



УДК 622.276.63:661.185:541.18:536.8

Статья / Article

© ПНИПУ / PNRPU, 2023

Перспективные направления совершенствования кислотных составов и методов воздействия на призабойную зону пласта

В.Н. Глущенко¹, Г.П. Хижняк², А.А. Мелехин³¹Независимый автор (Россия, 308001, г. Белгород, Народный бульвар, 36А, кв. 11)²Пермский национальный исследовательский политехнический университет (Россия, 614990, г. Пермь, Комсомольский проспект, д. 29)

Perspective Directions for Improving Acid Compositions and Methods of Influence on the Bottomhole Formation Zone

Viktor N. Glushchenko¹, Grigoriy P. Khizhnyak², Aleksandr A. Melekhin²¹Independent author (36A Narodny Boul., Belgorod, 308001, Russian Federation)²Perm National Research Polytechnic University (29 Komsomolskiy av., Perm, 614990, Russian Federation)

Получена / Received: 03.04.2023. Принята / Accepted: 28.08.2023. Опубликовано / Published: 25.03.2024

Ключевые слова:

призабойная зона пласта, кислотная обработка, кислотные составы, лигносульфонаты технические, полярные неэлектролиты, эмульсия, известняки, доломиты, термогенерирующие составы.

Развитие технологического приёма кислотной обработки призабойной зоны пласта прошло путь от понимания физикохимии самих реакций кислотных составов (КС) с горными породами через расширение спектра кислотных составляющих, модификацию КС вспениванием, эмульгированием, генерированием до современных методов кислотного воздействия с широкой гаммой научно обоснованных КС.

Путем проб и ошибок пришло осознание важности сохранения в призабойной зоне пласта (ПЗП) высокой относительной фазовой проницаемости нефти и газа с негативностью её водонасыщения, придания гидрофильного состояния коллекторской поверхности, предупреждения и устранения процессов формирования коагулирующего осадкообразования в результате коррозии при нагнетании по стволу скважин, нейтрализации горными породами, смешивания с нефтью, пластовыми водами, сероводородом. Вследствие этого КС должны дополнительно включать стабилизаторы ионов ингибиторы коррозии стали, деэмульгирующие агенты для предупреждения и разрушения водонефтяных эмульсий гидрофиллизаторы и ряд факультативных добавок при их необходимости: неионные поверхностно активные вещества спирты, полимеры, антифильтраты, растворители асфальтеносмолопарафиновых отложений и ряд других. Далеко не всегда удаётся их совместить в одном КС, что предполагает комплексное воздействие на ПЗП рядом составов.

В статье рассмотрены условия эффективного проведения кислотной обработки ПЗП, предполагающие её облегчённую раскольматацию от мехпримесей, водонефтяных эмульсий, гидрофиллизацию коллекторской поверхности и минимальное водонасыщение. Предложены варианты усовершенствования известных кислотных составов с использованием неионных поверхностно активных веществ, полярных неэлектролитов, лигносульфонатов технических, в том числе, прямых и обратных кислотосодержащих эмульсий. Изложены технологические подходы к нагреву ПЗП теплогенерирующими неорганическими составами для перевода солянокислого раствора доломита в диффузионную область с целью незатрудненного формирования каналов кислотного растворения.

Keywords:

bottomhole formation zone, acid treatment, acid compositions, technical lignosulfonates, polar nonelectrolytes, emulsion, limestones, dolomites, thermogenerating compounds.

The development of the acid treatment method of bottomhole formation zone (BFZ) has gone from understanding the physics and chemistry of the acid compositions (AC) reactions with rocks through the expansion of the acid components range, AC modification by foaming, emulsification, generation to modern acid treatment methods with a wide range of scientifically based ACs.

Through trial and error, we came to understanding the importance of maintaining high relative phase permeability of oil and gas in the BFZ with the negativity of its water saturation, imparting a hydrophilic state to the reservoir surface, preventing and eliminating the formation of clogging sedimentation as a result of corrosion during injection along the wellbore, neutralization rocks, mixing with oil, formation waters, hydrogen sulfide. As a result, the AC must additionally include ion stabilizers, steel corrosion inhibitors, demulsifying agents for the prevention and destruction of water-oil emulsions, hydrophilizers and a number of optional additives if necessary: nonionic surfactants, alcohols, polymers, antifiltrates, solvents for asphaltene-resin-paraffin deposits and a number of others. It is not always possible to combine them in one AC, which implies a complex effect on the BFZ with a number of compositions.

The article discusses the conditions for effective acid treatment, which presupposes its facilitated removal of solid impurities, water-oil emulsions, hydrophilization of the reservoir surface and minimal water saturation. Options for improving known acid compositions using nonionic surfactants, polar nonelectrolytes, technical lignosulfonates, including direct and reverse acid-containing emulsions were proposed. Technological approaches to heating the BFZ with heat-generating inorganic compositions were outlined to transfer the hydrochloric acid dissolution of dolomite into the diffusion region for the purpose of easy formation of acid dissolution channels.

© Глущенко Виктор Николаевич – кандидат технических наук (тел.: +007 (910) 220 86 63, e-mail: vng.51@mail.ru).

© Хижняк Григорий Петрович (ORCID: 0000-0003-2138-7083) – профессор, доктор технических наук, доцент (тел.: +007 (905) 863 76 55, e-mail: xgp@mail.ru). Контактное лицо для переписки.

© Мелехин Александр Александрович (ORCID: 0000-0002-0737-1360) – кандидат технических наук, доцент кафедры «Нефтегазовые технологии» (тел.: +007 (342) 219 82 07, e-mail: melehin.sasha@mail.ru).

© Viktor N. Glushchenko – PhD in Engineering (tel.: +007 (910) 220 86 63, e-mail: vng.51@mail.ru).

© Grigoriy P. Khizhnyak (Author ID in Scopus: 36711848000; ORCID: 0000-0003-2138-7083) – Professor, Doctor in Engineering, Associate Professor at the Department of Oil and Gas Technologies (tel.: +007 (905) 863 76 55, e-mail: xgp@mail.ru). The contact person for correspondence.

© Aleksandr A. Melekhin (Author ID in Scopus: 55531747500, ORCID: 0000-0002-0737-1360) – PhD in Engineering, Associate Professor at the Department of Oil and Gas Technologies (tel.: +007 (342) 219 82 07, e-mail: melehin.sasha@mail.ru).

Просьба ссылаться на эту статью в русскоязычных источниках следующим образом:

Глущенко В.Н., Хижняк Г.П., Мелехин А.А. Перспективные направления совершенствования кислотных составов и методов воздействия на призабойную зону пласта // Недропользование. – 2023. – Т.23, №3. – С.122–132. DOI: 10.15593/2712-8008/2023.3.3

Please cite this article in English as:

Glushchenko V.N., Khizhnyak G.P., Melekhin A.A. Perspective Directions for Improving Acid Compositions and Methods of Influence on the Bottomhole Formation Zone. Perm Journal of Petroleum and Mining Engineering, 2023, vol.23, no.3, pp.122-132. DOI: 10.15593/2712-8008/2023.3.3

Введение

Развитие технологического приема кислотной обработки призабойной зоны пласта (КО ПЗП) в нефтегазовой промышленности (НГП), начиная с первых в 1895 г. на месторождениях США и в 1934 г. – СССР, прошло путь от понимания физикохимии самих реакций кислотных составов (КС) с горными породами в горно-геологических условиях продуктивной залежей, через расширение спектра кислотных составляющих, модификацию КС вспениванием, эмульгированием, генерированием до современных методов кислотного воздействия с широкой гаммой научно обоснованных КС [1–8].

Путем проб и ошибок пришло осознание важности сохранения в ПЗП высокой относительной фазовой проницаемости (ОФП) нефти и газа с негативностью ее водонасыщения, придания гидрофильного состояния коллекторской поверхности, предупреждения и устранения процессов формирования кольматирующего осадкообразования в результате коррозии при нагнетании по стволу скважин, нейтрализации горными породами, смешивания с нефтью, пластовыми водами, сероводородом (H_2S). Вследствие этого КС должны дополнительно включать стабилизаторы ионов Fe^{3+} , ингибиторы коррозии (ИК) стали, деэмульгирующие агенты для предупреждения и разрушения водонефтяных эмульсий (ВНЭ), гидрофилизаторы и ряд факультативных добавок при их необходимости: неионные поверхностно активные вещества (НПАВ), спирты, полимеры, антифильтраты, растворители асфальтеносмолопарафиновых отложений (АСПО), нейтрализаторы H_2S , ингибиторы солеотложения (ИСО), комплексообразователи ионов F и ряд других.

Далеко не всегда удается их совместить в одном КС, что предполагает комплексное воздействие на ПЗП рядом составов. Но именно от такого сочетания и достигаемых при этом целей должны отталкиваться разработчики новых КС, в том числе путем их усовершенствования.

Следует также градуировать целесообразность выбора КС в соответствии с пластовыми температурами продуктивных пластов, литолого-морфологическим строением, степенью обводненности скважинной продукции (W), очередностью КО на одном и том же объекте. Так, среди рекомендаций по КО ПЗП, в частности карбонатных объектов эксплуатации, отечественные специалисты придерживаются мнения о последовательном переходе от простых соляно-кислотных обработок (СКО) водными растворами HCl до $W \approx 30\%$ к использованию обратных кислотосодержащих эмульсий (ОКЭ) до $W \approx 50\%$ и направленным кислотным обработкам (НКО) с предварительным тампонирующим высокопроводящих каналов до $W \approx 80\%$ [1, 3, 9–11].

