,28	7,33	813,17	31,63
58	207- Скороходівська	В-19	3566-3568 3558-3563	21.05.2009	3 м <sup>3</sup> ГРП (15 % HCl + 3,0 % HBF <sub>4</sub> + 2,5 %H <sub>2</sub> PAР)	1,00	3,02	543,8	27,57

Продовження табл. В.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
59	92- Скороходівська	В-16н	3451-3464	17.08.2009	3 м <sup>3</sup> ГКР (14 % HCl + 3,0 % HBF <sub>4</sub> + 2,5 % НПАР)	2,07	2,13	13,07	2,46
60	64- Андріяшівська*	В-20	4655-4661, 4662-4666. 4668-4691	25.08.2009	6 м <sup>3</sup> ГКР (20% HCl+2% HBF <sub>4</sub> + 1 % CH <sub>3</sub> COOH + 0,5 % НПАР)	53,53	–	Свердловина в бездії	–
61	204- Чер.Заводська	В-22	5335-5323	10.08.2009	6 м <sup>3</sup> ГКР (55 % метанол + 10% HCl+5% HBF <sub>4</sub> + 2 % CH <sub>3</sub> COOH + 1,5 % НПАР)	187,46	37,93	–	–
62	307- Гл.Розбишівська	П-3	1913-1917	16.11.2007	6 м <sup>3</sup> ГКР (15% HCl+2% HBF <sub>4</sub> + 1 % CH <sub>3</sub> COOH + 1 % НПАР)	3,0	9,52	8174,05	449,19
63	22-Мало- сорочинська	В-26	2624-2630 2619-2621 2611-2615	22.04.2008	5 м <sup>3</sup> ГКР (12% HCl+ 1,5 % HF + 5 % HBF <sub>4</sub> +1 % НПАР)	2,05	3,15	299,48	58,13
64	21-Мало- сорочинська	В-26	2616-2627 2614-2609 2608-2604 2602-2600	05.06.2008	6 м <sup>3</sup> ГКР (10% HCl+ 1,5 % HF + 10 % HBF <sub>4</sub> +0,5 % НПАР)	1,98	2,76	110,58	58,34
65	81-Ново- григорівська	С-3-4-6-8	1959-1967	29.07.2008	5,5 м <sup>3</sup> ГКР (15% HCl+5% HBF <sub>4</sub> + 3 % CH <sub>3</sub> COOH + 1 % НПАР)	0,68	1,98	583	126,84
66	54-Ново- григорівська*	Б-13	1788-1785	22.02.2008	6 м <sup>3</sup> ГКР (10% HCl+ 3,0 % HF + 6 % HBF <sub>4</sub> +0,5% НПАР)	0	0,5	Обробку проводили у спостережній свердловині	–
67	68-Ново- григорівська	В-5-6-7-8	1964-1968 1971-1974 1996-2000	15.01.2008	6 м <sup>3</sup> ГКР (15% HCl+8% HBF <sub>4</sub> + 1 % CH <sub>3</sub> COOH + 0,5 % НПАР)	1,137	1,45	28,27	3,9
68	23-Мало- сорочинська	В-26	2632-2640 2608-2612 2616-2618 2623-2625 2626-2628	24.03.2008	5 м <sup>3</sup> ГКР (12% HCl+ 1,5 % HF + 5 % HBF <sub>4</sub> +1% НПАР)	2,45	5,39	379,52	58,32

Продовження табл. В.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
69	122- Чер.Заводська*	В-22	5318-5321 5324- 5334 5366-5375	15.05.2007	6 м <sup>3</sup> ГКР (15% HCl+10% HBF <sub>4</sub> + 3 % CH <sub>3</sub> COOH + 1 % НПАР )	20	39,5	432,37	10048,7
70	193- Гл.Розбишівська	ПІ-3	1838-1845 1825-1827	28.04.2006	6 м <sup>3</sup> ГКР (10% HCl+5 % HBF <sub>4</sub> + 0,5 % CH <sub>3</sub> COOH + 0,5 % НПАР)	1,13	2,33	410,2	57
71	87- Гл.Розбишівська	ПІ-3	1875-1873 1864-1845	29.04.2006	6 м <sup>3</sup> ГКР (10% HCl+5 % HBF <sub>4</sub> + 0,5 % CH <sub>3</sub> COOH + 0,5 % НПАР)	0,05	0,13	12,0	1.7
72	247- Гл.Розбишівська	Б-4-5-8- 10-12	2604-2615	19.07.2006	6 м <sup>3</sup> ГКР (10% HCl+5 % HBF <sub>4</sub> + 0,5 % CH <sub>3</sub> COOH + 0,5 % НПАР)	0,16	0,23	2,3	0,32
73	420-Битківська	Глибинна складка	1885-1882 1855-1848 1754-1686	13.08.2008	5,0 м <sup>3</sup> СКР (15% HCl+0,5 % НПАР) → 5,5 м <sup>3</sup> ГКР (15% HCl + 8 % HBF <sub>4</sub> + 0,5 % НПАР)	0,76	2,15	869,98	1107,82
74	456-Битківська	Глибинна складка	3836-3896	19.08.2008	5,0 м <sup>3</sup> СКР (15% HCl+0,5 % НПАР) → 5,5 м <sup>3</sup> ГКР (15% HCl + 8 % HBF <sub>4</sub> + 0,5 % НПАР)	2,32	3,6	663,45	297,23
75	609-Битківська	Глибинна складка	2093,9-2303 вибірково	26.06.2009	5,0 м <sup>3</sup> СКР (15% HCl+0,5 % НПАР) → 5,0 м <sup>3</sup> ГКР (15% HCl + 4 % HBF <sub>4</sub> + 0,5 % НПАР)	1,077	1,5	198,17	76,4
76	576-Битківська	Глибинна складка	2126-2415 фільтр	17.09.2009	5,0 м <sup>3</sup> СКР (15% HCl+0,5 % НПАР) → 5,5 м <sup>3</sup> ГКР (15% HCl + 15 % HBF <sub>4</sub> + 0,5 % НПАР)	0,42	1,33	286,05	319,73
77	430-Битківська	Глибинна складка	1947-1851	22.10.2009	5,0 м <sup>3</sup> СКР (15% HCl+0,5 % НПАР) → 5,5 м <sup>3</sup> ГКР (15% HCl + 15 % HBF <sub>4</sub> + 0,5 % НПАР)	1,449	2,43	292,65	292,56
78	672-Долинська	Вигода- Бистриць- кий	2142-2192	06.01.2009	7,5 м <sup>3</sup> буфера (0,5 % НПАР) → 5,5 м <sup>3</sup> СКР (14% HCl + 2 % CH <sub>3</sub> COOH + 2 % НПАР ) → 11 м <sup>3</sup> ГКР (14% HCl+ 4 % HBF <sub>4</sub> + 2 % CH <sub>3</sub> COOH + 2 % НПАР ) → 7,5 м <sup>3</sup> буфер (0,5 % НПАР)	0,82	4,12	2472,49	526,8

