

РАЗРАБОТКА И ЭКСПЛУАТАЦИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

УДК 622.245.54

ФИЗИКО - ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РЕАЛИЗАЦИИ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ПРОДУКТИВНОСТИ СКВАЖИН МЕТОДОМ КИСЛОТНОЙ ОБРАБОТКИ ТЕРРИГЕННЫХ КОЛЛЕКТОРОВ

© В.Ф.Калинин

АО «Нижне-Волжский научно-исследовательский институт геологии и геофизики», Саратов

DOI:10.24412/1997-8316-2022-107-35-57

Аннотация. В статье представлены результаты теоретических, лабораторных и промысловых исследований по влиянию литолого-физических и технико-технологических факторов на эффективность глинокислотной обработки терригенных коллекторов. Рассмотрены критерии, принципы и физико-химическая основа выбора оптимальной технологии кислотной обработки терригенных коллекторов, обеспечивающие высокую эффективность проведения ГКО продуктивных пластов в различных геолого-физических условиях. **Ключевые слова:** глинокислотная обработка, терригенные коллекторы, глинистость, растворимость, пористость.

E-mail: nedra.nvniigg@rusgeology.ru

PHYSICAL AND CHEMICAL FOUNDATIONS AND TECHNOLOGICAL FEATURES OF REALIZING THE POTENTIAL PRODUCTIVITY OF WELLS BY THE METHOD OF ACID TREATMENT OF TERRIGENIC RESERVOIRS

© V. Kalinin

JSC Lower-Volga Research Institute of Geology and Geophysics, Saratov

Abstract. The article presents the results of theoretical, laboratory and field studies on the influence of lithological-physical and technical-technological factors on the efficiency of clay-acid treatment of terrigenous reservoirs. The criteria, principles and physicochemical basis for choosing the optimal technology for acid treatment of terrigenous reservoirs, which ensure high efficiency of GKO in productive formations under various geological and physical conditions, are considered.

Key words: clay acid treatment, terrigenous reservoirs, clay content, solubility, porosity.

Выбор оптимальной технологии физико-химического воздействия на призабойную зону пласта (ПЗП), обеспечивающей максимальную степень реализации потенциальной продуктивности скважин, вскрывших терригенные коллекторы, определяется геолого-физической характеристикой пласта, видами и масштабами осложнений, возникающих в призабойной зоне пласта при его вскрытии в процессе бурения скважин (табл. 1) [1-6,10-13].

При этом геолого-физические свойства пласта определяют условия развития тех или иных видов осложнений в ПЗП, снижающих её естественную проницаемость. Техничко-технологические факторы, в том числе и при вторичном вскрытии пласта методом кумулятивной перфорации, обуславливают степень и масштабы вредного влияния на ухудшение проницаемости ПЗП. В результате их совместного негативного физико-химического взаимодействия вокруг скважины образуется зона с ухудшенной проницаемостью, препятствующая притоку нефти (газа) из пласта, и удалённая зона с естественной проницаемостью.

В этих условиях большая часть депрессии на пласт, до 60,0% и более, расходуется на преодоление фильтрационных сопротивлений в низкопроницаемой призабойной зоне пласта, а потенциальный дебит скважины снижается более чем на 60-70,0 %, хотя радиус ухудшенной ПЗП составляет всего лишь 0,2-0,4 м [15].

С целью реализации потенциальной продуктивности скважин, законченных бурением, применяются различные физико-химические, механические, тепловые и другие методы воздействия на ПЗП, резко отличающиеся по своей эффективности и стоимости затрат на проведение операций. Однако метод кислотной обработки скважин, вскрывших терригенные коллекторы, является наиболее распространенным технико-технологическим приемом восстановления гидродинамической связи скважины с пластом, нарушенной в про-

цессе его вскрытия при бурении, креплении скважины и вторичного вскрытия пласта методом перфорации.

КРИТЕРИИ ВЫБОРА ОПТИМАЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОВЫШЕНИЯ ПРОДУКТИВНОСТИ СКВАЖИН ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Важнейшими критериями, определяющими выбор оптимального метода реализации потенциальной продуктивности скважин и технологические особенности его применения, являются:

- тип коллектора (поровый, трещиноватый);
 - пористость породы;
 - проницаемость породы;
 - структура пустотного пространства (поперечные размеры поровых каналов, их проточность, извилистость и др.);
 - удельная поверхность фильтрации породы;
 - литологический состав породы-коллектора;
 - карбонатность породы;
 - глинистость породы;
 - минералогический состав цемента породы;
 - тип цемента и характер распределения цемента в породе;
 - смачиваемость породы;
 - водонасыщенность и физико-химические свойства пластовых флюидов (минерализация пластовой воды, вязкость, плотность, содержание в нефти смол, асфальтенов, парафинов и др.).
- Важнейшие параметры, являющиеся физико-химической основой для выбора типа кислотного раствора и технологии проведения ГКО, при проектировании работ по повышению продуктивности скважин:
- растворимость породы в различных кислотных растворах;
 - влияние продуктов реакции, образующихся в результате взаимодействия по-

роды с кислотным раствором, на степень снижения её проницаемости;

- влияние самого рабочего раствора на степень увеличения проницаемости породы в зависимости от продолжительности его реагирования в пласте.

В качестве количественного критерия оптимизации, характеризующего эффективность реализации потенциальной продуктивности скважин при применении того или иного метода интенсификации притоков нефти и газа, принята величина параметра ОП (отношение продуктивностей) скважины. Величина определяется в результате гидродинамических методов исследований скважин на стационарных и нестационарных режимах фильтрации и характеризуется следующим соотношением:

$$\text{ОП} = Q/Q_{\text{п}} = K_{\text{ср.}}/K_{\text{уд.}}, \quad (1)$$

где Q и $Q_{\text{п}}$ – дебит гидродинамически несовершенной и гидродинамически совершенной скважины; $K_{\text{уд.}}$ – проницаемость удаленной зоны пласта, определяется по кривой восстановления давления (КВД) при гидродинамических исследованиях скважины на нестационарных режимах фильтрации; $K_{\text{ср.}}$ – проницаемость пласта с учетом призабойной зоны с ухудшенной проницаемостью, определяемая по результатам гидродинамических исследований скважины на стационарных режимах фильтрации.

Величина параметра ОП₁, определенная до проведения работ по повышению продуктивности скважин, и величина параметра ОП₂, определенная после проведения данных работ, позволяют оценить количество дополнительно добытой нефти из скважины ΔQ за определенный период времени Δt ее эксплуатации после работ по интенсификации притоков нефти и газа из соотношения

$$\begin{aligned} \Delta Q \Delta t &= (Q_2 - Q_1) \Delta t = \\ &= Q_{\text{п}} (\text{ОП}_2 - \text{ОП}_1) \Delta t. \end{aligned} \quad (2)$$

Опыт проведения глинокислотных обработок (ГКО) пласта в скважинах с нарушенной гидродинамической связью с пластом свидетельствует о высокой эффективности их применения при освоении скважин, законченных бурением, на месторождениях Саратовского Поволжья (Тепловском, Разумовском, Осиновском и др.), в других нефтегазодобывающих регионах страны и за рубежом [1-3, 5-6, 12, 13].

Однако, несмотря на очевидную высокую эффективность применения ГКО для повышения продуктивности скважин, выбор оптимальной технологии ГКО, соответствующей геолого-физической характеристике пласта, является довольно сложной задачей по целому ряду причин. Это обусловлено, прежде всего, определенными сложностями учета всего многообразия геолого-физических факторов, влияющих на выбор оптимальной технологии ГКО, её технико-технологических особенностей, обеспечивающих высокую эффективность её проведения, а именно:

- состав, концентрация и количество кислотного раствора, закачиваемого в пласт;
- растворяющая способность кислотного раствора;
- продолжительность реагирования кислотного раствора с породой пласта;
- способ удаления продуктов реакции из пласта и др.

К числу геолого-физических факторов, определяющих выбор оптимальной технологии ГКО, относятся:

- геолого-технические условия скважины;
- литолого-физическая характеристика пласта;
- термобарическая характеристика пласта;
- физико-химическая характеристика пластового флюида;
- виды и масштабы осложнений, возникших в ПЗП в процессе заканчивания скважин.