«Кураторами» этих вопросов должны быть квалифицированные кадры по нефтепромысловой химии, подготовка которых практически отсутствует в нефтяных вузах, хотя регулярно издаются соответствующие учебные пособия, проводятся ежегодные конференции [12]. Зачастую внедрение надлежаще обоснованной КО ПЗП сдерживается «скупостью» нефтегазовых компаний. Тут можно лишь сказать, что следует думать не о сегодняшних

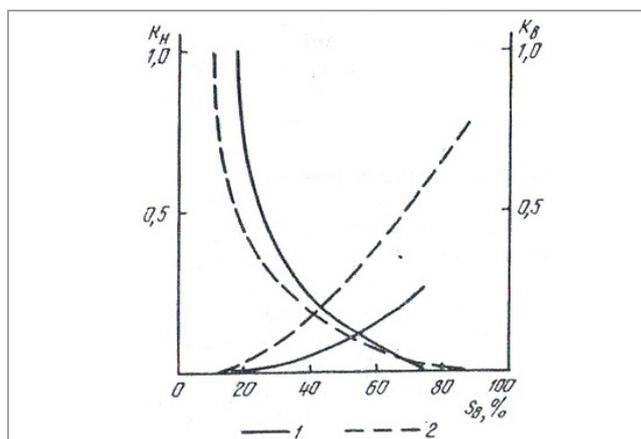


Рис. 1. Влияние смачиваемости на вид кривых ОФП. Породы: 1 – гидрофильная; 2 – гидрофобная

затратах, а о завтрашней прибыли, если мы хотим добывать нефть, а не воду.

В настоящее время вызывает тревогу низкий уровень технических решений по КО ПЗП, в том числе специалистов научно-технических центров (НТЦ) ведущих нефтяных компаний, досадные заблуждения относительно механизма действия КС, увеличивающееся количество сообщений о тестировании КС под условными номерами и товарными марками, получение «новых» КС, которые уже давно известны. Вместе с тем настоящее время требует своего решения КО ПЗП доломитизированных коллекторов крупных нефтегазоконденсатных месторождений Восточной Сибири, баженовской свиты, ачимовских отложений, туронского газоносного пласта, юрских коллекторов и ряда других.

В связи с этим рассмотрим основные группы КС, наиболее приемлемые горно-геологические условия их применения и прогрессивные химико-технологические приемы совершенствования главенствующих функций КС или придания им сопутствующих позитивных свойств.

В.Н. Глущенко и О.В. Поздеевым [7] основная задача КО ПЗП была определена как «... восстановление коллекторских свойств в ПЗП за счет разрушения, растворения и выноса в ствол скважин кольматирующих твердых частиц естественного и техногенного происхождения, улучшение фильтрационных характеристик ПЗП путем расширения существующих и создания новых флюидопроводящих каналов предпочтительно по всей перфорированной толщине пласта».

Раскольматация ПЗП, начиная с этапов вскрытия продуктивных пластов и освоения скважин, должна производиться составами, минимизирующими ее водонасыщение с приданием коллекторской поверхности преимущественно гидрофильной смачиваемости. Этот вывод следует из хода типичных кривых ОФП, показанных на рис. 1, когда максимальная «уязвимость» для притока нефти находится в области $S_w \geq 30\%$. Кроме водонасыщения, приток нефти затрудняют мелкодисперсные гидрофобизированные частицы, стабильные ВНЭ, а на многих месторождениях дополнительно формирующиеся АСПО, малорастворимые соли, выделение газовой фазы и ряд других [13].

Таблица 1

Растворимость спиртов

Спирт	$C_{и}$, мас. %	$C_{инв}$, г/дм ³	Спирт	$C_{и}$, мас. %	$C_{инв}$, г/дм ³
Метанол	Неограниченно	159	Изобутанол	9,0	14
Этанол	То же	127	Бутанол	7,9	8
Изопропанол	То же	50	Изопентанол	2,8	5
Пропанол	То же	20	Гексанол	0,6	–

Таблица 2

Значение правого угла смачивания гидрофобной поверхности каплями водного раствора этанола

Параметр	Значение					
$C_{и}$, г/дм ³	0	35	87	299	537	754
Θ , град.	108	101	95	77	66	44

К сожалению, в отличие от зарубежных специалистов, среди многих отечественных исследователей с начала 1990-х гг. и по настоящее время укоренилось неверное мнение о необходимости гидрофобизации коллекторской поверхности в ПЗП при любом виде воздействия.

М.А. Келланд [6] среди обязательных добавок к КС рассматривает ингибиторы коррозии, стабилизаторы ионов Fe^{3+} и гидрофилизующие ПАВ; он отмечает: «Гидрофильные агенты необходимы ... для удаления нефтяной пленки породы или отложений, чтобы обеспечить хороший контакт с водными растворами кислоты и для гидрофилизации пласта, что увеличивает приток нефти». Это следует и из известных кривых ОФП, когда нефть сохраняет свою подвижность при большей водонасыщенности в гидрофильной пористой среде, по сравнению с гидрофобной.

Среди используемых в КС гидрофилизующих агентов известны этоксилированные неионные ПАВ (НПАВ) типа АФ₀-12 и полярные неэлектролиты (ПН): спирты, эфиры, кетоны, диоксан [2–4]. Для терригенных коллекторов гидрофобизаторами являются катионные ПАВ (КПАВ). Этой функцией обладают все маслорастворимые ПАВ, в том числе для карбонатных коллекторов, в частности, эмульгаторы обратных эмульсий, асфальтеносмолистые вещества (АСВ) из состава нефти, а также нефть с их высоким содержанием.

В реальных пластовых условиях смачиваемость коллекторской поверхности варьируется в широких пределах от преимущественно гидрофильной до преимущественно гидрофобной. В таких условиях адсорбция НПАВ или спиртов придает гидрофильное состояние гидрофобным поверхностям, на гидрофильные поверхности НПАВ оказывают слабое гидрофобизирующее действие, а ПН ее вовсе не изменяют. КПАВ могут обладать инверсирующим характером смачиваемости гидрофобной поверхности в зависимости от концентрации и гидрофилизуют гидрофобную поверхность. Однако зарубежные специалисты воздерживаются от их использования из-за непредсказуемости такого действия в пластовых условиях.

В этом плане более предпочтительны ПН, которые градуируют на группу взаимных

растворителей (ВР) в отечественной практике, а зарубежной – универсальных растворителей (УР) вследствие их неограниченной индивидуальной растворимости как в воде, так и углеводородах. К ним относятся алифатические спирты C_1-C_3 , ацетон, диоксан, алифатические кислоты: муравьиная, уксусная, пропионовая. За рубежом и, реже, в России, в качестве ВР используют этиленгликольмонобутиловый эфир (ЭГМБЭ). С повышением молекулярной массы алифатических спиртов сокращается их необходимая концентрация в водном растворе для перевода гидрофобной поверхности в гидрофильное состояние ($C_{инв}$), но, начиная с C_4 и более, ограничивается растворимость в воде, что представлено ниже [4] (табл. 1).

Значения краевого угла смачивания (Θ) гидрофобной поверхности каплями водного раствора этанола содержатся в табл. 2.

Важными особенностями поведения спиртов в соляно-кислых и глино-кислотных составах (ГКС) являются полная растворимость бутанола и повышенная – гомологов $C > 4$ при концентрации $HCl \geq 20\%$, а также смеси низких и высших спиртов до октанола. Смеси же «спирт – углеводород» расслаиваются с дополнительным введением водной или водно-кислотной фазы выше определенного количества тем интенсивнее, чем ниже концентрация водорастворимого спирта с перераспределением между водной и углеводородной фазами. Однако переход спирта в углеводородную фазу также придает ей гидрофилизующие функции. Ниже помещены значения межфазного натяжения σ_{12} на границе водного раствора изопропанола (ИПС) с толуолом и смеси широкой фракции углеводородов (ШФУ) плотностью 662 кг/м³ с ИПС на границе с моделью сеноманской воды (табл. 3).

Следует отметить и присущие ВР негативные свойства, основными из которых являются:

1. Хлорирование в растворах HCl , которое интенсифицируется до опасного содержания хлоруглеводородов в контактирующей нефтяной фазе при $t > 90^\circ C$ [5, 14, 15]. Для устранения этого явления на высокотемпературных объектах рекомендуется замена HCl на CH_3COOH или аминополикарбоксилаты [5].

Данные исследований

ИПС, мас. %	σ_{12} , мН/м	ШФУ + ИПС, об. %	σ_{12} , мН/м
7,8	19,2	100	37,0
14,4	12,1	80	10,2
26,3	5,8	60	1,4
53,9	1,9	50	0,14
71,6	0,9		
98,4	0,5		

2. Инициирование выпадения в осадок асфальтенов из состава контактирующей нефти при их высоком исходном содержании в нефти с последующей адсорбцией на поверхности мелкодисперсной твердой фазы и формированием сладжей (sludge). Их предупреждение обеспечивается предварительным тестированием КС, дополнительным вводом ароматических углеводородов, а также предварительным и последующим нагнетанием в ПЗП. С этой целью может использоваться ЭГМБЭ, который не вызывает осаждения асфальтенов, или его смеси с углеводородами [4].