Продовження табл. В.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
79	919-Долинська	Манявський	2836-2833, 2822-2813, 2784-2777, 2769-2768, 2728-2715, 2658-2640М	17.06.2009	7,5 м <sup>3</sup> буфер (0,5 % НПАР) → 16,5 м <sup>3</sup> ГКР (15% HCl+ 3 % HBF <sub>4</sub> + 2 % CH <sub>3</sub> COOH + 2 % НПАР ) → 7,5 м <sup>3</sup> буфер (0,5 % НПАР)	1,8	3,3	292,65	100,54
80	916-Долинська	Манявський	2814-2828 2832-2851 2861-2880 2890-2896	12.08.2009	7,5 м <sup>3</sup> буфер (0,5 % НПАР) → 16,5 м <sup>3</sup> ГКР (15% HCl+ 3 % HBF <sub>4</sub> + 2 % CH <sub>3</sub> COOH + 2 % НПАР ) → 7,5 м <sup>3</sup> буфер (0,5 % НПАР)	1,21	1,72	29,46	10,08
81	707-Долинська	Манявський	2843-2809, 2505-2445	19.10.2009	7,5 м <sup>3</sup> буфер (0,5 % НПАР) → 16,5 м <sup>3</sup> ГКР (10% HCl+ 2,5 % HBF <sub>4</sub> + 2 % CH <sub>3</sub> COOH + 2 % НПАР ) → 7,5 м <sup>3</sup> буфер (0,5 % НПАР)	1,458	1,92	70,67	15,13
82	814-Долинська	Менлітовий	2500-2077	19.11.2008	7,5 м <sup>3</sup> буфер (0,5 % НПАР) → 16,5 м <sup>3</sup> ГКР (15% HCl+ 3 % HBF <sub>4</sub> + 2 % CH <sub>3</sub> COOH + 2 % НПАР ) → 7,5 м <sup>3</sup> буфер (0,5 % НПАР)	0,26	1,71	168,2	48,8
83	679-Долинська	Менлітовий	2302-1936	14.07.2008	7,5 м <sup>3</sup> буфер (0,5 % НПАР) → 5,5 м <sup>3</sup> СКР (15% HCl + 2 % НПАР ) → 11 м <sup>3</sup> ГКР (15% HCl+ 2,5 % HBF <sub>4</sub> + 2 % НПАР ) → 7,5 м <sup>3</sup> буфер (0,5 % НПАР)	2,876	5,4	1512,29	434,53
84	1552-Долинська (горизонтальна)	Менлітовий	2353-2651 фільтр	13.12.2007	7,5 м <sup>3</sup> буфер (0,5 % НПАР) → 16,5 м <sup>3</sup> ГКР (15% HCl+ 3 % HBF <sub>4</sub> + 2 % НПАР ) → 7,5 м <sup>3</sup> буфер (0,5 % НПАР)	1,636	2,29	2025,5	567,7

Продовження табл. В.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
85	39-Долинська	Вигода-Бистрицький	1978-2392м	11.04.2007	7,5 м <sup>3</sup> 0,5 % НПАР → 5,5 м <sup>3</sup> ГКР (12% HCl + 3 % HBF <sub>4</sub> + 0,5% НПАР) → 11 м <sup>3</sup> ГКР (12% HCl + 1,5 % HF + 5 % HBF <sub>4</sub> + 0,5% НПАР) → 22 м <sup>3</sup> буфер (3% HCl)	1,393	0,91	290,69	106,62
86	227-Долинська	Менілітовий	2305-2320 2335-2350	08.05.2007	7,5 м <sup>3</sup> 0,5 % НПАР → 5,5 м <sup>3</sup> ГКР (12% HCl + 3 % HBF <sub>4</sub> + 0,5 % НПАР) → 11 м <sup>3</sup> ГКР (12% HCl + 1,5% HF + 5% HBF <sub>4</sub> + 0,5% НПАР) → 22 м <sup>3</sup> буфер (3% HCl)	0,02	0,28	67,45	29,12
87	62-Струтинська	Менілітовий	2303-2264 2252-2230 1993-1997 1953-1950 1938-1931 1897-1900	23.03.2007	7,5 м <sup>3</sup> буфер (0,5 % НПАР) → 5,5 м <sup>3</sup> СКР (12% HCl + 2 % CH <sub>3</sub> COOH + 0,5 % НПАР) → 11 м <sup>3</sup> ГКР (12% HCl + 6% HBF <sub>4</sub> + 1,5 % CH <sub>3</sub> COOH + 2 % НПАР) → 24 м <sup>3</sup> буфер (0,5 % НПАР)	2,094	2,74	58,32	16,72
88	39-Спаська	Менілітовий	1235-1368	26.04.2007	7,5 м <sup>3</sup> буфер (0,5 % НПАР) → 5,5 м <sup>3</sup> СКР (12% HCl + 0,5 % НПАР) → 11 м <sup>3</sup> ГКР (12% HCl + 5 % HBF <sub>4</sub> + 0,5% НПАР) → 22 м <sup>3</sup> буфер (0,5 % НПАР)	0,087	2,02	239,89	94,48
89	213-Долинська	Менілітовий	2232-2130	01.04.2007	7,5 м <sup>3</sup> буфер (0,5 % НПАР) → 5,5 м <sup>3</sup> СКР (15% HCl + 2 % НПАР) → 11 м <sup>3</sup> ГКР (15% HCl + 2,5 % HBF <sub>4</sub> + 2 % НПАР) → 7,5 м <sup>3</sup> буфер (0,5 % НПАР)	0,323	0,38	1234,47	337
90	264-Долинська	Вигода-Бистрицький	2784-2844	07.05.2007	7,5 м <sup>3</sup> буфер (0,5 % НПАР) → 5,5 м <sup>3</sup> СКР (15% HCl + 2 % НПАР) → 11 м <sup>3</sup> ГКР (15% HCl + 2,5 % HBF <sub>4</sub> + 2 % НПАР) → 7,5 м <sup>3</sup> буфер (0,5 % НПАР)	0,008	0,02	252,99	51,05

