

О. В. Андреев¹, С. М. Антонов¹, К. В. Киселёв²

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВЯЗКИХ РАСТВОРОВ HCl С КАЛЬЦИТОМ И ДОЛОМИТОМ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ

¹ Институт химии Тюменского государственного университета, Российская Федерация, 625003, Тюмень, ул. Перекопская, 15а

² Тюменское отделение «СургутНИПИнефть», ОАО «Сургутнефтегаз», Российская Федерация, 625003, Тюмень, ул. Розы Люксембург, 12а

Рассмотрены реакции взаимодействия вязких водно-солевых ($C_{\text{NaCl}} = 15$ мас. %) растворов HCl (12 мас. %) с минералами карбонатных пород составов CaCO_3 , $\text{Ca}_{1,16}\text{Mg}_{0,84}(\text{CO}_3)_2$ в квазистатических условиях при $t = 10, 17, 25^\circ\text{C}$. При увеличении вязкости раствора HCl биополимерами ксантан, склероглюкан и раствором ПАВ амидоалкилбетаина, реакции кислотно-карбонатного взаимодействия протекают в диффузионной области. Значения кажущейся энергии активации E_a реакций взаимодействия HCl с доломитом и кальцитом определяются структурно-механическими свойствами жидкой фазы. Вязкие растворы HCl устойчивы более четырёх часов при $t = 12^\circ\text{C}$, $P = 10$ МПа, $C_{\text{NaCl}} = 15$ мас. %. Вязкость мицеллярного раствора HCl (12 мас. %) + амидоалкилбетаин (6,5 мас. %) равная 109 мПа·с при нейтрализации увеличивается до более чем 600 мПа·с. Происходит изменение размера мицелл. В исходном мицеллярном растворе 60% мицелл имеют размеры в пределах 1–10 нм, 40% от 200–1000 нм. После протекания реакций с карбонатами размеры мицелл увеличиваются до 2000–7000 нм, изменяются структурно-механические свойства жидкости. По данным зондовой микроскопии отмечен равномерный профиль растворения карбонатов CaCO_3 , $\text{Ca}_{1,16}\text{Mg}_{0,84}(\text{CO}_3)_2$ растворами HCl высокой вязкости. Библиогр. 20 назв. Ил. 5. Табл. 2.

Ключевые слова: растворы HCl, вязкие растворы, кислотная обработка, энергия активации реакции, кальцит, доломит.

O. V. Andreev¹, S. M. Antonov¹, K. V. Kiselev²

REACTION BETWEEN GELLED HCl AND CALCITE OR DOLOMITE AT HIGH MINERALIZATION

¹ Institute of Chemistry of Tyumen State University, 15a, Perekopskaya ul., Tyumen, 625003, Russian Federation

² Tyumen department of “SurgutNIPIneft”, Surgutneftegaz Corp., 12a, ul. Rosy Lyuksemburg, Tyumen, 625003, Russian Federation

The paper is devoted to reactions of the interaction of gelled aqueous salt solutions ($C_{\text{NaCl}} = 15$ wt %) of HCl (12 wt %) with CaCO_3 , $\text{Ca}_{1,16}\text{Mg}_{0,84}(\text{CO}_3)_2$ carbonate core minerals on the quasi-static conditions at a temperature of 10, 17, 25°C. Increase of HCl viscosity by xanthan gum, scleroglucan biopolymers and amidoalkylbetaine, reactions of acid-carbonate interaction take place in the diffusion region. The values of apparent activation energy E_a reactions between HCl with dolomite and calcite are determined by the structural and mechanical properties of the liquid phase. Viscosity of HCl is stable for more than 4 hours at $t = 12^\circ\text{C}$, $P = 10$ MPa, $C_{\text{NaCl}} = 15$ wt %. Viscosity of micellar solution HCl (12 wt %) + Amidoalkylbetaine (6,5 wt %) is equal to 109 mPa·s, at neutralization increases to more than 600 mPa·s. Initial micellar solution has 60 wt % of the micelles with a size in the range from 1 to 10 nm, 40 wt % of micelles have sizes 200–1000 nm. The sizes of micelles are increased to 2000–7000 nm, structural and mechanical properties of the solution are change. Homogeneous profile of dissolution of carbonate CaCO_3 , $\text{Ca}_{1,16}\text{Mg}_{0,84}(\text{CO}_3)_2$ after interaction with gelled HCl was imaged by electron microscope. Refs 20. Figs 5. Tables 2.