3. Повышение скорости коррозии КС, что требует тщательного подбора соответствующих ИК [4].

Гидрофильное состояние коллекторской поверхности и мелкодисперсных коагулянтов облегчает их удаление из порового пространства в ствол скважин вследствие более низкой свободной энергии контактного взаимодействия σ_r , а при наличии НПАВ и/или ВР – снижении σ_{12} между гидрофобизированными частицами и такими КС [13]:

$$\sigma_r \approx 2\sigma_{12}(1 - \cos\Theta), \text{ Н/м.} \quad (1)$$

Так, при $\sigma_{12} = 30$ мН/м и $\Theta = 20^\circ$ ($\cos\Theta = 0,94$) получим для гидрофильных частиц в водной среде $\sigma_r \approx 3,6$ мН/м, а при их гидрофобном состоянии $\Theta = 100^\circ$ ($\cos\Theta = -0,17$) – $\sigma_r \approx 70$ мН/м, т.е. в ~20 раз больше. Дополнительное снижение σ_{12} до 1 мН/м еще более уменьшает эту величину в 30 раз.

Наличие в КС НПАВ деэмульгирующего действия и/или ВР, высокомолекулярных спиртов устраняет проблему возникновения ВНЭ, которые облегченно формируются в гидрофобных каналах при движении водной фазы через их сужения в глобулярном виде [13]. Разрушение же ВНЭ также облегчается в средах с такими добавками, как и движение глобул диаметром d_r через сеть суженных каналов меньшего диаметра d_k , с устранением гистерезиса краевых углов смачивания:

$$\frac{P_k}{L} = \frac{4\sigma_{12}}{d_3} \left(\frac{1}{d_k} - \frac{1}{d_r} \right), \text{ Па/м,} \quad (2)$$

где P_k – капиллярное давление, препятствующее движению глобул на расстоянии L ; d_3 – диаметр зерен горной породы.

Например, в условиях $\sigma_{12} = 0,1$ мН/м, $d_3 = 100$ мкм, $d_k = 10$ мкм и $d_r = 15$ мкм получим $\Delta P_k \approx 1,3$ МПа/м, что способствует движению глобул на расстоянии

~ 3 м от ствола скважины при создании в ней депрессии 5 МПа.

Дополнительные позитивные функции ВР в КС заключаются в повышенной растворимости выделяющегося газообразного CO_2 с минимизацией затрудненной фильтрации его глобул по аналогии с (2), связывании части водной фазы с переводом ее в более подвижное состояние для удаления из ПЗП, повышении термостабильности НПАВ, антигидратном действии [4], а также снижении степени гелирования кремнекислоты $\text{Si}(\text{OH})_4$ в ГКС [5].

Обзор литературных источников информации по теме КО ПЗП со времени выхода известных книг М.И. Максимова (1945) и Б.Г. Логинова (1951) свидетельствует, что установленное этими авторами формирование протяженных каналов кислотного растворения в известняковых ядрах с общими закономерностями не было своевременно поддержано и обоснованно отечественными исследователями, а инициатива перешла к американским специалистам, начиная с работ В.В. Williams и О.Е. Nierode (1972) [3, 5].

Инициирование и развитие канала в глубь пласта обусловлено одновременным наличием следующих факторов [3, 5]:

- диффузионному режиму гетерогенной реакции при растворении горной породы КС;
- широкому диапазону размеров фильтрационных пор коллекторов до 100 мкм, трещин до 1 мм и каверн в несколько мм с зарождением каналов в наиболее раскрытых из них и с более реакционной способностью;
- примерном равенстве объемов поступления КС в вершину канала и скоростных утечек по его периметру в пористую матрицу;
- превышении истинной скорости фильтрации КС пористую среду ($V_n = V/m$) над скоростью его химической реакции примерно в 3 раза по числу Дамклера для минимизации необходимого порового объема (ПО) КС с целью формирования протяженных каналов. Последний фактор представляет собой основную исследовательскую задачу в керновых экспериментах по поиску оптимального соотношения: темп нагнетания КС – минимальный ПО закачки до его прорыва через керн.

Лигносальфонатсодержащие кислотные составы (ЛКС)

Первые работы по использованию ЛКС для КГРП, описанные в книге Б.Г. Логинова и В.А. Блажевича (1958), относятся к началу 1950-х гг. [4]. В 1971 г.

И.В. Кривоносов и Г.А. Макеев опубликовали результаты по формированию в карбонатных ядрах глубоких каналов растворами HCl (до 30 см) при циклической закачке водных растворов лигносульфонатов технических (ЛСТ) и растворов HCl, где роль ЛСТ заключалась в снижении скоростных утечек для растворов HCl из каналов в пористую матрицу.

В работе В.Н. Глущенко и О.В. Поздеева [7] были представлены экспериментальные данные по углубленному исследованию свойств различных ЛКС, включающих ЛСТ и моносульфитный щелок (МСЩ), эффективность пассивирующего действия на скорость растворения известняков до 50 раз, комплексообразование ионов Fe³⁺ в соотношении 1 г : 20 см³ соответственно, антифильтрационную способность, получены спиртовые формы ЛСТ и МСЩ с температурой застывания до ≤ -30 °С, установлена их эмульгирующая способность в отношении углеводородов и в качестве дисперсной фазы в составе ОЭ. В публикациях [4, 16] представлены результаты стендовых экспериментов по формированию каналов растворения ЛКС на поровых, порово-трещинных и трещинных известняковых ядрах.

Данные исследования послужили основанием для широкого использования ЛКС с конца 1990-х гг. на месторождениях Татарстана, Башкортостана, Удмуртии и Пермского края для глубокой КО ПЗП карбонатных коллекторов в различных вариантах [4, 10, 17]. На месторождениях Пермского края с 2008 г. по предложению В.Н. Глущенко ЛКС успешно используются для комбинированного КГРП с предварительным разрывом карбонатных пластов шитыми полимерными гелями и последующим нагнетанием композиции «ФЛЭК КС-401», которая впоследствии была заменена аналогичной ДН-9010 [4, 18].

В зарубежной практике с целью снижения скоростных утечек в КС вводят мелкодисперсный оксид кремния или маслорастворимые полимерные материалы [3, 6, 19].

Рядом отечественных исследователей [20] вместо попыток усовершенствования ЛКС и поиска оптимальной скорости их нагнетания позиционируется ввод в 15%-ный раствор HCl 2,5 % ЛСТ для формирования каналов кислотного растворения в карбонатных ядрах при одной скорости, одной концентрации. Это очень емкая тема для творческого поиска.

Группа спиртосодержащих кислотных составов (СКС)

Свойства СКС хорошо освещены в [2, 4]. В большей мере они соответствуют условиям КО газовых скважин с целью снижения водонасыщенности и расколматации ПЗП, а также воздействия на низкопроницаемые заглинизированные полимиктовые коллекторы [8]. Со всей очевидностью их можно рекомендовать для КО коллекторов баженовской свиты и доманиковых отложений с низкой остаточной водонасыщенностью, туронского и ачимовских пластов. Спирты в КС и ГКС при их использовании на высокотемпературных объектах, где происходит инактивация ПАВ, могут выполнять роль эффективных понизителей межфазного натяжения. С этой

Таблица 4

Значения растворов HCl со спиртовыми добавками на границе с керосином

Параметр	Значение				
СД, об. %	–	АС-35	ЭГМБЭ-10	ЭГМБЭ-35	ПАС
σ ₁₂ , мН/м	18,8	3,2	8,0	4,6	2,6

целью более рационален ввод высших спиртов, обладающих большей межфазной активностью и гидрофилизирующей способностью. Так, известны СКС изопропанола с октанолом в объемном соотношении 5:1 (АС), которые добавляются в количестве 30–70 об.% к 15 %-ной HCl [14]. В [21] такая композиция из 30 мас.% изопропанола и 20 мас.% октанола дополнительно включает 50 мас.% 60 %-ного водного раствора НПАВ (ПАС) с последующим вводом 0,1–10 об.% к 15%-ной HCl. Ниже приведены значения σ₁₂ растворов 15%-ной HCl с данными спиртовыми добавками (СД) на границе с керосином (табл. 4).

Многотоннажным источником спиртов являются вторичные продукты производства бутанолов. С целью создания каналов кислотного растворения в низкопроницаемых коллекторах в них могут быть введены 1–2 % ЛСТ, поливинилового спирта, бензойной кислоты или совмещаемых полимеров акрилового ряда.

Самого пристального исследовательского внимания заслуживает тема формирования таких каналов в терригенных коллекторах.

В.А. Сидоровский в своей монографии (1978) сформулировал основные условия их возникновения и развития:

- значения коэффициента абсолютной проницаемости $k_g \geq 0,05$ мкм²;
- содержание доли пленочного карбонатного цемента, включая каолинит, более 30 %;
- наличие естественных трещин;
- повышение объемной скорости фильтрации ГКС в опытах на ядрах от 1 до 12 см³/мин, что соответствует темпу нагнетания в ПЗП от 5 до 30 м³/м² ч) по открытой поверхности ствола скважины.

Их можно дополнить наличием температуры > 90°, когда глинокислотные реакции переходят в диффузионный режим [5]. Например фильтрацией ГКС на основе 14 % HCl + 4 % HF через ядра пласта БС₁₀²⁺³ Тевлино-Рускинского месторождения ($k_g = 0,0015–0,148$ мкм²) при 60 °С на их входной поверхности фиксировались каналы $d_w = 0,3–3$ мм, которые не получили сквозного развития [5].