Продовження табл. В.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
91	183- Пів.Долинська	Еоцено- вий		22.11.2007	7,5 м <sup>3</sup> буфер (0,5 % НПАР) → 5,5 м <sup>3</sup> СКР (15% HCl + 2 % НПАР) → 11 м <sup>3</sup> ГКР (15% HCl+ 2,5 % HBF <sub>4</sub> + 2 % НПАР) → 17,5 м <sup>3</sup> буфер (0,5 % НПАР)	3,804	7,97	4121,41	1436,85
92	246-Долинська	Вигода- Бистриць- кий	2415-2370	09.01.07	24 м <sup>3</sup> буфер (5% MP) → 11 м <sup>3</sup> СКР (10% HCl+ 0,5 % НПАР) → 5,5 м <sup>3</sup> ГКР (12% HCl+ 1,5% HBF <sub>4</sub> + 0,5 % НПАР) → 24 м <sup>3</sup> буфер (5% MP)	0,48	2,08	844,08	166,5
93	163- Пів.Долинська	Еоцено- вий	2862-2822 2579-2531	22.08.2006	24 м <sup>3</sup> буфер (5% MP) → 11 м <sup>3</sup> СКР (10% HCl+ 2 % CH <sub>3</sub> COOH +0,5 % НПАР) → 5,5 м <sup>3</sup> ГКР (12% HCl+ 2,5% HBF <sub>4</sub> + 0,5 % НПАР) → 16 м <sup>3</sup> буфер (5% MP)	0,164	2,55	2723,71	898,57
94	354-Долинська	Вигода- Бистриць- кий	2870-2835 2825-2780 2750-2682	15.07.2008	5,0 м <sup>3</sup> буфер (0,5 % НПАР) → 5,5 м <sup>3</sup> ГКР (12% HCl+ 3% HBF <sub>4</sub> + 0,5 % НПАР) → 11 м <sup>3</sup> ГКР (10% HCl+ 1,5 % HF + 3 % HBF <sub>4</sub> +0,5 % НПАР) → 7,5 м <sup>3</sup> буфер (0,5 % НПАР) → 24 м <sup>3</sup> буфер (5% MP)	1,239	2,78	264,65	53,64
95	905-Долинська	Вигода- Бистриць- кий	2612-2607 2573-2559 2509-2500 2497-2492 2453-2449 2444-2429 2424-2422	16.07.2008	5,0 м <sup>3</sup> буфер (0,5 % НПАР) → 5,5 м <sup>3</sup> ГКР (12% HCl+ 3,0 % HF +0,5 % НПАР) → 11 м <sup>3</sup> ГКР (10% HCl+ 1,5 % HF + 3 % HBF <sub>4</sub> +0,5 % НПАР) → 5,0 м <sup>3</sup> буфер (0,5 % НПАР) → 32 м <sup>3</sup> буфер (5% MP)	0,46	1,89	503	106,1



Продовження табл. В.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
96	249-Долинська	Менлігтовий	2198-2095	05.07.2008	5,0 м <sup>3</sup> буфер (0,5 % НПАР) → 5,5 м <sup>3</sup> ГКР (12% HCl + 3,0 % HBF <sub>4</sub> + 0,5 % НПАР) → 11 м <sup>3</sup> ГКР (10% HCl + 1,5 % HF + 3 % HBF <sub>4</sub> + 0,5 % НПАР) → 7,5 м <sup>3</sup> буфер (0,5 % НПАР) → 24 м <sup>3</sup> буфер (5% MP)	0,68	1,49	110,48	31,21
97	202-Долинська	Вигодобистрицький	2645-2678	06.06.08	5,0 м <sup>3</sup> буфер (0,5 % НПАР) → 5,5 м <sup>3</sup> ГКР (12% HCl + 3 % HBF <sub>4</sub> + 0,5 НПАР) → 11 м <sup>3</sup> ГКР (10% HCl + 1,2 % HF + 3 % HBF <sub>4</sub> + 0,5% НПАР) → 22 м <sup>3</sup> буфер (3% HCl)	0,34	0,3	-	-
98	104-Долинська	Менлігтовий	1948-1923	22.04.08	5,0 м <sup>3</sup> буфер (0,5 % НПАР) → 5,5 м <sup>3</sup> ГКР (12% HCl + 3 % HBF <sub>4</sub> + 0,5 НПАР) → 11 м <sup>3</sup> ГКР (12% HCl + 1,5 % HF + 3 % HBF <sub>4</sub> + 0,5 НПАР) → 22 м <sup>3</sup> буфер (3% HCl + 0,2 % НПАР)	0,46	6,31	2993,92	854,7
99	223-Долинська	Менлігтовий	2550-2542, 2475-2454	11.08.2009	5,0 м <sup>3</sup> буфер (0,5 % НПАР) → 5,5 м <sup>3</sup> ГКР (12% HCl + 2,5 % HBF <sub>4</sub> + 0,5 % НПАР) → 11 м <sup>3</sup> ГКР (10% HCl + 1,5 % HF + 3 % HBF <sub>4</sub> + 0,5 % НПАР) → 5,0 м <sup>3</sup> буфер (0,5 % НПАР) → 32 м <sup>3</sup> буфер (5% MP)	3,179	9,03	2580,06	726,59
100	354-Долинська	Вигодобистрицький	2682-2870	18.10.2009	5,0 м <sup>3</sup> буфер (0,5 % НПАР) → 5,5 м <sup>3</sup> ГКР (12% HCl + 3,0 % HF + 0,5 % НПАР) → 11 м <sup>3</sup> ГКР (10% HCl + 1,5 % HF + 3 % HBF <sub>4</sub> + 0,5 % НПАР) → 32 м <sup>3</sup> буфер	1,056	2,3	471,28	104,93