ВЛИЯНИЕ ЛИТОЛОГО-ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ

Таблица 1. Схема развития различных видов осложнений в ПЗН при вскрытии пласта в зависимости от его геолого-физических свойств

Вид осложнения	Геолого-физические свойства пласта										Технологические факторы									
	Пластовое давление	Горное давление	Пластовая температура	Тип коллектор		Пористость	Проницаемость	Глинистость	Минеральный состав глинистого цемента	Физико-химические свойства пород	Структурно-механич. свойства пород	Физико-химические свойства нефти	Химический состав пластовых вод	Содержание связанной воды	Репрессия	Водоотдача бурового и цементного раствора	Депрессия на пласт	Дисперсность твердой фазы раствора	Время	Физико-химические свойства фильтрата
Кольматация				Поровый	Трещиноватый	X	X							X			X	X		-
Набухание глинистой фазы коллектора	X	-	X	X	X	X	X	X	X	-	-	X	X	X	X	X	-	X	X	X
Выпадение нерастворимых химических осадков	-	-	X	X	X	X	X	-	-	-	-	X	X	X	X	-	-	X	X	X
Образование нефтяной эмульсии	-	-	X	X	X	-	-	-	-	-	X	-	-	-	X	X	-	X	X	X
Двухфазное течение флюида	-	-	-	X	X	X	X	-	-	-	X	X	X	X	X	-	-	X	X	X

ТЕРРИГЕННЫХ КОЛЛЕКТОРОВ НА ВЫБОР ОПТИМАЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ГКО

Методика выбора оптимальной технологии ГКО осложняется тем, что терригенные коллекторы, представленные песчаниками, характеризуются довольно резкой изменчивостью минералогического состава породы, типа цемента, степени цементации; фильтрационно-емкостной характеристики пласта и структуры пустотного пространства, наличием пор, каверн и трещин, их извилистостью, проточностью, удельной поверхностью фильтрации и др.

По минералогическому составу песчаники подразделяются на кварцевые, полевошпатовые, слюдяные, а по составу цементирующего вещества на кремнистые, известковые, глинистые, доломитовые.

Указанные минералогические особенности пород-коллекторов обуславливают различную степень растворимости породы, скорость и продолжительность реагирования различных минералов, слагающих породу, с кислотными растворами, а также физико-химические свойства образующихся продуктов реакции.

Все эти факторы в совокупности влияют на выбор оптимальной рецептуры кислотного раствора и технологии кислотной обработки пласта при освоении скважин.

Особенно актуальна проблема широкого применения современных методов ГКО для повышения производительности скважин при разработке месторождений нефти и газа, приуроченных к терригенным коллекторам со сложной литолого-физической характеристикой. Отличительной особенностью коллекторов данного типа, определяющей выбор метода интенсификации притоков нефти и газа при освоении скважин, является довольно высокая удельная поверхность фильтрации породы, достигающая значения [8]:

$$S_{\phi} = 8230 / (k/m)^{1/2}, \quad (3)$$

где S_{ϕ} – удельная поверхность фильтрации породы-коллектора, $\text{см}^2/\text{см}^3$; k – проницаемость породы-коллектора, мд; m – пористость породы-коллектора, %.

Для низкопроницаемых коллекторов, в отличие от терригенного типа, величины составляют $S_{\phi} = 2000-3000,0 \text{ см}^2/\text{см}^3$ и более (рис.).

По минералогическому составу глинистая фаза коллектора представлена как интенсивно набухающими глинистыми минералами типа смектитов, хлорита и гидрослюды, так и менее набухающим каолинитом.

В контакте с технологическими жидкостями на водной основе они могут довольно интенсивно набухать, увеличиваясь в объеме в 1,5–2,0 раза и более, снижая тем самым фильтрационно-емкостную характеристику породы-коллектора. При этом успешность операций определяется оптимальным выбором технологии ГКО, соответствующей литолого-физической и термобарической характеристике пласта.

Особое внимание уделяется химическому составу породы, содержанию в ней карбонатов кальция или магния и соединений железа или алюминия, а также минерализации пластовой связанной воды и водонасыщенности пласта.

Вместе с тем большое влияние на эффективность кислотной обработки оказывают свойства пластовых флюидов: вязкость нефти, наличие в ней асфальтенов, смол и парафинов, совместимость кислотного раствора с пластовыми флюидами, степень растворимости породы в кислотном растворе и изменение при этом ее проницаемости. Дело в том, что проникающий в пласт кислотный раствор, контактируя с нефтью, особенно содержащей асфальтены, смолы, церезин или другие тяжелые углеводороды, приводит к образованию гудроновых соединений. Прилипая к поверхности поровых каналов породы-коллектора, они снижают ее пористость и проницаемость, препятствуя

тем самым реакции кислотного раствора с породой пласта. Кроме того, мелкие капли гудрона могут способствовать образованию нефтяных эмульсий в призабойной зоне пласта.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЗМА КИСЛОТНОЙ ОБРАБОТКИ ТЕРРИГЕННЫХ КОЛЛЕКТОРОВ

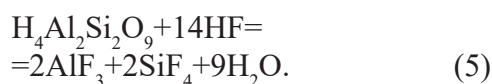
Характерной особенностью декольматации породы-коллектора с помощью кислотного раствора является его проникновение в породу-коллектор призабойной зоны пласта сквозь тончайшие поры и поровые каналы, свободные от кольматанта, т.е. через те поры, поперечные размеры которых меньше, чем размеры частиц твёрдой фазы бурового раствора. При этом происходит развитие целого ряда сложным образом взаимосвязанных физико-химических процессов, сопровождающихся растворением породы-коллектора и его цементного вещества и увеличением в той или иной мере его пористости и проницаемости.

По минералогическому составу цемент породы-коллектора отличается большим разнообразием как карбонатных, так и глинистых минералов, что и предопределяет различную степень и скорость их растворения в кислотных растворах. При этом реакция плавиковой кислоты с силикатными материалами, кварцем или каолинитом протекает следующим образом:

Кварц



Каолинит



Вследствие кристаллохимических особенностей строения каркасных (кварц) и слоистых силикатов (глинистых минералов) реакция кварца с плавиковой кислотой идет медленнее, чем со слоистыми глинистыми минералами.

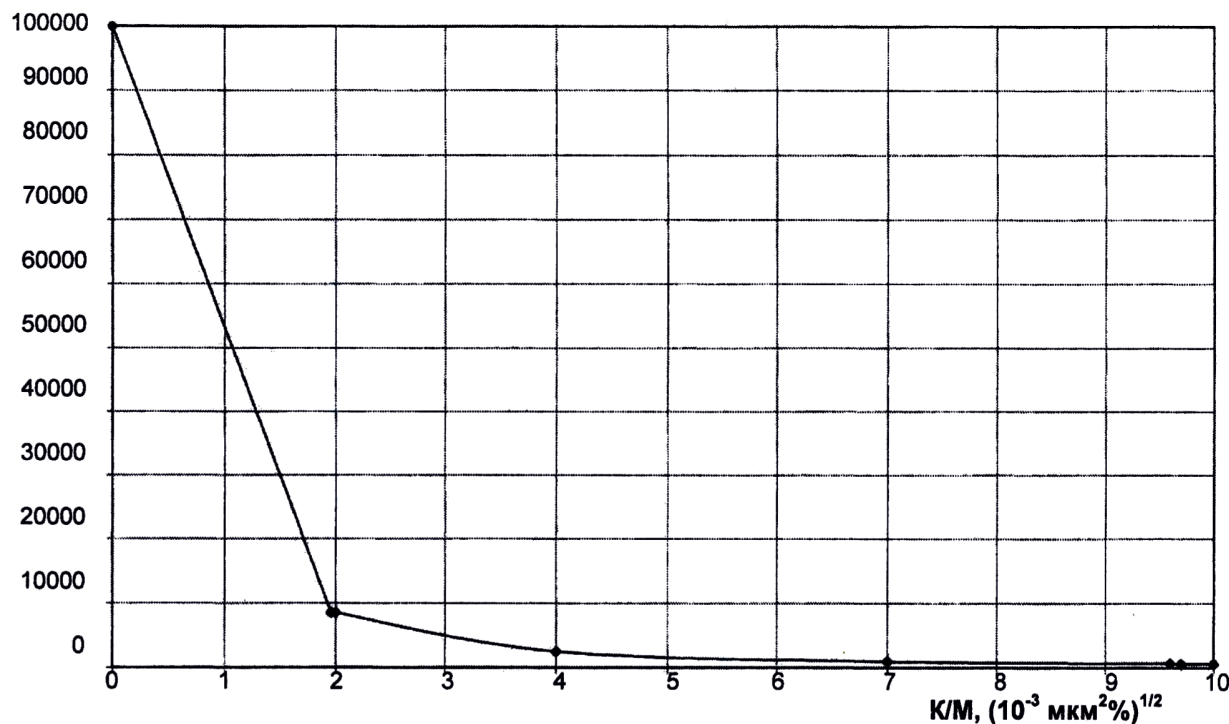
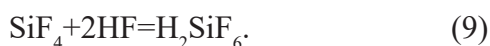


Рис. Зависимость удельной поверхности фильтрации от проницаемости и пористости для терригенных пород

Реакция плавиковой кислоты с алюмосиликатами (каолинитом) протекает достаточно быстро, хотя и значительно медленнее, чем реакция соляной кислоты с карбонатами. Реакция фтористого алюминия с соляной кислотой сопровождается образованием фтористоводородной кислоты и хлористого алюминия [4, 5, 6, 12, 13]:



Образовавшийся в результате этой реакции хлористый алюминий растворяется в воде с выделением большого количества тепла. Выделившийся в результате приведенных реакций газообразный SiF_4 реагирует с водой раствора и фтористоводородной кислотой по схеме [12-13]:



В результате реакции образуется кремнефтористоводородная кислота (H_2SiF_6) и кремниевая кислота (H_2SiO_3).