На образцах ядер пластов ВК₁ и ЮК_{2,5} Рогожниковского месторождения со значениями $k_g = (1–15)10^{-3}$ мкм² фильтрацией 2–3 ПО ГКС с изопропанолом при 105–115 °С такие каналы фиксировались на всю длину образцов.

В работе [22] на низкопроницаемых ядрах баженовской свиты Пальяновской площади, но пронизанных сетью зацементированных кальцитом трещин раскрытостью до 35 мкм, фильтрацией 40 ПО ГКС с содержанием 25–30 об.% изопропанола и железостабилизаторов при 105 °С и средней скорости

$1 \cdot 10^{-6}$ м/с установлена сеть сквозных каналов растворения. Можно предположить, что повышением скорости фильтрации и модификацией таких ГКС величины ПО можно сократить. По зарубежным данным с этой целью рекомендуется предварительная фильтрация 10%-ной CH_3COOH и сокращение концентрации HF до $\sim 1\%$ [5]. Вследствие наличия в коллекторах баженовской свиты высокопроницаемых прослоев со значениями $k_g \approx 0,06 \text{ мкм}^2$ и трещин, запечатанных растворимым в ароматических углеводородах керогеном, рациональным является включение их в цикл такой ГКО. Такие подходы и анализ предыдущих ОПЗ позволяют надеяться на существенный прогресс данного направления КО ПЗП.

По результатам стендовых экспериментов на ядрах доманиковых отложений Бавлинского месторождения Татарстана с абсолютной проницаемостью $k_g \approx (3-4) \cdot 10^{-3} \text{ мкм}^2$ и начальной нефтенасыщенностью установлено незатрудненное формирование сквозных каналов спиртосодержащими растворами HCl при их фильтрации $\sim 0,2$ ПО со скоростью $2 \text{ см}^3/\text{мин}$, что оказалось ниже в 2 раза, чем для 15%-ной HCl [23]. Однако испытанные СКС обозначены номерами, что снижает их научную ценность.

Современные приемы защиты скважин от солеотложения путем закачки в ПЗП растворов ингибиторов (ИСО) по технологии Squeeze treatment или перед глушением скважин кальцийсодержащими жидкостями малообъемными оторочками mini squeeze заключаются в предварительном нагнетании спиртосодержащих составов для снятия с коллекторской поверхности нефтяной пленки и усиления адсорбции ИСО [24]. Очевидным преимуществом будет и закачка ИСО в составе спиртовых композиций, а в качестве предооторочки нагнетание гомогенного кислотно-углеводородного состава, который дополнительно расколматрирует ПЗП от мехпримесей, ВНЭ и АСПО.

Микроэмульсионные кислотные составы (МКС)

МКС подразделяются на прямые – с внешней кислотной средой, и обратные – с внешней углеводородной средой. Для их получения используют высокие концентрации НПВ, спирты C_1-C_5 , углеводороды и растворы HCl или $\text{HCl} + \text{HF}$ [3, 25, 26]. Например, по данным [27] прямая микроэмульсия включает следующие ингредиенты (об.%): АФ₉-6-5-12, 60%-ный раствор АФ₉-12 в смеси: бутанол – вода – 2-5, дизтопливо – 2,5-10 и раствор HCl до конечной концентрации 5-12 % – остальное. Подобный ГКС вмещает: АФ₉-6-5-12, раствор АФ₉-12-2-5, дизтопливо – 2,5-10, HCl – 6,0-7,5, HF – 2,0-2,5 и вода – остальное.

В [28] приведен состав обратной микроэмульсии (мас. %): АФ₉-4 + раствор АФ₉-12 (от 2:1 до 20:1)-13-25, смесь парафиновых и ароматических углеводородов – 30-45, раствор 22%-ной HCl – остальное.

Их отличает низкая скорость реакции с карбонатной породой, сверхнизкие значения σ_{12} и укрупнение глобул внутренней фазы по мере реагирования, что позволяет развивать протяженные каналы растворения в карбонатной матрице [25, 26].

По всей видимости, такие составы МКС не найдут широкого применения в отечественной НГП.

Прямые кислотосодержащие эмульсии (ПКЭ)

ПКЭ являются «капризными» системами в известных вариантах их стабилизации НПВ вследствие низкой термо- и седиментационной стабильности [4, 7]. В частности, по экспериментальным данным [29] ПКЭ, включающая (об. %): АФ₉-10-1-4, толуол-59-86 и 36%-ную HCl-10-40, устойчива при 20 °C в течение 24 ч, хотя исходные значения ее эффективной вязкости при градиенте сдвига 100 с^{-1} составляют 100–1250 мПа·с.

Позитивные функции ПКЭ состоят в наличии высокой концентрации углеводородной фазы, что не нарушает ОФП нефти в ПЗП и позволяет им эффективно растворять АСПО, предотвращении формирования ВНЭ и гидрофилизации коллекторской поверхности. Они успешно использовались на ряде месторождений Казахстана и Азербайджана.

Стендовые исследования формирования каналов кислотного растворения ПКЭ, включающей (об.%): эмульгатор-1, 28%-ная HCl-33 и керосин-66, на известняковых ядрах Indiana со значениями $k_g = (1-7) \cdot 10^{-3} \text{ мкм}^2$ и 25%-ным содержанием остаточной воды свидетельствовали о снижении ПО для прорыва в $\sim 2,5$ раза по сравнению с 15%-ной HCl вследствие эффективного торможения скоростных утечек [30].

В плане получения более стабильных и эффективных составов ПКЭ в работах [4, 7] рассмотрены варианты их получения на основе МСЦ и ароматических углеводородов при следующем объемном соотношении компонентов: 10 %-ный раствор МСЦ в 20–24%-ной HCl-40-60 и ароматические углеводороды – 60–40. Значения скорости коррозии стали таких ПКЭ при 20 °C составляют $\sim 3 \text{ г}/(\text{м}^2\text{ч})$, а эффективной вязкости – 30–200 мПа·с. Рациональным является дополнительный ввод в них ИК, НПВ, спиртов, CH_3COOH , полимеров, что может быть предметом интересной исследовательской работы, в том числе на ядрах, по формированию каналов кислотного растворения, а также процесса кислотного ГРП.

Обратные кислотосодержащие эмульсии (ОКЭ)

ОКЭ имеют широкий спектр позитивных свойств для эффективного применения на преимущественно расчлененных карбонатных объектах [1, 3, 5, 31]. Они состоят в варьировании значений эффективной вязкости с наличием глобул кислотной фазы, что позволяет им избирательно фильтроваться в сети наиболее проницаемых каналов и трещин при низких скоростных утечках для формирования протяженных каналов с минимальным ПО. Вследствие низкой скорости реакции с карбонатной породой в условиях даже высоких температур $> 100 \text{ °C}$ и незначительной коррозионной агрессивности к стали при сохранении повышенной вязкости эти свойства распространяются на высокотемпературные объекты эксплуатации. Высокое содержание углеводородной среды существенно не нарушает ОФП нефти в ПЗП. Дополнительными ингредиентами могут быть стабилизаторы ионов Fe^{3+} и антифильтранты полимерной природы, в частности, 1–2 % ЛСТ, крахмал [1].

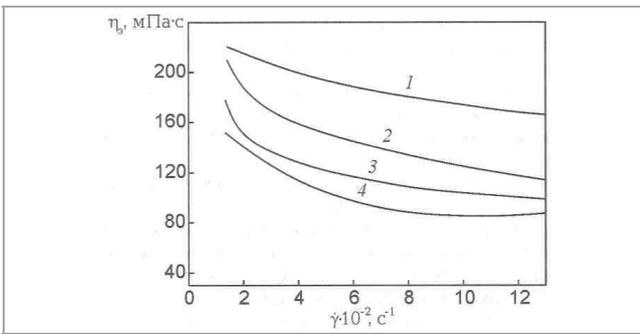


Рис. 2. Реологические кривые течения 3,3 %-ного раствора ГЭЦ в 12 %-ной HCl (1), ОКЭ с его использованием (3, 4) и ОКЭ на основе 12 %-ной HCl (2), стабилизированных различными эмульгаторами при объемном соотношении в/м – 60/40; 2, 3 – тарин (5 об. %), 4 – эмультал

Таблица 5

Данные исследования

Параметр	Значение							
$t, ^\circ\text{C}$	20	30	40	50	60	70	80	90
$\eta, \text{мПа}\cdot\text{с}$	25	7	423	613	331	261	211	56

В плане потенциального совершенствования составов ОКЭ могут быть рекомендованы следующие экспериментальные исследования. Так, в качестве дисперсной кислотосодержащей фазы эффективно ее предварительное загущение временно стабильными полимерами (гидролизованый полиакриламид, гидроксипропилцеллюлоза и др.). Такие композиции обладают более низкими значениями вязкости, что показано на рис. 2, фильтрапотерями и скоростями реакции с карбонатами, а после разрушения ОКЭ полимерзагущенные растворы HCl более длительно сохраняют реакционную способность [1].

По аналогии целесообразно использование смеси водных или гликолевых растворов МСЦ с HCl. Такие ОКЭ обладают значениями эффективной вязкости 10–100 мПа·с, пролонгированным взаимодействием с карбонатами даже после разрушения и более низкой термостабильностью.