Продовження табл. В.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
101	51-Скороходівська	В-15	3363-3373	06.03.2010	1,5м <sup>3</sup> ГРК (10% НСІ+5 %НВF <sub>4</sub> +0,5 % НПАР)	4,9	6,25	307,26	9,56
102	203-Скороходівська	В-15	3413-3418	11.08.2010	3 м <sup>3</sup> ГРК (15 % НСІ + 3,0 % НВF <sub>4</sub> + 1,5 %НПАР)	0,83	2,0	158,5	4,15
103	33-Прилуцька	С-8-9	1716-1722 1734-1738 1746-1758	15.08.2010	3 м <sup>3</sup> ГРК (15 % НСІ + 5 % НВF <sub>4</sub> + 0,5 %НПАР)	0,81	0,9	22,56	0,3
104	37-Малодівська	С-8-9	2775-2781 2797-2812	11.12.2010	3,5м <sup>3</sup> ГРК (15 % НСІ + 8 % НВF <sub>4</sub> + 5% ДЕГ + 0,5 % НПАР)	0,55	Вихід на режим		
105	2-Рудівська*	В-21	4881-4863	20.05.2010	6 м <sup>3</sup> ГРК (60 % мет-лу + 8% НСІ + 3 % НВF <sub>4</sub> + 1,5 % НПАР)	20,57	130,4	1692,8	2613,6
106	122-Велико-бубнівська	С-9 Рогінців. склепіння	2892-2886 2830-2825	18.02.2010	10 м <sup>3</sup> ГРК (15% НСІ+1 % HF + 5 % НВF <sub>4</sub> +1 % НПАР)	1,15	4,27	706,9	131,3
107	33-Спаська	Менліто-вий	1137-1109	09.03.2010	1,0 м <sup>3</sup> буфер (0,5 % НПАР) → 16,5м <sup>3</sup> ГРК (15% НСІ + 3 %НВF <sub>4</sub> + 2 % НПАР) →5,0 м <sup>3</sup> буфер (0,5 % НПАР)	0,66	1,89	170,39	56,68
108	52-Струтинська	Менліто-вий	1655-2170	12.03.2010	7,5 м <sup>3</sup> буфер (0,5 % НПАР) → 16,5м <sup>3</sup> ГРК (15% НСІ + 3 %НВF <sub>4</sub> + 2 % НПАР) →7,5 м <sup>3</sup> буфер (0,5 % НПАР)	1,86	4,12	441,31	170,42
109	27-Струтинська	Менліто-вий	1723-2266	28.05.2010	7,5 м <sup>3</sup> буфер (0,5 % НПАР) → 22 м <sup>3</sup> ГРК (12% НСІ+0,5 % HF + 2 % НВF <sub>4</sub> +0,5 % НПАР) → 7,5 м <sup>3</sup> буфер (0,5 % НПАР)	0,48	1,05	106,26	37,02
110	344-Долинська	Вигода-Бистрицький	2623-2524 2504-2450	20.08.2010	7,5 м <sup>3</sup> буфер (0,5 % НПАР) → 16,5м <sup>3</sup> ГРК (12% НСІ + 3 %НВF <sub>4</sub> + 2 % НПАР) → 40,0 м <sup>3</sup> буфер (5 % НПАР)	0,54	0,75	31,52	6,11