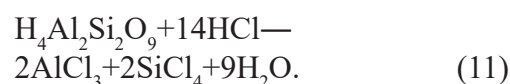
По мере снижения кислотности раствора гидроксид кремния $\text{Si}(\text{OH})_4$ может превратиться из золя в студнеобразный гель, прочно запечатывающий часть порового пространства пласта. Для предупреждения его образования, а также для обеспечения более полного завершения реакции разложения силикатов плавиковая кислота применяется только в смеси с соляной кислотой.

Плавиковая кислота при контактировании с терригенными коллекторами, содержащими карбонатный цемент, немедленно вступает в реакцию с карбонатом кальция или магния. С известняками она реагирует по схеме:



с образованием малорастворимого твердого осадка фторида кальция (CaF_2). Однако он занимает меньший объем, чем растворившаяся порода (карбонат кальция или магния), кроме того фторид кальция в виде очень тонких частиц выносятся из пустотного пространства породы пласта потоком жидкости, приводя при этом к улучшению ее проницаемости [2, 5].

С целью предотвращения выпадения фторида кальция в пласте при глинокислотной обработке терригенных коллекторов, содержащих карбонатную фазу в цементирующем веществе породы, предварительно проводят соляно-кислотную обработку пласта для растворения карбонатов. А вместе с ними происходит и некоторое растворение глинистой фазы породы-коллектора. В частности, реакция каолинита с соляной кислотой происходит по схеме:

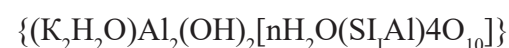


Вследствие гидролиза образовавшихся солей Al и Si они выводятся из раствора в виде гидратизированных гидроокисей [13]:



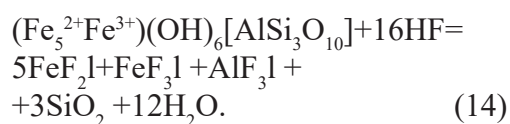
Поскольку этот гидролиз солей обратим, то гидроксид алюминия легко растворяется в не полностью отреагировавшем глинокислотном растворе. Однако при полной его нейтрализации коллоидный раствор $\text{Al}(\text{OH})_3$ коагулирует и превращается в объёмный студенистый осадок, впитывающий и поглощающий взвешенные в отработанном глинокислотном растворе и в пустотном пространстве различные частицы, что сопровождается увеличением его объёма.

Реакция гидрослюды:



с глинокислотным раствором происходит с некоторым различием, но по той же схеме, что и реакция с каолинитом. Различие состоит в том, что при этом образуются гидрофторид калия, гексафторсиликат калия $K_2[SiF_6]$, гексафторалюминат натрия $Na_3[AlF_6]$, которые хорошо растворяются в отреагировавшем растворе. В результате реакции полного растворения гидрослюд в глинокислотном растворе на основе плавиковой кислоты не происходит [13].

Реакция хлорита (шамозита) с плавиковой кислотой протекает следующим образом:



Фториды алюминия AlF_3 и железа FeF_2 и трифторид железа FeF_3 в отреагировавшем растворе нерастворимы и выпадают в осадок [13].

Диоксид кремния SiO_2 в активном глинокислотном растворе может реагировать с плавиковой кислотой HF по схеме:



Однако в полностью отреагировавшем глинокислотном растворе избыточный диоксид кремния выпадает в осадок.

Вместе с тем в определенных условиях может происходить реакция фторида алюминия AlF_3 с тетрафторидом кремния SiF_4 с образованием растворимого гексафторсиликата алюминия:



При полной нейтрализации глинокислотного раствора хлориды двух- и трёхвалентного железа $FeCl_2$ и $FeCl_3$ гидролизуются и выпадают в осадок. Таким образом, в результате полного завершения реакции хлорита, содержащегося в цементирующем веществе породы-коллектора, с глинокис-

лотным раствором из него выпадают в осадок фториды алюминия AlF_3 , железа FeF_2 и диоксида кремния SiO_2 . А вместе с ними в осадок выпадает и гидратированная окись железа $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ и гидроксид алюминия $(Al(OH))_3$, представляющие собой объёмистую студенистую массу, переходящую в гель, которые в определенных условиях при несвоевременном извлечении продуктов реакции из пласта могут снизить эффективность ГКО [1-6, 12, 13].

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОГО РАСТВОРА НА КИНЕТИКУ РАСТВОРЕНИЯ ТЕРРИГЕННЫХ КОЛЛЕКТОРОВ

Глинокислотный раствор, закачиваемый в пласт, существенным образом влияет на скорость, интенсивность и продолжительность растворения карбонатных и силикатных минералов, слагающих породу-коллектор, а следовательно, и на выбор наиболее эффективной технологии ГКО (табл. 2).

В химическом отношении глинистые минералы представляют собой гидратированные алюмосиликаты, довольно интенсивно, но с различной скоростью растворяющиеся в кислотных растворах. Установлено, что наибольшая скорость реакции кислотных растворов отмечается с карбонатами, менее высокая скорость наблюдается при реакции со слоистыми силикатами, низкая – с каркасными силикатами (кварцевыми минералами).

Различие в скорости реагирования глинокислотного раствора с глинистыми и кварцевыми минералами обусловлено кристаллохимическими особенностями строения их кристаллической решётки и химизмом реагирования силикатов с кислотными растворами.

Отличительной особенностью строения кристаллической решётки слоистых глинистых минералов является высокая степень её подвижности и способность к растяжению, которая отсутствует у каркасных минералов. В результате при

кислотном воздействии наблюдается медленное растворение кварцевых минералов, по сравнению со слоистыми глинистыми минералами [4-6, 9, 10,13-15].

Однако и глинистые минералы, вследствие своих кристаллохимических особенностей строения и степени подвижности кристаллической решетки, размеров и форм частиц, неодинаково устойчивы к кислотной агрессии. Подвижность кристаллической решетки у каолиновых, гидрослюдистых и хлоритовых минералов гораздо ниже, чем у монтмориллонитовых глинистых минералов, что обусловлено особенностями строения их кристаллической решетки [1- 7,12-13].

Кристаллическая решетка глинистых минералов состоит в основном из двух структурных единиц – глинозема и гидрата кремнезема [9, 10, 12, 16]. Глинозем, в свою очередь, – из двух плотноупакованных слоев атомов кислорода или гидроксидов, между которыми в октаэдрической координации расположены атомы алюминия, находящиеся на одинаковом расстоянии от соседних шести атомов кислорода или гидроксидов.

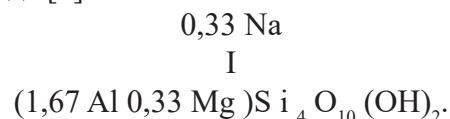
Гидрат кремнезема построен из кремнево-кислородных тетраэдров, расположенных в форме бесконечно повторяющейся гексагональной сетки. В тетраэдре атом кремния удален от четырех атомов кислорода или гидроксидов на одинаковое расстояние.

Отличительной особенностью строения кристаллической решетки монтмориллонита является ее трехслойность. Верхние и нижние слои – силикатные, а средний представлен окисью алюминия, гидроксильными группами, где один трехвалентный атом алюминия замещен двухвалентным атомом магния. Вследствие этого молекула становится электрически неуравновешенной и приобретает избыточный отрицательный заряд. Он компенсируется либо одновалентным катионом натрия, либо одной валентностью катиона кальция, находящейся у внешней поверхности си-

ликатных слоев кристаллической решетки, при этом он остаётся связанным с ней, компенсируя избыточный электрический заряд.

Соответственно, если на внешней поверхности силикатных слоев кристаллической решетки монтмориллонита находится катион натрия или кальция, то и глинистый минерал приобретает либо менее выраженную способность к поглощению жидкости (Са-бентонит), либо более интенсивную поглощающую способность (Na- бентонит).