Для высокотемпературных объектов в качестве внутренней фазы можно протестировать водные растворы кислотогенерирующих составов (NH₄Cl + CH₂O, AlCl₃, гликоли + H₂O₂ и др. [1], а также растворы CH₃COOH [32].

Инновационное решение самопроизвольного получения ОКЭ заключается в простом смешивании углеводородного раствора НПАВ и эмульгатора ОЭ с водным раствором HCl. Образующаяся стабильная ПКЭ при увеличении температуры инверсирует в ОКЭ с резким ростом вязкости, что приведено ниже по нашим данным при градиенте сдвига 81 с⁻¹ для одного из составов, включающем (об. %): НПАВ – 4,5, эмульгатор – 5,0, 10%-ная HCl – 85,5 (табл. 5).

Данный технологический прием нашел широкое применение в НПГ с начала 1980-х гг. и обобщен в работах [1, 3]. В частности, на месторождениях Пермского края за 2017–2020 гг. было выполнено 177 таких НКО на слоисто-неоднородных карбонатных объектах с обводненностью более 30 % при их

успешности 89 % [9]. Для ряда скважин отмечено снижение обводненности в среднем на 15 % и рост пластового давления, что является свидетельством подключения в работу ранее незадействованных нефтенасыщенных пропластков. С целью деблокирования части предварительно нагнетаемой ОЭ в перфорационных отверстиях и против нефтенасыщенных толщин предложен ввод в нее мелкодисперсного мела или Na₂CO₃, K₂CO₃. Их реакция с HCl способствует быстрому разложению ОЭ в поверхностной пленке. Лучшим решением здесь было бы использование водных растворов Na₂CO₃, K₂CO₃, (NH₄)₂CO₃ на стадии получения ОЭ. Приемлем и вариант ввода в нагнетаемый КС деэмульгаторов ОЭ. Поскольку такие НКО проводят на высокообводненных объектах, то рациональным будет введение промежуточной стадии закачки углеводородной оторочки после ОЭ для ее «размыва» и оттеснения воды в глубь пласта с созданием более благоприятных условий формирования кислотных каналов. Например, по данным [33], на поровых известняковых ядрах Indiana затрачиваемый ПО для 15%-ной HCl на образование сквозных каналов в водонасыщенных ядрах составлял 4,46, нефтенасыщенных – 1,49, а водонасыщенных с остаточной нефтью – 0,68 при идентичном темпе нагнетания.

Видом НПАВ, эмульгатора и их соотношением можно варьировать вязкость, температурную инверсию и другие свойства таких ОКЭ.

Технология направленной кислотной обработки (НКО) с использованием обратных эмульсий

И, наконец, считаем необходимым проведение экспериментов на ядрах по формированию кислотных каналов методом НКО, поскольку таких данных нами в литературе не обнаружено.

Кислотная обработка низкотемпературных доломитовых коллекторов

В связи с активной разработкой крупных нефтегазоконденсатных месторождений Восточной Сибири: Верхнечонского, Куломбинского, Среднеботуобинского, Талаканского, Юрубчено-Тохомского и других, приуроченных к плотным доломитизированным карбонатным отложениям осинского, преобразованного, даниловского, усть-кутского, ербогачевского горизонтов с пластовыми температурами 8–12 °С, ведется поиск методов их эффективной эксплуатации, в том числе с использованием КО ПЗП.

Естественно, что наиболее приемлемые варианты увеличения сообщаемости ПЗП с удаленной частью пласта за счет вовлечения естественных трещин и каверн при чрезвычайно низкой пористости матрицы заключаются в проведении глубокой перфорации, кислотного и проппантного ГРП, а также большеобъемных КО [34]. Например, на месторождении им. Н.А. Савостьянова КО ПЗП усть-кутского и ербогачевского горизонтов в 8-метровом интервале перфорации осуществляли последовательным нагнетанием 8 м³ 12%-ной HCl + 3,2 м³ 20%-ного Na₂CO₃ + 4 м³ 12%-ной HCl с

остановкой скважин на реакцию после каждой стадии на 12 ч для перевода части содержащегося в коллекторах гипса в форму CaCO_3 [4]. Эффективность таких ОПЗ была сравнима с малообъемным проппантным ГРП.

Логичным в связи с этим является решение о создании в ПЗП протяженных каналов кислотного растворения с минимальным расходом растворов HCl . Однако в реальных условиях этому препятствует кинетический режим солянокислой реакции с доломитами [3, 5].

Для этого необходим ее перевод в диффузионную область, которая возникает по одним данным при $t \geq 50$ °С [35], а по другим – $t \geq 75$ °С [36], что требует лабораторного уточнения на конкретном материале. Однако до сих пор заинтересованные научные подразделения такие работы не проводят.

Например, в [37] исследована эффективность импортного состава DEERA, ферментативно генерирующего 2%-ную HCOOH в течение 3–4,5 ч, на доломитизированных ядрах Куюмбинского месторождения при 30 °С, скорости фильтрации 0,1 см³/мин и выдержке 48 ч. Естественно, что чрезвычайно низкая концентрация муравьиной кислоты и температура способствовали лишь незначительному растворению стенок фильтрационных каналов и трещин по глубине проникновения в ядро.

В работе [38] с целью повышения скорости реакции доломитовых коллекторов растворами HCl для условий Юрубчено-Тохомского месторождения рекомендован дополнительный ввод ВР. Это всего лишь паллиативный прием, не решающий проблему.

В работе [39] неквалифицированно сделан вывод о диффузионной кинетике растворения доломитовых образцов из ряда скважин этого же месторождения в растворах HCl при 27 °С, но затем все-таки следует заключение: «Для выдачи рекомендаций по рецептуре и технологии соляно-кислотной обработки скважин необходима проработка вопроса по кинетике обсуждаемой реакции». Как же, приступая к такой ответственной работе, не быть знакомым с ее азами? Затем авторы рекомендуют закачку метанола для удаления воды из ПЗП, а также проведение гидрофобизации поверхности 0,06–0,36%-ным раствором полиметилгидроксисилоксана в дизтопливе как «водоотталкивающего» средства. А то, что вода впоследствии будет фильтроваться опережающим темпом, по сравнению с нефтью, по таким гидрофобизированным каналам не принимается во внимание (см. рис. 1).

Авторами работы [40] исследованы некоторые закономерности растворения доломитовых образцов кернов осинского горизонта Среднеботубинского месторождения в растворах HCl при 8–9 °С с неверной предпосылкой по ее диффузионной кинетике. Хотя равенство растворения кальцита и доломита фиксировалось при ~50 °С. В рекомендациях следует необходимость выдержки 15–20%-ных растворов HCl в ПЗП на протяжении 3–5 ч или нагрев ПЗП до 30–40 °С с использованием 20–24%-ных растворов HCl .

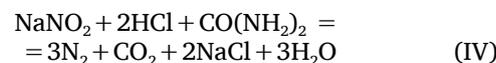
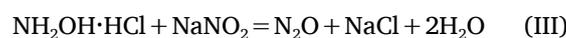
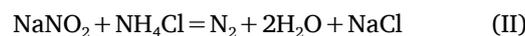
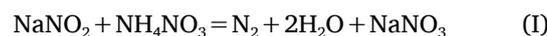
Таким образом, методом «проб и ошибок» достигается понимание необходимости прогрева ПЗП.

По данным [41], даже при 75 °С на формирование сквозных каналов в доломитовых ядрах проницаемостью $\sim 1 \cdot 10^{-3}$ мкм² потребовалось фильтрация ~25 ПО растворов HCl , а при 50 °С ~35 ПО, что свидетельствует о необходимости более высоких температур.

Это подтверждают и результаты [42] по фиксации объемных каналов в доломитовых ядрах девона Тимано-Печорской провинции проницаемостью $k_f \approx 1 \cdot 10^{-3}$ мкм² 5 ПО растворов HCl при 92 °С.

Нам представляется целесообразным рассмотрение вопроса проведения на таких объектах термокислотной обработки ПЗП.

До начала 2000-х гг. на промыслах широко использовали технологию внутрискважинного генерирования тепла путем нагнетания растворов HCl через перфорированные контейнеры со стружкой, гранулами, стержнями Mg или Al с их поступлением в ПЗП в подогретом виде [3]. Такие варианты хорошо обоснованы математически и кинетикой прохождения реакций. Позже были предложены более эффективные теплогенерирующие составы (ТГС):



Кинетика таких реакций в зависимости от pH среды и количества генерируемого тепла рассмотрены в [3].

На ряде скважин месторождения Gulf of Mexico глубиной более 1220 м и скрытой толщиной пластов 6–36 м путем отдельной закачки насыщенных растворов NaNO_2 и NH_4NO_3 при общем расходе 32 м³ температура в ПЗП поднималась до 177–232 °С, а в интервале перфорации – до 267 °С [43].

На скв. 3003 пермо-карбоновой толщи Усинского месторождения в 2011 г. было произведено отдельное нагнетание 20 т 66%-ного NH_4NO_3 и 6 т 50%-ного NaNO_2 по 1 м³ с водным буфером [44]. В конце нагнетания в перфорированном интервале на глубине 1401 м температура составляла 250–325 °С, которая распространялась на ПЗП, а в стволе скважины выше пакера оставалась на уровне 18–20 °С.

Очевидно, что для КО ПЗП такие температуры излишни, и объемы реагентов могут быть снижены.