Продовження табл. В.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
111	104-Долинська	Менліто-вий	1948-1923	27.08.2010	16,5м <sup>3</sup> ГРК (10%НВF <sub>4</sub> + 2%СН <sub>3</sub> СООН + 0,5% НПАР) 7,5 м <sup>3</sup> буфер (0,5 % НПАР) → 11 м <sup>3</sup> ГРК (12% НСІ + 3,5 % НВF <sub>4</sub> + 0,5 % НПАР) → 11 м <sup>3</sup> ГРК (10% НСІ + 1,5 % НF + 2,5 % НВF <sub>4</sub> + 0,5 % НПАР) → 7,5 м <sup>3</sup> буфер (0,5 % НПАР)	2,03	3,47	222,89	60,43
112	250-Долинська	Менліто-вий	2146-2037	31.08.2010	7,5 м <sup>3</sup> буфер (0,5 % НПАР) → 16,5м <sup>3</sup> ГРК (15% НСІ + 1,0 % НF + 3 % НВF <sub>4</sub> + 2 % НПАР) → 7,5 м <sup>3</sup> буфер (0,5 % НПАР)	0,74	1,82	139,83	27,91
113	281-Долинська	Вигода-Бистрицький	2470-2654	21.09.2010	7,5 м <sup>3</sup> буфер (0,5 % НПАР) → 16,5м <sup>3</sup> ГРК (12% НСІ + 3 % НВF <sub>4</sub> + 2 % СН <sub>3</sub> СООН + 3,6 % НПАР) → 32 м <sup>3</sup> буфер (5 % НПАР )	0,65	1,47	803,17	166,61
114	222-Долинська	Вигода-Бистрицький	2636-2702	14.10.2010	7,5 м <sup>3</sup> буфер (0,5 % НПАР) → 16,5м <sup>3</sup> ГРК (12% НСІ + 3 % НВF <sub>4</sub> + 2 % СН <sub>3</sub> СООН + 3,6 % НПАР) → 40 м <sup>3</sup> буфер (5 % НПАР)	0,35	2,06	560,13	119,32
115	710-Долинська	Вигода-Бистрицький	2600-2550 2555-2532 2477-2460	19.01.2010	7,5 м <sup>3</sup> буфер (0,5 % НПАР) → 16,5м <sup>3</sup> ГРК (12% НСІ + 3 % НВF <sub>4</sub> + 2 % СН <sub>3</sub> СООН + 3,6 % НПАР) → 40 м <sup>3</sup> буфер (5 % НПАР)	0,6	1,1	75,74	29,59
116	45-Стругинська	Менліто-вий	2400-2240 2180-2086 2061-1888	16.02.2010	7,5 м <sup>3</sup> буфер (0,5 % НПАР) → 16,5м <sup>3</sup> ГРК (12% НСІ + 3 % НВF <sub>4</sub> + 2 % СН <sub>3</sub> СООН + 3,6 % НПАР) → 40 м <sup>3</sup> буфер 5 % НПАР	0,89	2,4	428,4	147,38
117	15-Стругинська	Менліто-вий	2245-2239 2218-2212 2207-2201 1908-1900 1882-1877 1862-1857 1847-1744	01.03.2010	7,5 м <sup>3</sup> буфер (0,5 % НПАР) → 16,5м <sup>3</sup> ГРК (12% НСІ + 3 % НВF <sub>4</sub> + 3,6 % НПАР) → 40 м <sup>3</sup> 5 % НПАР	0,89	2,4	428,4	147,38

Кінець табл. В.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
118	586-Битківська	Глибинна складка	2174-2134	26.05.2010	5 м <sup>3</sup> СКР (15 % HCl+0,5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) → 5,5м <sup>3</sup> ГР 15 % HCl + 10 % HBF <sub>4</sub> + 0,5 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,67	2,01	270,94	209,02
119	1003-Битківська	Глибинна складка	2132-2027	02.09.2010	5 м <sup>3</sup> СКР (15 % HCl+0,5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) → 5,5м <sup>3</sup> ГР (15 % HCl + 10 % HBF <sub>4</sub> +0,5 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	1,51	2,43	87,53	84,33
120	83-Спас			18.06.2009				57	
121	84-Спас			30.06.2009				189,9	

## Додаток Г

Ефективність проведеного глинокислотного діяння з використанням борофтористоводневої кислоти за результатами інтерпретації даних гідродинамічних досліджень нафтових свердловин НГВУ "Долинанафтогаз"

Таблиця Г.1 – Ефективність проведеного глинокислотного діяння з використанням борофтористоводневої кислоти за результатами інтерпретації даних гідродинамічних досліджень нафтових свердловин НГВУ "Долина нафтогаз"

Номер свердловини	Горизонт	Дата дослідження	Метод дослідження	Депресія (репресія), МПа	Втрати депресії (репресії) через скін-ефект, МПа	Загальний скін-ефект	Коефіцієнт досконалості	Коефіцієнт продуктивності, т/(д·МПа)	Заключення	Дата ОПЗ	Додатковий видобуток		Примітка
											нафти, т	газу, тис. м <sup>3</sup>	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
104-Д	Mnl	17.01.2008	КВТ	12,26	4,3	4,0	0,65	0,938	Продуктивність знижена у 1,5 раза	22.04.2008	2970	848	ефект закінчився 07.2010 р
			КПТ-1 до ОПЗ	14,06	4,70	3,87	0,68	–	Приймальність знижена у 1,5 раза				
		КПТ-2 після ОПЗ	14,56	2,26	1,33	0,87	–	Стан ПЗП покращено у 1,3 раза					
250-Д	Mnl	31.12.2008	Усталений режим	8,28	–	–	–	1,450	Продуктивність зросла у 1,5 раза	31.08.2010	381	106	ефект продовжується
			КВТ	7,91	3,03	6,71	0,61	2,450	Продуктивність знижена у 1,6 раза				
		КПТ-1 до ОПЗ	12,09	4,59	5,43	0,60	–	Приймальність знижена у 1,67 раза					
250-Д	Mnl	31.08.2010	КПТ-2 після ОПЗ	11,39	0,84	0,58	0,93	–	Стан ПЗП покращено у 1,55 раза	31.08.2010	381	106	ефект продовжується
			Усталений режим	6,29	–	–	–	3,64	Продуктивність зросла у 1,49 раза				

