

Необходимость совершенствования методов интенсификации добычи нефти на нефтяных месторождениях Республики Татарстан приуроченных к карбонатным отложениям обусловлена несколькими причинами. Среди них, низкие темпы отбора нефти, высокая скорость обводнения добывающих скважин и невысокие значения коэффициента извлечения нефти. С учетом того, что доля залежей нефти в карбонатных коллекторах в структуре запасов месторождений Татарстана постоянно увеличивается в связи с выработкой запасов из терригенных коллекторов, вопрос увеличения коэффициента нефтеизвлечения и интенсификации добычи нефти из карбонатных коллекторов является одним из наиболее актуальных [1]. В случае, когда речь идет об интенсификации добычи нефти из карбонатных коллекторов технологии, как правило, базируются на солянокислотных составах, которые способны растворять карбонаты — известняки, доломиты, доломитизированные известняки, слагающие продуктивные горизонты нефтяных и газовых месторождений. Эффективность солянокислотных обработок в первую очередь зависит от глубины проникновения кислоты в пласт, полноты растворения в кислоте зерен коллектора, охвата пласта воздействием кислотного раствора и особенно от обводненности скважин [2-4]. При использовании растворов соляной кислоты, могут возникнуть проблемы, связанные с высокими значениями коррозии стали, межфазного натяжения на границе с углеводородами, вторичным осадкообразованием, повышенной скоростью реакции с водонасыщенной породой, а также с образованием осадков и эмульсий при контакте с пластовыми флюидами. Всё это приводит к снижению эффективности кислотных обработок [5]. Поэтому разработка эффективных добавок для растворов соляной кислоты, применяемых при обработке карбонатных коллекторов, предотвращающих вышеуказанные проблемы, является практически важной задачей. В качестве образцов для создания многофункциональных добавок, вводимых в ингибированные кислотные составы, в настоящей работе были рассмотрены образцы катионных, анионных и цвиттер-ионных ПАВ, а также их смеси. Первоначальной задачей при разработке композиции ПАВ явилось исследование их поверхностно-активных свойств и определение закономерностей изменения скорости растворения карбонатной породы. Основное назначение ПАВ в кислотном растворе – снижение межфазного натяжения на границе раздела с углеводородами [6]. Результаты исследований межфазного натяжения водных растворов ПАВ представлены на рисунке 1. Из рисунка видно, что наиболее эффективными ПАВ являются КатаПАВ, БетаПАВ и Сульфолон, так как они обладают наименьшими значениями межфазного натяжения в интервале исследуемых концентраций (0,1-1,0 мас.% содержания основного вещества). Наименьшие значения межфазного натяжения наблюдаются при концентрации этих ПАВ в водных растворах более 0,5 мас.%. При выборе ПАВ также учитывалось то, что катионные и цвиттер-ионные ПАВ

способны при взаимодействии с анионными ПАВ образовывать межмолекулярные комплексы, что может позволить получить синергетический эффект снижения межфазного натяжения. Действительно, из рис.1 видно, что смешенные растворы КатаПАВ и КарбоксиПАВ обладают меньшим межфазным натяжением по сравнению с индивидуальными растворами. Поэтому для дальнейших исследований был выбран состав КатаПАВ/КарбоксиПАВ (0,75/0,25). Для солянокислотных составов, приготовленных на основе указанной композиции, были определены межфазное натяжение на границе с толуолом, показатели растворимости карбонатной породы и вторичное осадкообразование в кислотных составах. Рис. 1 - Межфазное натяжение водных растворов ПАВ на границе с толуолом Из рис. 2 видно, что добавление композиции ПАВ позволяет снизить межфазное натяжение 15 мас.-%-й соляной кислоты более чем в 20 раз. Рис. 2 - Зависимость межфазного натяжения 15 мас.-%-й соляной кислоты от концентрации композиции ПАВ Далее проводились исследования влияния добавки композиции ПАВ на скорость реакции кислотных растворов с карбонатной породой. В экспериментах использовалась 15 мас.-%-ая ингибированная соляная кислота. Результаты исследования приведены на рис. 3. Из приведенных кинетических зависимостей видно, что введение ПАВ в соляную кислоту приводит к снижению скорости растворения образца в начале кислотного воздействия (10 мин) и последующему увеличению скорости реакции через 30, 90 и 300 мин. Первоначально (в первые 10 минут) исследуемые ПАВ снижают скорость реакции соляной кислоты с карбонатной породой в следующей последовательности: 0,5%-ный раствор (2,1 раза), 2%-ный раствор (3,5 раза), 4%-ный раствор (3,8 раза), 6%-ный раствор (4 раза). ПАВ снижают скорость реакции соляной кислоты с карбонатной породой в следующей последовательности: 0,5%-ный раствор (2,1 раза), 2%-ный раствор (3,5 раза), 4%-ный раствор (3,8 раза), 6%-ный раствор (4 раза). Рис. 3 - Кинетика растворимости карбонатной породы в кислотных растворах на основе ингибированной соляной кислоты и растворов ПАВ разной концентрации В течение 90 мин, исследуемые ПАВ увеличивают скорость реакции соляной кислоты с карбонатной породой в следующей последовательности: 0,5%-ный раствор (12 раз), 2%-ный раствор (22 раза), 4%-ный раствор (23 раза), 6%-ный раствор (24 раза). Другим требованием, предъявляемым к кислотным составам, является способность удерживать осадки гидрата окиси трехвалентного железа образующегося в ходе нейтрализации соляной кислоты. Результаты определения предельного содержания  $FeCl_3$  при котором отсутствует осадкообразование представлены в таблице 1. Таблица 1 - Предельное содержание  $FeCl_3$  в 12 мас.-% соляной кислоте, при котором отсутствует осадкообразование

Концентрация ПАВ, мас.-%	Предельное содержание $FeCl_3$ , при котором отсутствует осадкообразование, г/л
0,001	0,5
0,5	4,81
2,0	5,77
4,0	10,12
6,0	11,87

Из приведенных результатов видно, что наибольшее количество осадков гидроокиси железа удерживают кислотные

композиции, содержащие 6,0 мас.%. На основе проведенных исследований по межфазному натяжению, замедлению скорости реакции лучшими можно признать кислотные составы содержащие композицию ПАВ КатаПАВ/КарбоксиПАВ (0,75/0,25) при концентрации 6,0 мас.%. Таким образом, в работе было установлено, что композиции, включающие катионноактивные и анионоактивные ПАВ обладают синергетическим эффектом в отношении снижения межфазного натяжения на границе с углеводородами и скорости реакции с карбонатной породой за счет образования межмолекулярного комплекса. Были разработаны кислотные составы на основе раствора 12-24%-ной ингибированной соляной кислоты и полученной композиции ПАВ, обладающие низким значением межфазного натяжения на границе с углеводородами, сниженной скоростью реакции с карбонатной породой, не вызывающие вторичного осадкообразования, а также осадков и эмульсий при контакте с пластовыми флюидами и позволяющие, за счет вышеперечисленных свойств, увеличить эффективность кислотных обработок карбонатных коллекторов.