Известны патентные решения по безопасной доставке компонентов ТГС в виде двух ОЭ, которые смешиваются в ПЗП: в одной – раствор $\text{NaNO}_2 + \text{CO}(\text{NH}_2)_2$, а другой – HCl [3]. Следующий вариант предусматривает нагнетания кристаллических гидрокорида гидразина и NaNO_2 в вязкой углеводородной жидкости, которые в ПЗП смешиваются с пластовой водой и генерируют тепло.

Здесь есть широкое поле для творческого поиска. Например, в ПЗП может быть закачан раствор HCl, а затем ОЭ с заэмульгированными растворами NaNO₂ и NH₄Cl при ее временной стабильности. После начала реакции заканчивается целевой раствор HCl для инициирования каналов растворения,

содержащий деэмульгатор и/или спирты с целью полного разложения ОЭ на входе в ПЗП. Более простые варианты состоят в последовательном дискретном нагнетании растворов ТГС через нефтяные буферные пачки. Все принятые решения можно исследовать в стендовых условиях на кернах.

Библиографический список

1. Глуценко В.Н., Орлов Г.А., Силин М.А. Технологические процессы вскрытия пластов и добычи нефти с использованием обратных эмульсий. – М.: Интерконтакт Наука, 2008. – 353 с.
2. Сергиенко В.Н. Технология воздействия на призабойную зону пластов юрских отложений Западной Сибири. – СПб.: Недра, 2005. – 207 с.
3. Глуценко В.Н., Силин М.А. Нефтепромысловая химия: в 5 т. – Т. 4. Кислотная обработка скважин. – М.: Интерконтакт Наука, 2010. – 703 с.
4. Глуценко В.Н., Пташко О.А., Харисов Р.Я., Денисова А.В. Кислотные обработки: составы, механизмы реакции, дизайн. - Уфа: АН РБ, Гилем, 2010. - 392 с.
5. Пролонгированно-действующие кислоты для интенсификации добычи нефти и газа / В.Н. Глуценко, Р.А. Хузин, О.Ю. Патокина, Г.П. Хижняк. – Пермь: Изд-во Перм. нац. исслед. политехн. ун-та, 2021. – 467 с.
6. Келланд М.А. Промысловая химия в нефтегазовой отрасли / пер. с англ. 2-го изд. под ред. Л.А. Магадовой. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2015. – 608 с.
7. Глуценко В.Н., Поздеев О.В. Вопросы повышения эффективности кислотных составов для обработки скважин. – М.: ВНИИОЭНГ, 1992. – 52 с.
8. Robert J.A., Crowe C.W. Carbonate acidizing design // Reservoir stimulation / Ed. by M.J. Economides, K.G. Nolte. – 3-rd Ed. – Houston: Schlumberger Ed. Ser., 2000. – P. 17.1–17.15.
9. Караваев А.Н. Анализ эффективности обработок призабойной зоны с применением отклоняющих систем на месторождениях Пермского края // Нефтепромысловое дело. – 2022. – № 5. – С. 32–37. DOI: 10.33285/0207-2351-2022-5(641)-32-37
10. Муслимов Р.Х., Орлов Г.А., Мусабиров М.Х. Комплекс технологий обработки призабойной и удаленной зон карбонатных пластов // Нефтяное хозяйство. – 1995. – № 3. – С. 47–49.
11. К вопросу выбора технологии кислотного воздействия для интенсификации добычи нефти / Ю.В. Зейман, А.В. Лысенков, В.В. Мухаметшин [и др.] // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. – 2017. – № 6. – С. 44–50.
12. Глуценко В.Н. Нефтепромысловую химию на уровень вузовской дисциплины // Вестник ПНИПУ. Геология. Нефтегазовое и горное дело. – 2014. – № 11. – С. 130–137.
13. Глуценко В.Н., Силин М.А. Нефтепромысловая химия: в 5 т. – Т. 3. Призабойная зона пласта и техногенные факторы ее состояния. – М.: Интерконтакт Наука, 2010. – 650 с.
14. King G.E., Lee R.M. Adsorption and chlorination of mutual solvent used in acidizing // SPE and Production Engineering. 1988. – Vol. 3, no. 2. – P. 205–209. DOI: 10.2118/14432-PA
15. Keeney B.R., Frost J.G. Guidelines regarding the use of alcohols in acidic stimulation fluids // J. of Petroleum technology. – 1975. – Vol. 27, no. 5. – P. 552–554. DOI: 10.2118/5158-PA
16. Глуценко В.Н., Хижняк Г.П. Солянокислый состав с использованием лигносульфонатов технических для обработки призабойной зоны // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. – 2010. – № 9. – С. 55–60.
17. Интенсификация добычи нефти из карбонатных коллекторов с применением технологий глубокой кислотной обработки скважин / Ю. Вердеревский, Ю. Арефьев, М. Чаганов, Н. Гайнуллин // Нефтесервис. – 2011. – № 3(15). – С. 52–54.
18. Анализ проведения геолого-технических мероприятий по увеличению продуктивности добывающих скважин на нефтяных месторождениях Пермского края / П.Ю. Илюшин, Р.М. Рахимзянов, Д.Ю. Соловьев, И.Ю. Колычев // Вестник ПНИПУ. Геология. Нефтегазовое и горное дело. – 2015. – № 15. – С. 81–89. DOI: 10.15593/2224-9923/2015.15.9
19. Mumallah N.A. Do fluid loss control additives performance claimed in acid-fracturing treatments // SPE Formation Damage Control Conference, Lafayette, Louisiana, February 1998. – 1998. – P. 575–586. DOI: 10.2118/39581-MS
20. Сентемов А.А., Дорфман М.Б. Исследование влияния загущающих добавок на эффективность соляно-кислотной обработки карбонатных пластов // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. – 2022. – № 3. – С. 60–65. DOI: 10.33285/2413-5011-2022-3(363)-60-65
21. Pat. 4676916 US, Cl¹ E21B43/27. Acidizing concentrates for oil well acidizing systems / S.C. Crema. – Publ. 30.06.1987.
22. Кислотная обработка призабойной зоны пласта баженовской свиты после проведения гидроразрыва пласта / В.Т. Литвин, К.В. Стрижнев, Т.Н. Шевчук, Т.В. Рощин // Нефтяное хозяйство. – 2018. – № 4. – С. 70–73. DOI: 10.24887/0028-2448-2018-4-70-73
23. Исследование физико-химических свойств кислотных составов и разработка их рецептур для интенсификации притока нефти из доманиковых отложений / И.С. Закиров, Е.Ф. Захарова, А.А. Латфуллин [и др.] // Нефтяное хозяйство. – 2019. – № 11. – С. 120–123. DOI: 10.24887/0028-2448-2019-11-120-123
24. Комплексное решение проблем солеотложения в ООО «РН-Юганск-нефтегаз» / Г.Г. Гылаев, А.С. Мальшев, А.Г. Телин [и др.] // Научно-технический вестник ОАО «НК «Роснефть». – 2012. – № 1. – С. 28–33.
25. Role of acid diffusion in matrix acidizing of carbonates / M.L. Hoefner, H.S. Fogler, P. Stenius, J. Sjöblom // J. of Petroleum technology. – 1987. – Vol. 39, no. 2 – P. 203–208. DOI: 10.2118/13564-PA
26. Gardner T.R., Wood F. Acids aided by microemulsions increase permeability // Petroleum Engineer International. – 1989. – Vol. 61, no. 7. – P. 27–29.
27. Ибрагимов Р.Г., Ганиев Р.Р. Технология интенсификации добычи нефти и повышения нефтеотдачи пластов с использованием кислотных дисперсий и микроэмульсий // Нефтепромысловое дело. – 1997. – № 4-5. – С. 24–28.
28. А.с. 1743252 СССР, МПК Е 21 В 43/27 ДСП. Состав микроэмульсий для обработки призабойной зоны пласта / Б.Т. Щербаненко, В.Н. Матвеевко, В.И. Гусев и др. – Бюл. И. 1989. – № 23. – С. 232.
29. Шумахер М.Ю., Коновалов В.В., Мельников А.П. Исследование дисперсных и реологических свойств углеводородсодержащих эмульсий и их эффективности в удалении асфальтосмолапарафиновых отложений // Изв. вузов. Нефть и газ. – 2020. – № 2. – С. 128–139. DOI: 10.31660/0445-0108-2020-2-128-13
30. Nierode D.E., Kruk K.F. An evaluation of acid fluid loss additives retarded acids and acidized fracture conductivity // Fall Meeting of the Society of Petroleum Engineers of AIME, Las Vegas, Nevada, September. – 1973. – P. 1–12. DOI:10.2118/4549-MS
31. Field and laboratory experience in closed fracture acidizing the Lisbure field, Prudhoe Bay, Alaska / K.M. Bartko, M.W. Conway, T.E. Krawietz [et al.] // Paper SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Washington, D.C., October 1992. – 1992. – P. 923–931. DOI: 10.2118/24855-MS
32. Nasr-El-Din H.A., Lynn J.D., Taylos K.S. Lab testing and field application of a large-scale acetic-acid-based treatments in a newly developed carbonate reservoirs // SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Houston, Texas, February 2001. – 2001. – P. 1–17. DOI: 10.2118/65036-MS
33. Kumar R. He J., Nasr-El-Din H. New insight on the effect of oil saturation on the optimum acid injection rate in carbonate acidizing // SPE Improved Oil Recovery Symposium, Tulsa, Oklahoma, USA, April 2014. – 2014. – P. 1–20. DOI: 10.2118/169134-MS
34. Перспективные технологии разработки и вовлечения запасов низкопроницаемых доломитовых коллекторов Восточной Сибири / С.Ю. Паньков, Р.А. Мухутдинов, А.М. Хайдар [и др.] // Нефтяное хозяйство. – 2012. – № 11. – С. 48–51.
35. Taylor K.C., Al-Ghamdi A.H., Nasr-El-Din H.A. Effect of rock type and acidizing additives on acid reaction rates using the rotating disk instrument // International Symposium on Oilfield Chemistry, Houston, Texas, February. – 2003. – P. 1–12. DOI: 10.2118/80256-MS
36. Gdanski R., Van Domelen M.S. Slaying the myth of infinite reactivity of carbonates // SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Houston, Texas, February. – 1999. – P. 1–10. DOI: 10.2118/50730-MS
37. Исследование воздействия кислотогенерирующего состава на керны продуктивных отложений Куубинского лицензионного участка / Г.П. Хижняк, А.М. Амиров, Е.А. Гладких [и др.] // Нефтяное хозяйство. – 2015. – № 3. – С. 31–35.
38. Испытания новых технологий обработки призабойной зоны и ремонтно-изоляционных работ в ПАО «НК «Роснефть» / С.А. Вахрушев, К.В. Литвиненко, А.Е. Фоломеев [и др.] // Нефтяное хозяйство. – 2022. – № 6. – С. 31–37.