Таким образом, формула монтмориллонита с характерной для него степенью замещения алюминия магнием и присоединенным атомом натрия может быть представлена в виде [9]:



Трехслойные решетки монтмориллонита связываются в пачки прослоем жидкости (пластовой связанной воды, электролита), количество которой может увеличиваться или уменьшаться в зависимости от ее минерализации. Вследствие этого и толщина трехслойной пачки с прослоем воды не остается постоянной, т.е. кристаллическая решетка монтмориллонита обладает высокой подвижностью и способностью структурно расширяться или сжиматься в зависимости от ионно-солевого состава жидкости. В частности, при замещении пластовой воды в межпакетном пространстве монтмориллонита на пресную воду происходит расширение данного пространства вследствие увеличения на поверхности толщины адсорбционно-гидратационного слоя [1, 5].

Дело в том, что молекулы воды по своим размерам больше ионов Na^+ , и при проникновении в межпакетное пространство монтмориллонитовых глин создают в нем гидратационный слой из молекул воды большей толщины, чем в случае образования гидратационного слоя из ионов натрия, что сопровождается увеличением объема глинистого вещества в породе. И наоборот, в случае замещения молекул воды на ионы

Таблица 2.
Влияние состава кислотного раствора на степень и скорость растворения цементного материала в зависимости от его минералогического состава

Минералогический состав цемента	Растворимость цемента в 10% HCl, %	Растворимость цемента в 15% HCl, %	Продолжительность растворения цемента в 15% HCl+ 1,25% HF при t=80 °C	Примечание
1	2	3	4	5
Кальцит	100,0%	100,0%	15 мин	Скорость растворения карбонатов 1,1-13,8 г/м ² сек, что в 4-16 раз больше, чем скорость растворения глинистых минералов
Хлорит	10-15	21,0	60 мин	При увеличении содержания хлорита в породе от 0,5% до 2,0% требуется повышение концентрации HF от 0,75 % до 3,0 % в глинокислотном растворе для более эффективного растворения
Каолинит	1,5	4,5	3 часа	1. Растворимость каолинита возрастает в три раза по мере увеличения концентрации HCl в 1,5 раза, т.е. с 10,0% до 15,0%. 2. Растворимость каолинита возрастает в 5 раз по мере увеличения концентрации HF с 1,0% до 3,0% и достигает 50,0%. 3. Растворимость каолинита в глино-кислотном растворе состава (15,0 % HCl +3,0% HF) достигает 59,0 %.
Гидрослюда	16	22,0	4 часа	Повышение температуры с 20 °C до 80 °C приводит к увеличению растворимости каолинита до 70-78% в кислотном растворе 15%HCl +10% БФА
Монтмориллонит	8-12	-	-	Растворимость гидрослюда возрастает с 16% до 22%, т.е. почти в 1,4 раза по мере увеличения концентрации HCl в 1,5 раза, т.е. с 10,0 % до 15,0 % Растворимость монтмориллонита возрастает до 46,0 %, в кислотном растворе 15%HCl +5-6% БФА, а при добавлении 2% уксусной кислоты увеличивается ещё на 2-3 %, что превышает его растворимость в 10% HCl в 4 раза

натрия, как это наблюдается при замещении пресной воды пластовой, уменьшается толщина гидратного слоя в межпакетном пространстве монтмориллонита и снижается степень их набухания.

При замещении одновалентных ионов двухвалентными усиливаются связи между отдельными элементарными частицами, что сопровождается уменьшением расстояния и снижением содержания жидкости между ними.

В условиях пласта увеличение в объеме массы глинистого вещества приводит к значительному уменьшению пористости и проницаемости породы. Сходное трехслойное строение кристаллической решетки наблюдается и в гидрослюдистых глинистых минералах [9]. Однако в кристаллической решетке гидрослюды часть атомов кремния (Si) замещена атомами алюминия, а освобождающаяся валентность используется на присоединение атомов калия, что укрепляет связь с соседними пачками и делает кристаллы более прочными и менее способными к поглощению жидкости, по сравнению с подвижной кристаллической решеткой монтмориллонита.

В отличие от этого кристаллическая решетка каолинита состоит из двух слоев. Именно отсутствие одного из двух слоев Si - O (кремний – кислород) у каолинита лишает слоистую пачку симметричности и делает связь ее с соседней пачкой сравнительно прочной, препятствующей проникновению воды, кислот и других жидкостей в межслойное пространство. Однако глинистые частицы каолинита имеют ненасыщенные валентности по краям, которые обуславливают сцепление частиц для достройки кристаллической решетки или простого сцепления частиц.

Каолиновые минералы не имеют обменных катионов и электрического заряда на плоских гранях частиц, как это наблюдается вследствие ионизации у монтмориллонитовых минералов, поэтому они не способны к интенсивной гидратации [18].

Вследствие указанных различий в строении кристаллических решеток глинистых минералов и коэффициент набухания монтмориллонита в пресных водах, составляющий $K=2,4 \text{ см}^3/\text{г}$, в несколько раз выше, чем у гидрослюдистых минералов $K=0,3-0,48 \text{ см}^3/\text{г}$, а также каолиновых глинистых минералов $K=0,1-0,41 \text{ см}^3/\text{г}$ [10].

Как видно, величина поглощения глинами различных типов любых полярных сред (кислот, солей, оснований) возрастает в следующей последовательности: каолинит – гидрослюда – монтмориллонит.

При глинокислотной обработке раствор проникает в межпакетное пространство монтмориллонитовых глинистых минералов в большей мере, чем в хлоритовые и гидрослюдистые.

Отмеченные особенности в строении кристаллических решеток монтмориллонита, хлорита, гидрослюды и каолинита и специфический характер их поглотительной способности обуславливают, соответственно, и более высокую скорость растворения монтмориллонита в среде кислотного раствора, по сравнению с гидрослюдами, каолинитом и другими глинистыми минералами при глинокислотной обработке породы-коллектора.

Дисперсность монтмориллонитовых глин, по сравнению с каолиновыми разностями, является более высокой и положительно влияет на кинетику их растворения. Средний эффективный диаметр частиц монтмориллонитовых глин составляет 20-96 миллимикрон, что в 5-10 раз меньше размеров частиц каолиновых глин, составляющих 100-1000 миллимикрон.

Отличительной особенностью каолиновых частиц является и более низкая величина их удельной поверхности – $10-20 \text{ м}^2/\text{г}$, по сравнению с бентонитовыми, достигающими величины $800-900 \text{ м}^2/\text{г}$ [1, 9, 12]. Это обусловлено характерной продолговатой (игольчатой) формой каолиновых частиц.

В соответствии с увеличением удельной поверхности монтмориллонитовых глинистых частиц отмечается и более высокая удельная поверхность их контактирования с кислотным раствором, обуславливая тем самым, в отличие от каолинита и каркасного кварца, ускорение процесса нейтрализации кислотного раствора.

Таким образом, эффективность и успешность глинокислотной обработки терригенных коллекторов зависит от оптимального выбора в соответствии с геолого-физической характеристикой пласта технологических параметров проведения ГКО, таких как:

- рецептура глинокислотного раствора, закачиваемого в пласт;
- удельный объем кислотного раствора, закачиваемого в пласт;
- скорость и продолжительность его реагирования в пласте;
- интенсивность кислоторастворения глинистой фазы породы-коллектора.

И выбор их должен в максимальной степени соответствовать литолого-физической и термобарической характеристикам пласта, физико-химическим свойствам пластового флюида, водонефтегазонасыщенности призабойной зоны пласта, физико-химическим свойствам кольматанта, проникшего в призабойную зону пласта, и степени негативного влияния его на фильтрационно-емкостную характеристику пласта.

ВЛИЯНИЕ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОРОДЫ-КОЛЛЕКТОРА НА ИНТЕНСИВНОСТЬ ЕЁ РАСТВОРЕНИЯ

Кислотный раствор, закачиваемый в пласт, активно растворяет в разной степени карбонатные и глинистые минералы и в меньшей степени песчаные породы. Наиболее интенсивно растворяются в глинокислотном растворе слоистые силикаты (табл. 2) – каолиниты до 59%, а при повышении температуры до 80°C – 70-78%; мон-

тмориллониты до 46-48,0%; до 21-22% хлориты и гидрослюда.

В отличие от слоистых, растворимость каркасных силикатов, вследствие кристаллохимических особенностей строения их кристаллической решётки, невысока.

В хлорите и монтмориллоните реагирование глинокислотного раствора с глинистыми минералами происходит в несколько раз быстрее, чем с каолинитом, хотя и в меньшей степени.

ВЛИЯНИЕ HCl НА РАСТВОРИМОСТЬ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ

По мере увеличения концентрации HCl от 10 % до 15% растворимость каолинитов возрастает с $C=1,5\%$ до 4,5% т.е. в 3 раза, а хлоритов и гидрослюд с 10-16 % до 21-22 %, в 1,5 раза [13]. Однако в абсолютных величинах растворимость хлоритов и гидрослюд превышает растворимость каолинитов (в среде 15% HCl) почти в 5 раз.