Продовження табл. Г.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
281-Д	P <sub>2</sub> vg+bs	07.04.2010	КВТ	4,79	2,03	5,51	0,58	8,980	Продуктивність знижена у 1,7 раза	22.09.2010	197	39	ефект продовжується	
		01.10.2010	Усталений режим	4,85	-	-	-	15,56	Продуктивність зросла у 1,73 раза					
344-Д	P <sub>2</sub> vg+bs	09.02.2010	Усталений режим	5,65	-	-	-	3,53	-	20.08.2010	32	6	ефект закінчився 11.2010 р	
		03.10.2010	Усталений режим	9,54	-	-	-	4,77	Продуктивність зросла у 1,35 раза					
672-Д	P <sub>2</sub> vg+bs	24.03.2008	Усталений режим	10,19	-	-	-	2,93	-					
		29.12.2008	КПГ-1 до ОПЗ	11,42	6,01	6,07	0,460	-	Приймальність знижена у 2,2 раза					
			КПГ-2 після ОПЗ	16,42	0,15	0,05	0,990	-	Стан ПЗП покращено у 2,15 раза	29.12.2008	2544	541	ефект продовжується	
		04.02.2009	Усталений режим	6,15	-	-	-	7,71	Продуктивність зросла у 2,6 раза					
679-Д	Mnl	18.06.2008	Усталений режим	11,59	-	-	-	0,51	-				ефект закінчився 01.2011 р	
		06.01.2009	Усталений режим	13,12	-	-	-	0,75	Стан ПЗП покращено у 1,5 раза	14.07.2008	1512	435		
916-Д	Mnv	05.03.2009	Усталений режим	4,86	-	-	-	1,60	-					
		03.08.2009	КПГ-1 до ОПЗ	20,53	13,85	9,34	0,330	-	Приймальність знижена у 3,0 раза					ефект закінчився 10.2009 р
			КПГ-2 після ОПЗ	21,53	2,63	0,63	0,880	-	Стан ПЗП покращено у 2,7 раза	05.08.2009	30	10		
		09.10.2009	Усталений режим	6,00	-	-	-	2,02	Продуктивність зросла у 1,26 раза					

Продовження табл. Г.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
919-Д	Mnv	27.04.2009	Усталений режим	8,08	-	-	-	0,93	-	12.06.2009	293	101	ефект закінчився 11.2009 р
		12.06.2009	КПТ-1 до ОПЗ	17,54	11,01	8,80	0,370	-	Пріймальність знижена у 2,7 раза				
		12.06.2009	КПТ-2 після ОПЗ	24,54	5,58	1,54	0,770	-	Стан ПЗП покращено у 2,1 раза				
		05.03.2010	Усталений режим	5,05	-	-	-	2,45	Продуктивність зросла у 2,6 раза				
1552-Д	Mnl	19.10.2007	КВТ	8,30	4,8	6,8	0,44	0,43	Продуктивність знижена у 1,9 раза	12.12.2007	2026	568	ефект закінчився 11.2009 р
		12.12.2007	КПТ-1 до ОПЗ	21,35	7,72	5,0	0,62	-	Пріймальність знижена у 1,6 раза				
		13.12.2007	КПТ-2 після ОПЗ	15,35	3,30	2,0	0,80	-	Стан ПЗП покращено у 1,3 раза				
		01.04.2009	Усталений режим	10,05	-	-	-	0,70	Продуктивність зросла у 1,6 раза				
246-Д	P <sub>2</sub> vg+bs	02.11.2006	Усталений режим	5,49	-	-	-	1,73	-	09.01.2007	847	171	ефект закінчився 09.2008 р
		09.01.2007	КПТ-1 до ОПЗ	15,78	5,70	4,2	0,68	-	Пріймальність знижена у 1,5 раза				
			КПТ-2 після ОПЗ	18,78	1,75	0,7	0,93	-	Стан ПЗП покращено у 1,4 раза				
			Усталений режим	5,13	-	-	-	2,47	Продуктивність зросла у 1,43 раза				



Кінець табл. Г.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
814-Д	Mnl	13.01.2007	Усталений режим	7,72	-	-	-	1,57	-	26.02.2007	300	77	ефект закінчився 06.2008 р
		26.02.2007	КПТ-1 до ОПЗ	13,42	3,80	3,1	0,67	-	Пріймальність знижена у 1,5 раза				
			КПТ-2 після ОПЗ	18,42	0,84	0,4	0,98	-	Стан ПЗП покращено у 1,5 раза				
183-П.Д	P <sub>2</sub>	26.06.2007	Усталений режим	6,55	-	-	-	2,36	Продуктивність зросла у 1,5 раза	22.11.2007	5225	1830	ефект закінчився 12.2010 р
		22.11.2007	Усталений режим	9,95	-	-	-	1,38	-				
			КПТ-1 до ОПЗ	20,72	8,41	5,2	0,61	-	Продуктивність знижена у 1,6 раза				
		23.11.2007	КПТ-2 після ОПЗ	15,72	3,44	2,1	0,82	-	Стан ПЗП покращено у 1,4 раза				
			Усталений режим	9,28	-	-	-	2,21	Продуктивність зросла у 1,6 раза				
67-Сп	Mnl	26.11.2006	Усталений режим	3,75	-	-	-	0,53	-	12.01.2007	87	51	ефект закінчився 08.2007 р
		12.01.2007	КПТ-1 до ОПЗ	16,22	5,54	3,9	0,66	-	Продуктивність знижена у 1,5 раза				
			КПТ-2 після ОПЗ	15,21	2,91	2,4	0,81	-	Стан ПЗП покращено у 1,2 раза				
		05.07.2007	Усталений режим	3,31	-	-	-	0,69	Продуктивність зросла у 1,3 раза				

## Додаток Д

Результати глинокислотної дії з використанням борофтористоводневої  
кислоти на родовищах ПАТ "Укрнафта"

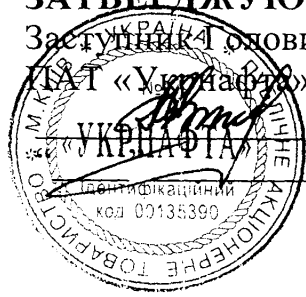
ЗАТВЕРДЖУЮ

Заступник Голови Правління

ПАТ «Укрнафта»

Гніп М.П.

2011 р.