39. Технология комплексного воздействия на трещинные нефтенасыщенные карбонатные коллекторы месторождений нефти и газа юга Сибирской платформы / О.А. Брагина, А.Г. Вахромеев, Р.Х. Акчурун [и др.] // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2022. – № 6. – С. 49–54. DOI: 10.33285/0130-3872-2022-6(354)-49-54
40. Влияние доломитизации карбонатных пород Восточной Сибири на эффективность кислотного воздействия // Н.А. Черепанова, Е.Н. Максимова, К.Н. Чертина [и др.] // Нефтепромысловое дело. – 2022. – № 10. – С. 48–53. DOI: 10.33285/0207-2351-2022-10(646)-48-53
41. Wang Y., Hill A.D., Schechter R.S. The optimum injection rate for matrix acidizing of carbonate formation // SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Houston, Texas, October. – 1993. – P. 1–13. DOI: 10.2118/26578-MS
42. Физическое моделирование процессов интенсификации добычи нефти из карбонатных коллекторов / И.В. Язынина, Е.В. Шеляга, М.В. Чертенков, И.Б. Иванишин // Нефтяное хозяйство. – 2015. – № 9. – С. 92–95.
43. In-situ heat system stimulates paraffinic-crude producers in Guff of Mexico / J.P. Ashton, L.J. Kirspel, N.T. Nguyen, D.J. Creuder // SPE and Production Engineering. – 1989. – Vol. 4, no. 2. – P. 157–160. DOI: 10.2118/15660-PA
44. Высокотемпературный режим реакции бинарных смесей и стимулирование добычи нефти на обводненных месторождениях / Е.Н. Александров, П.Е. Александров, Н.М. Кузнецов [и др.] // Нефтехимия. – 2013. – Т. 53, № 4. – С. 312–320.

References

- Glushchenko V.N., Orlov G.A., Silin M.A. Tekhnologicheskie protsessy vskrytiia plastov i dobychi nefiti s ispol'zovaniem obratnykh emul'sii [Technological processes for opening up reservoirs and producing oil using reverse emulsions]. Moscow: Interkontakt Nauka, 2008, 353 p.
- Sergienko V.N. Tekhnologiya vozdeistviia na prizaboiniu zonu plastov iurskikh otlozhenii Zapadnoi Sibiri [Technology of impact on the bottomhole zone of Jurassic formations of Western Siberia]. Saint Petersburg: Nedra, 2005, 207 p.
- Glushchenko V.N., Silin M.A. Neftpromyslovaia khimiia. Tom. 4. Kislotaia obrabotka skvazhin [Oilfield chemistry. Volume. 4. Acid treatment of wells]. Moscow: Interkontakt Nauka, 2010, 703 p.
- Glushchenko V.N., Ptashko O.A., Kharisov R.Ia., Denisova A.V. Kislotnye obrabotki: sostavy, mekhanizmy reaktsii, dizain [Acid treatments: compositions, reaction mechanisms, design]. Ufa: Akademiia nauk Respubliki Bashkortostan, Gilem, 2010, 392 p.
- Glushchenko V.N., Khuzin R.A., Patokina O.Iu., Khizhniak G.P. Prolongirovanno-deistvuiushchie kisloty dlia intensivatsii dobychi nefiti i gaza [Long-acting acids for intensifying oil and gas production]. Perm': Permskii natsional'nyi issledovatel'skii politekhnicheskii universitet, 2021, 467 p.
- Kelland M.A. Promyslovaia khimiia v neftegazovoi otrasli [Field chemistry in the oil and gas industry]. Saint Petersburg: TsOP "Professia", 2015, 608 p.
- Glushchenko V.N., Pozdeev O.V. Voprosy povysheniia effektivnosti kislotnykh sostavov dlia obrabotki skvazhin [Issues of increasing the efficiency of acid compositions for well treatment]. Moscow: VNIIOENG, 1992, 52 p.
- Robert J.A., Crowe C.W. Carbonate acidizing design. Reservoir stimulation. Ed. by M.J. Economides, K.G. Nolte. 3-rd Ed. Houston: Schlumberger Ed. Ser., 2000, pp. 17.1-17.15.
- Karavaev A.N. Analiz effektivnosti obrabotok prizaboinoi zony s primeneniem otkloniaiuushchikh sistem na mestorozhdeniakh Permskogo kraia [Analysis of the efficiency of the bottomhole zone treatment using deviating systems at the fields of the Perm territory]. *Neftpromyslovoe delo*, 2022, no. 5, pp. 32-37. DOI: 10.33285/0207-2351-2022-5(641)-32-37
- Muslimov R.Kh., Orlov G.A., Musabirov M.Kh. Kompleks tekhnologii obrabotki prizaboinoi i udalenoii zon karbonatnykh plastov [Complex of technologies for processing near-wellbore and remote zones of carbonate formations]. *Neftianoe khoziaistvo*, 1995, no. 3, pp. 47–49.
- Zeigman Iu.V., Lysenkov A.V., Mukhametshin V.V. et al. K voprosu vybora tekhnologii kislotnogo vozdeistviia dlia intensivatsii dobychi nefiti [Some aspects of an acidizing technology choice to enhance oil production]. *Geologiya, geofizika i razrabotka nefitnykh i gazovykh mestorozhdenii*, 2017, no. 6, pp. 44-50.
- Glushchenko V.N. Neftpromyslovuiu khimiiu na uroven' vuzovskoi distsipliny [Oil-field chemistry as university course]. *Vestnik Permskogo natsional'nogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Geologiya. Neftgazovoe i gornoe delo*, 2014, no. 11, pp. 130-137.
- Glushchenko V.N., Silin M.A. Neftpromyslovaia khimiia. Tom 3. Prizaboinaia zona plasta i tekhnogennye faktory ee sostoiianiia [Oilfield chemistry. Volume 3. Bottom-hole formation zone and technogenic factors of its condition]. Moscow: Interkontakt Nauka, 2010, 650 p.
- King G.E., Lee R.M. Adsorption and chlorination of mutual solvent used in acidizing. *SPE and Production Engineering*, 1988, vol. 3, no. 2, pp. 205-209. DOI: 10.2118/14432-PA
- Keeney B.R., Frost J.G. Guidelines regarding the use of alcohols in acidic stimulation fluids. *J. of Petroleum technology*, 1975, vol. 27, no. 5, pp. 552-554. DOI: 10.2118/5158-PA
- Glushchenko V.N., Khizhniak G.P. Solianokislyi sostav s ispol'zovaniem lignosul'fonatov tekhnicheskikh dlia obrabotki prizaboinoi zony [Hydrochloric acid composition with usage of technical lignosulfites to treat formation critical zone]. *Geologiya, geofizika i razrabotka nefitnykh i gazovykh mestorozhdenii*, 2010, no. 9, pp. 55-60.
- Verderevskii Iu., Arefev Iu., Chaganov M., Gainullin N. Intensifikatsiia dobychi nefiti iz karbonatnykh kollektorov s primeneniem tekhnologii glubokoi kislotnoi obrabotki skvazhin [Intensification of oil production from carbonate reservoirs using deep acid treatment technologies]. *Nefteservis*, 2011, no. 3 (15), pp. 52-54.
- Iliushin P.Iu., Rakhimzianov R.M., Solov'ev D.Iu., Kolychev I.Iu. Analiz provedeniia geologo-tekhnicheskikh meropriiati po uvelicheniiu produktivnosti dobyvaiushchikh skvazhin na nefitnykh mestorozhdeniakh Permskogo kraia [Analysis of well intervention aimed at oil production enhancement in the Perm krai's fields]. *Vestnik Permskogo natsional'nogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Geologiya. Neftgazovoe i gornoe delo*, 2015, no. 15, pp. 81-89. DOI: 10.15593/2224-9923/2015.15.9
- Mumallah N.A. Do fluid loss control additives performance claimed in acid-fracturing treatments. *SPE Formation Damage Control Conference, Lafayette, Louisiana, February 1998*, pp. 575-586. DOI: 10.2118/39581-MS
- Sentemov A.A., Dorfman M.B. Issledovanie vliianiia zagushchaiushchikh dobavok na effektivnost' soliano-kislotnoi obrabotki karbonatnykh plastov [Study of thickening additives influence on the efficiency of carbonate formations acid treatment]. *Geologiya, geofizika i razrabotka nefitnykh i gazovykh mestorozhdenii*, 2022, no. 3, pp. 60-65. DOI: 10.33285/2413-5011-2022-3(363)-60-65
- Crema S.C.Pat. 4676916 US, Cl¹ E21B43/27. Acidizing concentrates for oil well acidizing systems. Publ. 30.06.1987.
- Litvin V.T., Strizhnev K.V., Shevchuk T.N., Roshchin T.V. Kislotaia obrabotka prizaboinoi zony plasta bazhenovskoi svity posle provedeniia gidrorazryva plasta [The acid treatment of the well on Bazhenov oil formation after hydraulic fracturing operation]. *Neftianoe khoziaistvo*, 2018, no. 4, pp. 70-73. DOI: 10.24887/0028-2448-2018-4-70-73
- Zakirov I.S., Zakharova E.F., Latfullin A.A. et al. Issledovanie fiziko-khimicheskikh svoistv kislotnykh sostavov i razrabotka ikh retseptur dlia intensivatsii pritoka nefiti iz domanikovykh otlozhenii [Study of physicochemical properties and development of formulations of acid compositions for intensifying the influx of oil from Domanic deposits]. *Neftianoe khoziaistvo*, 2019, no. 11, pp. 120-123. DOI: 10.24887/0028-2448-2019-11-120-123
- Gilaev G.G., Malyshev A.S., Telin A.G. et al. Kompleksnoe reshenie problem soleotlozheniia v OOO "RN-Iugansk-neftgaz" [Comprehensive solution to problems of salt deposition at LLC RN-Yugansk-neftgaz]. *Nauchno-tekhnicheskii vestnik OAO "NK "Rosneft"*, 2012, no. 1, pp. 28-33.
- Hoefner M.L., Fogler H.S., Stenius P., Sjöblom J. Role of acid diffusion in matrix acidizing of carbonates. *J. of Petroleum technology*, 1987, vol. 39, no. 2, pp. 203-208. DOI: 10.2118/13564-PA
- Gardner T.R., Wood F. Acids aided by microemulsions increase permeability. *Petroleum Engineer International*, 1989, vol. 61, no. 7, pp. 27-29.
- Ibragimov R.G., Ganiev R.R. Tekhnologiya intensivatsii dobychi nefiti i povysheniia nefteotdachi plastov s ispol'zovaniem kislotnykh dispersii i mikroemul'sii [Technology for intensifying oil production and increasing oil recovery using acid dispersions and microemulsions]. *Neftpromyslovoe delo*, 1997, no. 4-5, pp. 24-28.
- Shcherbanenko B.T., Matveenko V.N., Gusev V.I. et al. Sostav mikroemul'sii dlia obrabotki prizaboinoi zony plasta [Composition of microemulsion for treatment of the bottomhole formation zone]. Avtorskoe svidetel'stvo 1743252 SSSR (1989).
- Shumakher M.Iu., Kononov V.V., Mel'nikov A.P. Issledovanie dispersnykh i reologicheskikh svoistv uglevodorodsoderzhashchikh emul'sii i ikh effektivnosti v udaleni asfal'tosmoloparaffinovykh otlozhenii [Studying dispersed and rheological properties of hydrocarbon-containing acid emulsions and their efficiency in removing asphalt-resin-paraffin deposits]. *Izvestiia vuzov. Neft' i gaz*, 2020, no. 2, pp. 128-139. DOI: 10.31660/0445-0108-2020-2-128-139
- Nierode D.E., Kruk K.F. An evaluation of acid fluid loss additives retarded acids and acidized fracture conductivity. *Fall Meeting of the Society of Petroleum Engineers of AIME, Las Vegas, Nevada, September, 1973*, pp. 1-12. DOI:10.2118/4549-MS
- Bartko K.M., Conway M.W., Krawietz T.E. et al. Field and laboratory experience in closed fracture acidizing the Lisburne field, Prudhoe Bay, Alaska. *Paper SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Washington, D.C., October 1992*, pp. 923-931. DOI: 10.2118/24855-MS