Растворимость каолинита в плавиковой кислоте резко возрастает, по крайней мере в 2-6 раз и более, по сравнению с его растворимостью в 10-15 % соляной кислоте, и составляет:

- в 1% HF $C=10\%$;
- в 3% HF увеличивается до $C=50,0\%$, что превышает его растворимость в 15% HCl более чем в 10 раз.

В кислотном растворе (15 % HCl +3 % HF) растворимость каолинитов возрастает более чем в 13 раз, по сравнению с его растворимостью в 15% HCl.

Глинокислотный раствор состава 15% HCl +10% БФА+2% уксусной кислоты является оптимальным для активного растворения каолинита.

Характерно, что для эффективного растворения хлоритов и гидрослюда по мере увеличения их содержания в породе от 0,5 до 2,0% требуется соответствующее пропорциональное увеличение концентрации HF в кислотном растворе от 0,75% до 3-4%. Для растворения хлоритов достаточно 3%

HF, поскольку он легче и в 4 раза быстрее растворяется в глинокислотном растворе, чем гидрослюда.

Примечательно, что гидрослюдистый плёночный цемент растворяется в глинокислотном растворе на 30 % лучше, чем хлоритовый цемент. Поэтому при высоком содержании гидрослюда и хлорита (свыше 3%) целесообразно для достижения высокой эффективности ГКО применять глинокислотный раствор (15% HCl + 3-5% HF).

По мере растворения карбонатов в 10 % HCl, а каолинитового и хлоритового цемента в 15% HCl+2% HF наблюдается пропорциональное увеличение проницаемости, соответственно, на 0,06 мкм², 0,05 мкм² и 0,03 мкм². При дальнейшем растворении цемента в породе до 60 % проницаемость её увеличивается на 0,15мкм², 0,07 мкм² и 0,05 мкм² при средней начальной проницаемости $k=0,340$ мкм², что составляет в процентном отношении, соответственно, 44,1%, 20,6% и 14,7% .

ВЛИЯНИЕ ХАРАКТЕРА НАСЫЩЕНИЯ ПОРОДЫ-КОЛЛЕКТОРА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ГКО

В течение длительного геологического времени на поверхности поровых каналов образуется прочная адсорбционная плёнка из асфальто-смолистых веществ, препятствующая контакту кислотного раствора с породой пласта. Исследованиями на керновом материале [13] показано, что при увеличении содержания асфальтенов в нефти до 0,3-0,5% эффективность глинокислотных обработок снижается в 1,5-1,7 раза вследствие снижения степени растворения глинистого и карбонатного цемента породы. В этих условиях и особенно при увеличении содержания асфальтенов в нефти до 0,6-1,5 % для повышения эффективности глинокислотных обработок целесообразно применение кислотных растворов с повышенной концентрацией HCl в пределах 10-15 % и HF в пределах 2,5-4,5%.

Однако по мере снижения содержания асфальтенов в нефти от 1,0-1,5% до нуля и увеличения концентрации соляной кислоты с 10% до 15 % и HF с 0,75 % до 1,25% в глинокислотном растворе эффективность глинокислотных обработок резко возрастает (в 1,6-2,7 раза). Очевидно, для повышения эффективности ГКО в этих условиях целесообразно очистить ПЗП от асфальтено-смолистых и парафиновых компонентов нефти путём закачки в неё растворителей.

ВЛИЯНИЕ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ РЕАГИРОВАНИЯ КИСЛОТНОГО РАСТВОРА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ГКО

Исследованиями [5-6, 13] показано, что с увеличением содержания асфальтенов в нефти в от 0,25% до 2,0% продолжительность реагирования возрастает почти в 4 раза – от часа до 4 часов для полного завершения процесса реагирования кислотного раствора состава (10% HCl +1,0% HF) с породой пласта.

При повышении концентрации соляной кислоты в растворе до 15,0% и увеличении содержания плавиковой кислоты HF до 3,0% скорость реагирования кислотного раствора в тех же условиях заметно возрастает, продолжительность реагирования снижается до 3 часов, т.е. в 1,33 раза, по сравнению с менее активным кислотным раствором. А это означает, что эффективность глинокислотной обработки при увеличении содержания асфальтенов в нефти до 2,0% находится в прямой зависимости от активности кислотного раствора и продолжительности его реагирования с породой-коллектором.

Вместе с тем установлено, что продолжительность реагирования слабоактивного и активного глинокислотного раствора с породой-коллектором до полного завершения процесса прямо пропорционально возрастает в 4-6 раз, по мере увеличения содержания асфальтенов в нефти до 2,0%. При

дальнейшем росте содержания асфальтенов в нефти до 3,0 % продолжительность реагирования глинокислотного раствора с породой пласта стабилизируется в пределах 3 - 4 часов, соответственно, для высокоактивного и слабоактивного кислотного раствора.

Эффективность глинокислотных обработок скважин зависит не только от содержания асфальтенов в нефти, являющихся природными гидрофобизаторами, но и от проницаемости пласта, поперечных размеров поровых каналов, краевых углов смачивания и величины капиллярных давлений, которые интенсивно возрастают по мере снижения проницаемости породы и препятствуют доступу кислотного раствора к поверхности породы.

Особо следует отметить специфические свойства пристенных слоев нефти, которые характеризуются большой вязкостью и упругими свойствами, в отличие от свойств нефти в свободном объёме (в крупных порах), где она менее вязкая, более подвижная и легко оттесняется кислотным раствором.

Эффективность глинокислотной обработки резко снижается, по крайней мере в 4-9 раз, по мере увеличения содержания асфальтенов в нефти от 0,3% до 1,0 % и при снижении проницаемости породы до 0,01-0,1 мкм² [13]. Дело в том, что при низком содержании асфальтенов в нефти до 0,3% обеспечивается более полный доступ кислотного раствора к поверхности породы и наблюдается довольно высокая эффективность ГКО – почти до 450 %.

Однако при более высоком содержании асфальтенов в нефти вследствие увеличения толщины и прочности адсорбционной плёнки из асфальтенов доступ кислотного раствора к поверхности породы затруднён, особенно в низкопроницаемых коллекторах, и эффективность ГКО не превышает 50%. Характерно, что по мере увеличения проницаемости породы ($k > 0,1-0,3$ мкм²) негативное влияние увеличения содержания асфальтенов в нефти в пределах 0,3-1,0% на

эффективность ГКО снижается только на 30-40%.

Блокирующее действие асфальтенов на доступ кислотного раствора к поверхности породы подтверждается результатами определения остаточной кислотности отреагировавшего кислотного раствора при ГКО. Она находилась в прямой зависимости от содержания асфальтенов в нефти и оказалась в 1,5-4,0 раза больше на Западно-Сургутском месторождении, где содержание асфальтенов в нефти было выше (в пределах 0,6-3,0 %), чем на Трёхозёрном месторождении, где их содержание находилось в пределах 0,4-0,8 %.

Анализ эффективности ГКО в нагнетательных и эксплуатационных скважинах также показал, что вследствие более низкого содержания асфальтенов в ПЗП нагнетательных скважин, из-за смыва адсорбционной плёнки из асфальтенов со скелета песчаника, эффективность ГКО в них выше на 20-120 %, по сравнению с эксплуатационными скважинами. Очевидно, для повышения эффективности ГКО эксплуатационных скважин целесообразно перед его проведением очистить ПЗП от АСПО путём закачки в неё соответствующих растворителей для обеспечения эффективного доступа кислотного раствора к поверхности породы-коллектора, что особенно важно при низкой фильтрационно-емкостной характеристике.

ВЛИЯНИЕ ЛИТОЛОГИИ ПЛАСТА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ГЛИНОКИСЛОТНОЙ ОБРАБОТКИ

Продуктивные пласты (объекты кислотной обработки) различаются не только глубиной залегания объекта и разнообразными термобарическими условиями, но и характеризуются различными фильтрационно-емкостными параметрами и литологическими особенностями. При этом влияние термобарических условий пласта на скорость реакции песчаников с HF проявляется следующим образом [2, 5]. При пластовой температуре 26,7 °С продолжительность

реагирования плавиковой кислоты с глиной составляет 2 часа, однако при более высоких температурах она сокращается в 4 раза, т.е. до 30 мин.

Установлено, что скорость реакции плавиковой кислоты с двуокисью кремния возрастает приблизительно в 2 раза при увеличении температур от $t=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $t=50\text{ }^{\circ}\text{C}$ и ещё в 2 раза при дальнейшем росте от $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $80\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Скорость реакции HF с терригенными коллекторами и продолжительность её истощения прямо пропорционально зависят от концентрации HF в глинокислотном растворе и соотношения между удельной поверхностью фильтрации породы-коллектора и объёмом кислотного раствора.