## АКТ

про впровадження технологій глинокислотної дії з використанням борофтористоводневої кислоти, що розроблені в дисертаційній роботі Рудого Сергія Мирославовича

Ми, що нижче підписались, начальник управління видобутку нафти і газу ПАТ «Укрнафта» Красько В.І., начальник технічного управління ПАТ «Укрнафта» Лігоцький М.В. склали даний акт про те, що дійсно на родовищах ПАТ «Укрнафта» протягом 2002 – 2010 років впроваджено різні технології глинокислотної дії з використанням борофтористоводневої кислоти, які розроблені у дисертаційній роботі Рудого С.М. та поіменовані в таблиці Д1 даного акту.

За розробками дисертації впроваджено технології глинокислотної дії у 19 свердловинах, що дозволило додатково видобути 89567 тонн нафти з конденсатом та 63503 тис. м<sup>3</sup> газу.

Начальник управління видобутку нафти  
газу ПАТ «Укрнафта»

Красько В.І.

Начальник технічного управління  
ПАТ «Укрнафта»

Лігоцький М.В.

Таблиця Д.1 – Результати глинокислотної дії з використанням борофтористоводневої кислоти на родовищах ПАТ "Укрнафта"

№	Свердловина	Дата проведення	Дебіт нафти, т/д		Додатковий видобуток		
			до	після	нафти, т	газу, тис м <sup>3</sup>	
1	2	3	4	5	6	7	
1	190-Глинсько-Розбишівська	29.07.2002	0,31	1,57	1505,6	79,9	
2	9-Червоно-заводська*	19.02.2003	90,29	114,2	93,3	2692	
3	74-Андріяшівська*	10.10.2003	42,6	84,4	227,2	2109,6	
4	79-Андріяшівська*	17.10.2003	11,36	55,2	949,05	7356,4	
5	101-Ново-Григорівська	19.02.2003	0,5	0,51	4	1,5	
6	117-Радченківська	10.02.2003	0,58	1,58	1417	45,8	
7	105-Рудівська*	19.03.2003	109,8	126,7	1481,4	16144	
8	189- Глинсько-Розбишівська	17.10.2003	0,92	1,55	407,7	21,6	
9	342- Глинсько-Розбишівська	23.02.2003	2,51	6,39	1723,1	91,5	
10	5-Кибишівська	31.08.2004	0,128	1,1	1447,02	15,24	
11	6-Юрїївська	06.11.2004	0,1	0,16	12,4	3,5	
12	52-Андріяшівська*	26.05.2004	16,21	17,89	10,82	91,6	
13	52-Ново-Григорівська	13.08.2004	1,73	0,86	–	–	
14	78-Ново-Григорівська	17.09.2004	1,93	2,11	130	24,1	
15	100-Рудівська*	17.06.2004	70	71	3,3	75,1	
16	52-Суходолівська	30.12.2004	Свердловина в бездії				
17	200-Глинсько-Розбишівська	10.08.2004	0,18	0,23	41	4,4	
18	50-Кампанська*	21.08.2004	10,35	10,58	1,1	6,1	
19	546-Бугруватівська	24.01.2005	1,57	3,39	1413	17,47	
20	482-Бугруватівська	17.08.2005	3,95	2,04	–	–	
21	310-Бугруватівська	12.05.2005	5,76	13,48	17334,59	5741,83	
22	474-Бугруватівська	26.09.2005	2,26	5,34	1791,12	556,8	
23	50-Козїївська	20.02.2005	3,2	4,35	100	–	
24	4-Миколаївська*	07.04.2005	0	17,2	–	2140	
25	77-Західно-Козїївська	16.10.2005	1,53	0,89	–	–	
26	174-Рибальська	06.04.2006	0,97	0,6	–	–	

Продовження таблиці Д.1

1	2	3	4	5	6	7
27	60-Східно-Рогінцівська	10.11.2006	3,48	7,26	2578,23	459,36
28	52-Артюхівка	23.10.2006	0,07	0,03	–	–
29	474-Бугруватівська	05.12.2007	3,37	3,52	1,71	–
30	98-Бугруватівська	19.09.2007	1,89	8,04	3520,13	74,16
31	145-Миколаївська	15.07.2007	0,74	–	Перевід на горизонт В-18	
32	327-Бугруватівська	03.07.2008	5,18	7,63	243,94	27,81
33	215-Качанівка	04.01.2008	2,403	5,61	899,17	524,57
34	21-Південно-Панасівська	27.05.2008	0,17	0	Перевід на горизонт В-16	
35	23-Велико-бубнівська	28.05.2009	5,5	8,83	2834,44	988,96
36	179-Рибальська	15.05.2009	3,74	5,57	175,67	89,61
37	53-Скороходівська	30.05.2006	1,0	1,8	348,7	17
38	152-Лесяківська	09.07.2006	0,7	1,33	102	10,7
39	118-Матлахівська	15.07.2006	Свердловина в бездії		Для покращення приймальності перед закачкою ізоляційної композиції	
40	2-Ярошівська	21.07.2006	2,5	1,36	–	–
41	201-Скороходівська	18.08.2006	0,25	0,58	64	2,5
42	91-Скороходівська	26.08.2006	0,5	2,37	456,2	23
43	84-Богданівська	12.02.2007	0	0,03	4,04	0,2
44	78-Щурівська	09.03.2007	2,87	8,17	1258,01	108,21
45	90-Скороходівська	20.03.2007	0,53	1,2	374,75	19,22
46	181-Гніденцівська	29.05.2007	0,67	2,92	575,36	22,52
47	77-Щурівська	12.06.2007	1,79	2,3	99	21,45
48	118-Матлахівська	15.07.2007	0,7	1,68	328,51	91,58
49	83-Щурівська	15.11.2007	0,5	Свердловина в бездії		
50	181-Гніденцівська	21.11.2007	0,67	2,92	Повторна обробка. Перша обробка 29.05.07 р.	
51	203-Скороходівська	05.02.2008	1,9	3,39	581,91	14,66
52	173-Лесяківська	17.03.2008	1,0	3,3	924,28	68,78
53	171-Лесяківська	03.08.2008	2,17	2,78	57,25	4,75
54	42-Ярошівська	11.11.2008	2,62	49,87	Проводилась після ГРП для очищення ПЗП від залишків рідини гідророзриву	
55	15-Мало-Дівицька	18.02.2008	1,63	1,5	–	–
56	11-Ярошівська	05.03.2009	0,02	0,07	Перевід в п'єзометричні	