32. Nasr-El-Din H.A., Lynn J.D., Taylos K.S. Lab testing and field application of a large-scale acetic-acid-based treatments in a newly developed carbonate reservoirs. *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Houston, Texas, February 2001*, 2001, pp. 1-17. DOI: 10.2118/65036-MS
33. Kumar R. He J., Nasr-El-Din H. New insight on the effect of oil saturation on the optimum acid injection rate in carbonate acidizing. *SPE Improved Oil Recovery Symposium, Tulsa, Oklahoma, USA, April 2014*, pp. 1-20. DOI: 10.2118/169134-MS
34. Pan'kov S.Iu., Mukhutdinov R.A., Khaidar A.M. et al. Perspektivnye tekhnologii razrabotki i вовлечeniia zapasov nizkopronitsaemykh dolomitovykh kollektorov Vostochnoi Sibiri [Promising technologies for the development and involvement of reserves of low-permeability dolomite reservoirs in Eastern Siberia]. *Neftianoe khoziaistvo*, 2012, no. 11, pp. 48-51.
35. Taylor K.C., Al-Ghamdi A.H., Nasr-El-Din H.A. Effect of rock type and acidizing additives on acid reaction rates using the rotating disk instrument. *International Symposium on Oilfield Chemistry, Houston, Texas, February, 2003*, pp. 1-12. DOI: 10.2118/80256-MS
36. Gdanski R., Van Domelen M.S. Slaying the myth of infinite reactivity of carbonates. *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Houston, Texas, February, 1999*, pp. 1-10. DOI: 10.2118/50730-MS
37. Khizhniak G.P., Amirov A.M., Gladkikh E.A. et al. Issledovanie vozdeistviia kislotogeneriruiushchego sostava na kerny produktivnykh otlozhenii Kuiubinskogo litsenzionnogo uchastka [Study of the acid-generating composition effect on the cores of the productive deposits of the Kuyumbinskiy license area]. *Neftianoe khoziaistvo*, 2015, no. 3, pp. 31-35.
38. Vakhrushev S.A., Litvinenko K.V., Folomeev A.E. et al. Ispytaniia novykh tekhnologii obrabotki prizaboinoi zony i remontno-izoliatsionnykh rabot v PAO "NK "Rosneft" [Testing of new technologies for bottom-hole treatment and water shutoff jobs in Rosneft Oil Company]. *Neftianoe khoziaistvo*, 2022, no. 6, pp. 31-37. DOI: 10.24887/0028-2448-2022-6-31-37
39. Bragina O.A., Vakhromeev A.G., Akchurin R.Kh. et al. Tekhnologiya kompleksnogo vozdeistviia na treshchinnye neftenasyschennye karbonatnye kollektory mestorozhdenii nefti i gaza iuga Sibirskoi platformy [Technology of the integrated impact on fractured oil-saturated carbonate reservoirs of oil and gas fields in the south of the Siberian platform]. *Stroitel'stvo neftyanykh i gazovykh skvazhin na sushe i na more*, 2022, no. 6, pp. 49-54. DOI: 10.33285/0130-3872-2022-6(354)-49-54
40. Cherepanova N.A., Maksimova E.N., Chertina K.N. et al. Vliianie dolomitizatsii karbonatnykh porod Vostochnoi Sibiri na effektivnost' kislotnogo vozdeistviia [Influence of the carbonate rocks dolomitization in the Eastern Siberia on the acid impact efficiency]. *Neftepromyslovoe delo*, 2022, no. 10, pp. 48-53. DOI: 10.33285/0207-2351-2022-10(646)-48-53
41. Wang Y., Hill A.D., Schechter R.S. The optimum injection rate for matrix acidizing of carbonate formation. *SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Houston, Texas, October, 1993*, pp. 1-13. DOI: 10.2118/26578-MS
42. Iazynina I.V., Sheliaga E.V., Chertentkov M.V., Ivanishin I.B. Fizicheskoe modelirovanie protsessov intensivatsii dobychi nefti iz karbonatnykh kollektorov [Physical modeling of production stimulation in low permeability carbonate reservoirs]. *Neftianoe khoziaistvo*, 2015, no. 9, pp. 92-95.
43. Ashton J.P., Kirspel L.J., Nguyen N.T., Creduer D.J. In-situ heat system stimulates paraffinic-crude producers in Guff of Mexico. *SPE and Production Engineering*, 1989, vol. 4, no. 2, pp. 157-160. DOI: 10.2118/15660-PA
44. Aleksandrov E.N., Aleksandrov P.E., Kuznetsov N.M. et al. Vysokotemperaturnyi rezhim reaktsii binarnykh smesei i stimulirovanie dobychi nefti na obvodnennykh mestorozhdeniiakh [High-temperature reaction regime of binary mixtures and stimulation of oil production in water-flooded fields]. *Neftekhimiia*, 2013, vol. 53, no. 4, pp. 312-320.

Финансирование. Исследование не имело спонсорской поддержки.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Вклад авторов равноценен.