Как показано в работе [5], концентрация HF снижается в 2 раза по истечении 80 мин её реагирования с кернавым материалом из месторождения Кливы. Концентрация 8% раствора HF через каждые 90 мин её реагирования с песчаником Береа, содержащим 85,3 % кварца, 5,0 % полевого шпата, 4,0 % доломита и 5,7 % глины, снижалась в 2 раза и, таким образом, через 270 мин её реагирования с породой снизилась до 1,0% [6].

Характерно, что по мере увеличения пластового давления скорость реакции плавиковой кислоты с двуокисью кремния также возрастает приблизительно на 20% за счет сохранения в растворе газообразного SiF_4 [5]. Это означает, что при кислотной обработке глубокозалегающих терригенных коллекторов скорость реагирования кислотного раствора с ними будет в несколько раз выше, чем в пластах, залегающих на небольшой глубине. Поэтому при кислотной обработке глубокозалегающих терригенных коллекторов применение кислотных растворов с большим содержанием плавиковой кислоты до 6,0 % и более может привести к образованию в течение непродолжительного времени реагирования кислотного раствора с породой пласта излишне большого количества продуктов реакции, которые вызовут вторичный процесс коагуляции

ПЗП при полной его нейтрализации. В этих условиях ограничение концентрации плавиковой кислоты в глинокислотном растворе до 2,5-3,0 % позволит избежать этого негативного явления и предотвратить снижение проницаемости пласта.

И наоборот, при кислотной обработке терригенных коллекторов, залегающих на небольшой глубине и характеризующихся низкими пластовыми давлениями и температурами, целесообразно повысить содержание плавиковой кислоты в растворе до 4,0-5,0%, чтобы обеспечить высокую эффективность работ.

Специфика растворимости цемента в породе-коллекторе и степень увеличения его проницаемости определяется характером его распределения в породе. При плёночном типе цемента глинокислотный раствор фильтруется в породе-коллекторе по густой сети высокопроточных поровых каналов равномерно, приводя почти к полному растворению цемента всех фракций.

При поровом типе цемента кислотный раствор фильтруется только по порам, которые соединяются между собой более редкой сетью фильтрационных каналов, к тому же менее проточных, чем при плёночном типе цемента, и, растворяя в них цемент, приводит к увеличению их проницаемости, однако в меньшей степени, чем при плёночном типе цемента.

Своеобразно проявляется влияние увеличения температуры на интенсивность растворимости глинистой фазы породы-коллектора. При повышении температуры с $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ возрастает растворимость каолинита в глинокислотном растворе (15% HCl+10% БФА) до 70-78% .

Характерно, что в глинокислотном растворе, содержащем 1,5 % HF вместо равноценного по своей химической активности 6% БФА, растворимость каолинита при низкой температуре ($t=20\text{ }^{\circ}\text{C}$) оказывается выше, чем при более высоких температурах (до $80\text{ }^{\circ}\text{C}$). В глинокислотном растворе весь фтор, содержащийся в БФА, в результате

взаимодействия с соляной кислотой переходит в активную плавиковую кислоту, концентрация которой в растворе определяется соотношением: 1,0% БФА (бифторид аммония- NH_4F HF) равен 0,25 % HF.

В отличие от каолинита, растворимость гидрослюда, монтмориллонита и хлорита с повышением температуры возрастает незначительно.

Учитывая относительно высокую скорость растворения глинистого цемента, особенно глинисто-карбонатного цемента, содержание HF в глинокислотном растворе очень быстро убывает, и через сравнительно короткое время частицы глины или остатки глинистого раствора перестают растворяться. Количество растворенного глинистого вещества породы-коллектора прямо пропорционально содержанию HF в глинокислотном растворе: в 1 м³ 2,0% HF может раствориться до 36 кг глинистых материалов [2].

Соляная кислота активно реагирует не только с карбонатами, но и с силикатами, как с породообразующими минералами каркасного строения, так и со слоистыми силикатами. Степень растворимости каркасных силикатов в 15 % соляной кислоте при этом достигает $C=18-19$ %, а глинистых минералов, соответственно, $C=11-12\%$ и более в зависимости от минералогического состава глинистой фазы породы-коллектора и кольматанта [3, 4].

Выбор рецептуры кислотного раствора для полного растворения таких наиболее распространенных глинистых минералов, как каолинит, гидрослюда и хлориты, отличающихся кристаллохимическими особенностями своего строения, должен соответствовать их содержанию в составе глинистой фазы породы.

Исследованиями [4, 13] показано, что необходимая концентрация (HF) для полного растворения каолинита в глинокислотном растворе непрерывно возрастает почти до 10 %, пропорционально увеличению содержания каолинита в цементе породы до

70 %. В отличие от этого, весьма своеобразно изменяется требуемая концентрация HF в кислотном растворе для эффективного растворения гидрослюда. Её концентрация растёт по мере увеличения содержания гидрослюда в цементе породы до 2,0%, достигая максимальной величины (1,0% HF), но при дальнейшем увеличении содержания (до 4%) концентрация HF снижается до 0,75%.

Характер зависимости потребной концентрации HF для эффективного растворения хлорита в глинокислотном растворе хотя и напоминает качественно картину влияния содержания гидрослюда в породе на выбор необходимой концентрации HF, однако существенно отличается. Требуемая концентрация HF для эффективного растворения хлоритов в 1,33 раза меньше, чем для растворения гидрослюда в одном и том же диапазоне изменения содержания хлорита и гидрослюда в породе-коллекторе, т.е. от 0 до 4%. Она постепенно возрастает по мере увеличения содержания хлорита до $C=2,0\%$ и достигает своего максимума 0,75% HF.

При дальнейшем увеличении содержания хлорита в породе от 2,0% до 4% требуемая концентрация HF в кислотном растворе для эффективного его растворения снижается до 0,5 % HF, что в 1,5 раза ниже, чем требуется для эффективного растворения гидрослюда. Такие ограничения необходимы для предотвращения интенсивного образования и выпадения большого количества нерастворимых осадков (гидроокислов алюминия, кремния и др.), учитывая высокую скорость реагирования хлоритов с кислотными растворами, в отличие от каолинитов. К тому же это связано с большими проблемами эффективного удаления их из ПЗП в течение короткого промежутка времени, что крайне затруднительно, особенно при проведении объёмных кислотных обработок.

В работе [3] показано (табл. 3), что растворимость песка и особенно глины в смеси соляной и плавиковой кислот возрастает

в 1,5 – 6,5 раз по мере увеличения содержания плавиковой кислоты с 0,8 % до 10,0 % в глинокислотном растворе.

Промысловый опыт проведения глино-кислотных обработок скважин подтверждает результаты лабораторных исследований по влиянию концентрации HF на эффективность растворения силикатов. Так, увеличение концентрации HF в глинокислотном растворе от 1,0 % до 3,0 %, т.е. в 3 раза, привело к повышению успешности операций по ГКО с 28,5-36,2% до 43,5-58,1% – более чем в 1,5 раза. В случаях когда призабойная зона пласта была сильно закольматирована глинистым буровым раствором, для повышения эффективности ГКО концентрацию плавиковой кислоты в растворе увеличивали до 6-8 % [3].

Увеличение степени растворимости породы по мере увеличения концентрации плавиковой кислоты в глинокислотном растворе, очевидно, способствует повышению проницаемости породы-коллектора. При глинокислотной обработке известковистых песчаников плавиковая кислота, вследствие её более высокой скорости реагирования с карбонатами, по сравнению с силикатами, в основном расходуется на растворение карбонатов, присутствующих в породе в виде цементирующего вещества, и лишь малая часть её участвует в растворении глинистых минералов и кварца. Поэтому применение глинокислотных растворов при обработке песчаников с низким содержанием карбонатов (менее 3,0-4,0%) обеспечивает достаточно высокую эффективность работ

по ГКО. Поскольку большая часть плавиковой кислоты, оставшейся после реагирования с карбонатами, будет участвовать наряду с соляной кислотой в растворении глинистого цемента и кварца, то тем самым она предотвратит образование застудневающего геля кремниевой кислоты.

При высоком содержании карбонатов в терригенных коллекторах растворимость их в плавиковой кислоте не только не увеличивается, а, наоборот, уменьшается, вследствие образования большого количества малорастворимых фторидов кальция и магния. С повышением содержания плавиковой кислоты в глинокислотном растворе растворимость указанных солей еще больше снижается, что обусловлено действием одноименного иона фтора, препятствующего дальнейшему продолжению реакции HF с карбонатами.

При высоком содержании двуокиси кремния в песчаниках до 50-85 % в процессе реагирования с HF образуется большое количество газообразного SiF_4 , который при дальнейшей реакции с HF порождает кремнефтористоводородную кислоту H_2SiF_6 , кремниевую кислоту H_2SiO_3 и гидроокись кремния $\text{Si}(\text{OH})_2$.