Продовження таблиці Д.1

1	2	3	4	5	6	7
57	59 (Д)- Гнідинцівська	02.04.2009	3,28	7,33	813,17	31,63
58	207- Скороходівська	21.05.2009	1,00	3,02	543,8	27,57
59	92-Скороходівська	17.08.2009	2,07	2,13	13,07	2,46
60	64-Андріяшівська*	25.08.2009	53,53	–	Свердловина в бездії	
61	204-Чер.Заводська	10.08.2009	187,46	37,93	–	–
62	307- Гл.Розбишівська	16.11.2007	3,0	9,52	8174,05	449,19
63	22-Мало- сорочинська	22.04.2008	2,05	3,15	299,48	58,13
64	21-Мало- сорочинська	05.06.2008	1,98	2,76	110,58	58,34
65	81-Ново- григорівська	29.07.2008	0,68	1,98	583	126,84
66	54-Ново- григорівська	22.02.2008	0	0,5	Обробку проводили в спостережній свердловині	
67	68-Ново- григорівська	15.01.2008	1,137	1,45	28,27	3,9
68	23-Мало- сорочинська	24.03.2008	2,45	5,39	379,52	58,32
69	122-Чер.Заводська	15.05.2007	20	39,5	432,37	10048,7
70	193- Гл.Розбишівська	28.04.2006	1,13	2,33	410,2	57
71	87- Гл.Розбишівська	29.04.2006	0,05	0,13	12,0	1,7
72	247- Гл.Розбишівська	19.07.2006	0,16	0,23	2,3	0,32
73	420-Битківська	13.08.2008	0,76	2,15	869,98	1107,82
74	456-Битківська	19.08.2008	2,32	3,6	663,45	297,23
75	609-Битківська	26.06.2009	1,077	1,5	198,17	76,4
76	576-Битківська	17.09.2009	0,42	1,33	286,05	319,73
77	430-Битківська	22.10.2009	1,449	2,43	292,65	292,56
78	672-Долинська	06.01.2009	0,82	4,12	2472,49	526,8
79	919-Долинська	17.06.2009	1,8	3,3	292,65	100,54
80	916-Долинська	12.08.2009	1,21	1,72	29,46	10,08
81	707-Долинська	19.10.2009	1,458	1,92	70,67	15,13
82	814-Долинська	19.11.2008	0,26	1,71	168,2	48,8
83	679-Долинська	14.07.2008	2,876	5,4	1512,29	434,53
84	1552-Долинська (горизонтальна)	13.12.2007	1,636	2,29	2025,5	567,7
85	39-Долинська	11.04.2007	1,393	0,91	290,69	106,62

## Кінець таблиці Д.1

1	2	3	4	5	6	7
86	227-Долинська	08.05.2007	0,02	0,28	67,45	29,12
87	62-Струтинська	23.03.2007	2,094	2,74	58,32	16,72
88	39-Спаська	26.04.2007	0,087	2,02	239,89	94,48
89	213-Долинська	01.04.2007	0,323	0,38	1234,47	337
90	264-Долинська	07.05.2007	0,008	0,02	252,99	51,05
91	183-Пів.Долинська	22.11.2007	3,804	7,97	4121,41	1436,85
92	246-Долинська	09.01.2007	0,48	2,08	844,08	166,5
93	163-Пів.Долинська	22.08.2006	0,164	2,55	2723,71	898,57
94	354-Долинська	15.07.2008	1,239	2,78	264,65	53,64
95	905-Долинська	16.07.2008	0,46	1,89	503	106,1
96	249-Долинська	05.07.2008	0,68	1,49	110,48	31,21
97	202-Долинська	06.06.2008	0,34	0,3	–	–
98	104-Долинська	22.04.2008	0,46	6,31	2993,92	854,7
99	223-Долинська	11.08.2009	3,179	9,03	2580,06	726,59
100	354-Долинська	18.10.2009	1,056	2,3	471,28	104,93
101	51-Скороходівська	06.03.2010	4,9	6,25	307,26	9,56
102	203- Скороходівська	11.08.2010	0,83	2,0	158,5	4,15
103	33-Прилуцька	15.08.2010	0,81	0,9	22,56	0,3
104	37-Малодівицька	11.12.2010	0,55	Вихід на режим		
105	2-Рудівська	20.05.2010	20,57	130,4	1692,8	2613,6
106	122-Велико- бубнівська	18.02.2010	1,15	4,27	706,9	131,3
107	33-Спаська	09.03.2010	0,66	1,89	170,39	56,68
108	52-Струтинська	12.03.2010	1,86	4,12	441,31	170,42
109	27-Струтинська	28.05.2010	0,48	1,05	106,26	37,02
110	344-Долинська	20.08.2010	0,54	0,75	31,52	6,11
111	104-Долинська	27.08.2010	2,03	3,47	222,89	60,43
112	250-Долинська	31.08.2010	4,3	8,56	381,06	106,33
113	281-Долинська	21.09.2010	0,74	1,82	139,83	27,91
114	222-Долинська	14.10.2010	0,65	1,47	803,17	166,61
115	710-Долинська	19.01.2010	0,35	2,06	560,13	119,32
116	45-Струтинська	16.02.2010	0,6	1,1	75,74	29,59
117	15-Струтинська	01.03.2010	0,89	2,4	428,4	147,38
118	586-Битківська	26.05.2010	0,67	2,01	270,94	209,02
119	1003-Битківська	02.09.2010	1,51	2,43	87,53	84,33
<b>Всього</b>					<b>89567</b>	<b>63503</b>



d466