Кремнефтористоводородная кислота взаимодействует с катионами K^+ , Na^+ , содержащимися в глинистой фазе коллектора и в глинистых частицах бурового раствора, проникшего в ПЗП при бурении скважин, а также с катионами Ca^{++} , находящимися в связанной (остаточной) воде, и образуют нерастворимые соединения со студенистой

Таблица 3.
Растворимость песка и глины в глинокислотном растворе

Содержание кислоты в смеси, %		Растворимость, %	
соляная кислота	плавиковая кислота	песка	глины
15	-	18,28	11,2
14,7	0,8	21,83	22,83
13,2	4,8	23,56	52,07
11,25	10,0	26,26	70,10

структурой, закупоривающие поровое пространство породы-коллектора [5-6].

По мере снижения кислотности раствора кремниевая кислота и гидроокись кремния могут превратиться из золя в студнеобразный гель, прочно запечатывающий поровое пространство пласта, наряду с такими продуктами реакции, как гидроокиси железа и алюминия [4-6,12-13]. Этот нежелательный процесс ещё более усиливается по мере увеличения содержания плавиковой кислоты в кислотном растворе более 5 % и соляной кислоты свыше 10 %. Поэтому для предотвращения таких нежелательных явлений осадкообразования в поровом пространстве породы-коллектора в кислотный раствор добавляют уксусную кислоту, которая служит замедлителем реакции, позволяющим сохранить кислую среду в течение более длительного времени. Последнее особенно важно, поскольку процесс извлечения продуктов реакции из пласта может быть достаточно продолжительным, когда осуществляется объёмная глинокислотная обработка пласта. Свойство уксусной кислоты поглощать воду из гидратированных и набухших глин предопределяет их сжатие, позволяет использовать её в смеси с дизтопливом для восстановления проницаемости ПЗП и улучшения гидродинамической связи пласта со скважиной.

При глинокислотной обработке терригенных коллекторов с высоким содержанием карбонатов (более 3,0 – 4,0 %) для предотвращения излишнего расходования плавиковой кислоты на растворение карбонатов целесообразно предварительно закачать в призабойную зону пласта соляную кислоту, которая обеспечит растворение и удаление солей кальция и магния из зоны последующей глинокислотной обработки пласта. И на втором этапе кислотной обработки закачать в пласт смесь соляной и плавиковой кислот для интенсивного растворения глинистого цемента и кварца.

Вместе с тем концентрация соляной кислоты в глинокислотном растворе выбирает-

ся в оптимальных пределах (10,0 -15,0%), поскольку при более высоких значениях возникает нежелательный процесс гелеобразования.

Учитывая, что соляная кислота реагирует не только с карбонатами, но и в определенной степени с окисью кремния и глинистой фазой коллектора, то при ее полной нейтрализации возможно образование в пласте гидроокиси кремния, которая может привести к резкому снижению проницаемости. Поэтому продолжительность реагирования глинокислотного раствора с породой пласта ограничивается в достаточно узких пределах (от 6-7 до 9-10 часов), и несколько более в зависимости от рецептуры кислотного раствора, объема закачанного кислотного раствора в пласт, литолого-физической и термобарической характеристики пласта, минералогического состава глинистого цемента, водонасыщенности пласта и др. И без своевременного удаления продуктов реакции из пласта этот способ может даже ухудшить проницаемость нефтяных и газовых пластов.

ВЛИЯНИЕ НАБУХАНИЯ ГЛИНИСТОЙ ФАЗЫ ПОРОДЫ- КОЛЛЕКТОРА И ЕГО ВОДОНАСЫЩЕННОСТИ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ГКО

Выбор композиции кислотного раствора для обеспечения высокой эффективности ГКО, также как и продолжительность реагирования кислотного раствора в пласте, определяется той же совокупностью геолого-физических факторов, включая влияние водонасыщенности породы-коллектора и набухание его глинистой фазы. Исследованиями [12,13] установлено, что наибольшее снижение проницаемости породы-коллектора до 25-30% и более при набухании его глинистой фазы, максимальная эффективность от ГКО наблюдается в низкопроницаемых коллекторах от 0,005-0,01 мкм² до 0,08- 0,01 мкм².

Характерно, что эффективность ГКО породы-коллектора с разбухшим цементом на 10-15 % выше эффективности ГКО на высушенных образцах кернх из-за улучшения условий доступа кислотного раствора к поверхности гидратированных глинистых частиц. При этом образовавшиеся продукты реакции, соли и гель, растворяются в воде, содержащейся в пустотном пространстве породы в призабойной зоне пласта. Это способствует более эффективному удалению их из пласта, особенно при высокой водонасыщенности, по сравнению с эффективностью их извлечения в условиях низкой водонасыщенности или полного отсутствия воды в поровом пространстве породы-коллектора.

Однако при высокой водонасыщенности пласта и в ПЗП эффективность ГКО в значительной мере снижается, особенно резко при высоком содержании глинистого цемента свыше 12%, поэтому при ГКО пласта используются более концентрированные кислотные растворы для обработки ПЗП [12,13]. Дело в том, что по мере увеличения содержания глинистого цемента в породе повышается и водонасыщенность породы-коллектора, которая приводит к разбавлению кислотного раствора при закачке его в пласт и снижению его химической активности и растворяющей способности. К тому же глинистые фракции характеризуются различной степенью устойчивости к кислотной агрессии, и для их растворения, в зависимости от кристаллохимических особенностей строения, требуются кислотные растворы соответствующей концентрации и композиции.

Наименее устойчивы к кислотной агрессии смектиты и иллит-смектитовые смешанослойные глинистые образования. Минералы группы каолинита, вследствие своих кристаллохимических особенностей строения, наиболее устойчивы к глинокислотной агрессии, а для их эффективного растворения требуется более продолжительное вре-

мя реагирования и высокоактивные кислотные растворы. В отличие от этого по мере увеличения содержания карбонатного цемента в породе свыше 20 % эффективность ГКО резко возрастает.

Концентрация HF в кислотном растворе при обработке песчаников с низкой глинистостью выбирается не ниже 3 %, а для песчаников с высокой глинистостью в более высоких пределах – до 5,0 % и содержанием HCl до 10,0 %. И если глинистая фаза породы-коллектора находится в обезвоженном состоянии, то действие соляной и плавиковой кислот или их смеси, наряду с растворением карбонатных и кремнеземистых включений, вызывает некоторый рост объема частиц глины за счет их набухания [2].

Набухание глин различных типов в любых полярных средах возрастает в следующей последовательности: каолинит < гидрослюда < бентонит, а для каждого типа глин в зависимости от состава их ионно-обменного комплекса набухание возрастает в следующей последовательности: Ca < Fe < Al < H < Na < Li, т.е. в наименьшей степени набухают глины, имеющие в своем составе ионно-обменный комплекс типа кальция, и в наибольшей степени – типа Na и Li. Следовательно, и снижение проницаемости породы-коллектора вследствие набухания его глинистой фазы будет закономерно возрастать в соответствии с минералогическим составом глинистого вещества в породе и его содержанием.

В работе [10] показано, что при определенных соотношениях пористости, глинистости и проницаемости набухание глинистой фазы коллектора вследствие проникновения в ПЗП фильтрата пресного бурового раствора приводит к образованию в ней прочной блокады, которую не всегда можно преодолеть в процессе проведения ГКО. Как видно из таблицы 4, ГКО будет успешной при соотношении $P_1 : m < 1$ и проницаемости породы-коллектора $k > 0,05 - 0,1$ мкм².

Исходя из того, что пористость породы-коллектора m и её глинистость $C_{гн.}$ и Pl взаимосвязаны соотношением [14]:

$$Pl = C_{гн.} / (1 - m). \quad (17)$$

где Pl – весовое содержание глинистых частиц по данным гранулометрического анализа в процентах от веса нерастворимой фазы, получим условие его выполнения в виде $[C_{гн.} / (1 - m)] : m < 1$, в частности, при заданной величине пористости $m = 15\%$ только при величине глинистости породы-коллектора $C_{гн.}$ менее $12,75\%$.

Глинокислотная обработка глинистых коллекторов при той же пористости и более высокой их глинистости, как следует из табл. 4 и рассмотренного примера, может оказаться весьма проблематичной. Таким образом, чем сильнее набухает глина в воде, тем больше будет прирост ее объема в любой полярной жидкости (кислотах, основаниях, солях) и тем в большей степени будет снижаться проницаемость породы-коллектора вследствие набухания его глинистой

фазы. А это означает, что кислотная обработка может быть наиболее эффективной при наличии в коллекторах небольшого содержания обезвоженных глин, т.е. когда степень набухания глины будет ниже степени растворения карбонатных и силикатных соединений [1-6, 10, 12]. Допустимое количество глинистой фазы в породе-коллекторе может быть относительно большим для кальциевых каолинистых глин и наименьшим для натриевых бентонитовых глин.

При определении концентрации кислоты необходимо учитывать также и влияние её на набухание глин. При всех концентрациях соляной кислоты снижается набухание гидратированной глинистой фазы породы-коллектора вследствие уменьшения толщины гидратного слоя, торможения ионообменного процесса и растворения карбонатных и других включений [2]. Кроме того, соляная кислота растворяет продукты реакции между HF и глинистыми минералами, предотвращая выпадение их в осадок. В смеси соляной и плавиковой кислот набухание глины значительно меньше, чем

Таблица 4.
Влияние литолого-физической характеристики породы-коллектора на прочность блокады в ПЗП при набухании глинистой фазы коллектора

№ п/п	Проницаемость породы-коллектора k , мкм ²	Отношение количества глинистого вещества породы-коллектора Pl к пористости породы m ($Pl : m$)	Способность глинистых коллекторов блокироваться фильтратом промывочной жидкости	Категория коллектора
1	Более 1,0	$Pl : m = 0$	Блокада, как правило, не образуется	1 класс
2	1,0 - 0,5	$Pl : m \ll 1$	Блокада, как правило, не образуется	2 класс
3	0,5 – 0,1	$Pl : m < 1$	Блокада образуется, легко ликвидируется	3 класс
4	0,1 – 0,05	$Pl : m = 1$	Блокада образуется, ликвидируется с трудом	4 класс
5	0,05-9,001	$Pl : m > 1$	Блокада образуется, в определенных случаях не преодолевается	5 класс
6	0,01–0,001	$Pl : m \gg 1$	Блокируется, блокада преодолевается в редких случаях	6 класс

в плавиковой кислоте различной концентрации.

Характерно, что процесс набухания глины в глинокислотном растворе заканчивается через 3-4 часа.

В процессе реакции глинокислотного раствора с глинистыми минералами разрушается их кристаллическая решетка, и вместе с кремнекислотой в раствор переходят окислы алюминия Al_2O_3 и окислы железа с образованием комплексного иона FeF_6 [2]. Поэтому при длительном контакте с породой пласта возможна ее полная нейтрализация, приводящая к образованию в пласте гидроокиси кремния, что может вызвать снижение проницаемости породы. В связи с этим продолжительность реагирования глинокислотного раствора с породой-коллектором при проведении ГКО ограничивается до безопасных пределов, которые устанавливаются на основании лабораторных исследований на керновом материале.

При взаимодействии соляной кислоты с глинистой фазой породы-коллектора помимо растворения окислов щелочных и щелочноземельных металлов происходит нежелательный процесс гелеобразования, усиливающийся с ростом содержания НСІ в рабочем растворе. Особое внимание при этом придается химическому составу породы-коллектора, содержанию в ней карбонатов кальция или магния и соединений железа или алюминия.

Важное значение при выборе наиболее эффективной технологии ГКО имеют термобарические условия пласта (пластовое давление и пластовая температура), которые определяют скорость реагирования кислотных растворов с породой пласта и интенсивность процессов разложения и преобразования минералов, слагающих породу-коллектор.

Растворимость двуокиси кремния в глинокислотном растворе возрастает в 1,5 раза, глины в 6,0 раз и более по мере увеличения концентрации плавиковой кислоты от 0 до

12,0 % в 15,0 % растворе соляной кислоты [2, 3]. При увеличении содержания плавиковой кислоты в кислотном растворе возрастает и продолжительность ее реагирования с породой-коллектором, при концентрации её в пределах 8,0% полное истощение наступает через 4,5 - 9 часов, а концентрация HF при этом снижается до 1,0-0,5 % и менее [5].

Вопросу оптимизации технологии глинокислотных обработок при освоении скважин посвящено большое количество работ [1-6,10,12-13 и др]. Тем не менее вследствие многообразия геолого-физических условий обрабатываемых продуктивных объектов и сложности развивающихся физико-химических процессов в призабойной зоне пласта при взаимодействии глинокислотного раствора с породой коллектором пока еще отсутствует общность взглядов на выбор оптимальной технологии проведения ГКО в добывающих и нагнетательных скважинах.

Большинство исследователей [1, 6] склоняются к тому, что продолжительность реагирования глинокислотного раствора с терригенными коллекторами должна быть ограничена ориентировочно в пределах 8-12 часов, не конкретизируя при этом какую-либо функциональную зависимость её от литолого-физической и термобарической характеристики пласта и физико-химических свойств насыщающих его пластовых флюидов. Другие исследователи [5] считают, что продолжительность реагирования глинокислотного раствора с терригенными коллекторами целесообразно ограничить в пределах 4,5 часов, особенно при высоких пластовых температурах.

Существует мнение [2, 3], что объемы закачанного в пласт глинокислотного раствора и продолжительность его реагирования в пласте должны определяться технико-технологическими возможностями своевременного извлечения продуктов реакции из пласта. Более расплывчатые заключения о продолжительности реагирования глино-

кислотного раствора с силикатами в пределах 1-6 часов отмечены в работе зарубежных исследователей [5].

Поскольку процесс извлечения продуктов реакции из пласта при освоении скважин осуществляется в замедленном темпе, как методом замены скважинной жидкости на более легкую (нефть, конденсат или др.), или методом свабирования, или с помощью глубиннонасосной установки, то и продолжительность реагирования кислотного раствора в пласте становится неконтролируемой и может превышать 12-14 часов и более (до 36-60 часов), особенно в глубоких скважинах и при проведении объемных глинокислотных обработок пласта [2, 3]. Однако, несмотря на это, опыт проведения ГКО свидетельствует о том, что и при более продолжительном времени реагирования

глинокислотного раствора с породой пласта эффективность работ по освоению скважин является достаточно высокой.

Вполне очевидно, что упомянутые выше довольно неоднозначные рекомендации относительно выбора оптимальной продолжительности реагирования глинокислотного раствора в пласте при проведении ГКО основываются на отдельных разрозненных данных, отрывочной, зачастую противоречивой информации. Все эти заключения и выводы, несомненно, представляют определенный интерес и являются важными, однако не учитывают всего многообразия литотипов породы-коллектора, термобарических условий пласта, кристаллохимических особенностей строения породообразующих минералов и их поведения в среде глинокислотного раствора.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Абдулин Ф.С. Повышение производительности скважин.– М.: Недра, 1975.– 264 с.
2. Амиян В.А., Уголев В.С. Физико-химические методы повышения производительности скважин. – М.: Недра, 1979.– 280 с.
3. Зайцев Ю.В., Кроль В.С. Кислотная обработка песчаных коллекторов . – М.: Недра, 1972 .– 176 с.
4. Коробов А.Д., Калинин В.Ф., Басков Б.Н. Вторичные изменения терригенных коллекторов в процессе эксплуатации нефтяных и газовых месторождений (на примере Западной Сибири). – Самара: изд-во Самарского государственного университета, 2002. – 172 с.
5. Кристиан М., Сокол С., Константиnescу А. Увеличение продуктивности и приемистости скважин.– М.: Недра, 1985.– 184 с.
6. Минеев Б.П., Сидоров Н.А. Практическое руководство по испытанию скважин. – М.: Недра, 1981.– 280 с.
7. Лапинская Т.А., Прошляков Б.К. Основы петрографии. Изд. 2-е, перераб. и доп. – М.: Недра, 1981. – 232 с.
8. Тульбович Б.И. Методы изучения пород-коллекторов нефти и газа.– М.: Недра, 1979. – 199 с.
9. Роджерс В. Ф. Состав и свойства промысловых жидкостей. – М.: Недра, 1967. – 599 с.
10. Панов Б.Д., Бакулин В.Г. Совершенствование технологии вскрытия и опробования продуктивных пластов в скважинах. – М.: Недра, 1973. – 232 с.
11. Полихат З.С., Малахов В.Н., Томашевский В.И.// Нефтяная и газовая промышленность. – 1983.– №1.
12. Калинин В.Ф. Литолого-физические критерии выбора оптимальной технологии повышения продуктивности скважин физико - химическими методами. – М.: ЗАО «РЕНФОРС», 2013 .– 240 с.
13. Сидоровский В.А. Вскрытие пластов и повышение продуктивности скважин. – М.: Недра, 1978 .– 256 с.
14. Добрынин В.М. Деформации и изменения физических свойств коллекторов нефти и газа. – М.: Недра, 1970 – 239 с.
15. Щелкачев В.И., Лапук Б.Б. Подземная гидравлика.– Москва-Ленинград: Гостоптехиздат, 1949. – 523 с.