Keywords: HCl solutions, gelled acid, viscosity, acid treatment, activation energy of reaction, calcite, dolomite.

Введение. Изучение реакции растворов минеральных и органических кислот различной концентрации с карбонатными минералами имеет теоретическое и прикладное значение [1–3]. Растворы HCl используют при воздействии на продуктивные карбонатные пласты для создания в них каналов растворения для интенсификации притоков углеводородов [4].

Для реакций водных растворов HCl с карбонатными минералами CaCO_3 , $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ экспериментально установлены константы скорости реакции k , энергия активации E_a реакций при температуре $t = -25 \div 100^\circ\text{C}$ и давлении $P = 0,103 \div 7,5$ МПа [5–10]. Однако применение раствора HCl затруднено ввиду его высокой реакционной способности, кислота нейтрализуется вблизи от забоя скважины. Для замедления кислотно-карбонатного взаимодействия применяют растворы ПАВ, эмульсии, соразработители, полимеры [11].

Перспективным является увеличение вязкости водных растворов HCl [12, 13]. Высокая вязкость жидкости при воздействии на нефтяные пласты приводит не только к снижению скорости реакции, но и к увеличению охвата пласта воздействием [14]. Для повышения вязкости растворов HCl используют биополимеры, такие как ксантан, склероглюкан и растворы ПАВ, например амидоалкилбетаина. Ксантан — биополимер с общей формулой $[\text{C}_{35}\text{H}_{49}\text{O}_{29}]_n$, который образуется при синтезе бактериями *Xanthomonas campestris*, состоит из маннозы, глюкозы, пировиноградной и глюкуроновой кислот. Склероглюкан — линейный β -1,3-глюкан, выделяемый грибом *Sclerotium glaucinum*. К каждому третьему остатку в цепи присоединена одна D-глюкопиранозильная группа. Амидоалкилбетаин — амфотерное ПАВ с общей формулой $[\text{R}-\text{CO}-\text{NCH}_2\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_6)-\text{C}_3\text{H}_6\text{CO}_2^-]$, где R — смесь прямоцепных алкильных остатков $\text{C}_{10}\text{H}_{21}-\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ [15–17].

Карбонатные месторождения Восточной Сибири характеризуются аномально низкими термобарическими параметрами ($P_{\text{пл.}} = 10 \div 12$ МПа, $t_{\text{пл.}} = 10 \div 18^\circ\text{C}$) и высоким содержанием NaCl (150 г/л). Отсутствие исследований реакций между растворами HCl высокой вязкости и минералами карбонатных пород (CaCO_3 , $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) в условиях высокой минерализации пластовой воды при низких температурах сдерживает промышленное применение кислотных обработок для карбонатных месторождений Восточной Сибири.

Целями исследования являются установление зависимостей между кинетическими характеристиками (k , E_a) гетерогенной реакции взаимодействия минералов кальция, доломита с минерализованными водными ($C_{\text{NaCl}} = 15$ мас. %) растворами HCl (12 мас. %), высокая вязкость которых создаётся добавлением ксантана, склероглюкана и амидоалкилбетаина, изучение изменений поверхностной структуры минералов в результате их взаимодействия с вязкими растворами HCl.

Экспериментальная часть. Для приготовления пяти вязких минерализованных кислотных составов в водно-солевой раствор HCl ($C_{\text{NaCl}} = 15$ мас. %; $C_{\text{HCl}} = 12$ мас. %) вносили навески биополимеров: ксантана (0,5 мас. %), склероглюкана (0,5 мас. %) и амидоалкилбетаина (6,5 мас. %) либо ПАВ при постоянном перемешивании со скоростью 300 об./мин. Перемешивание проводили в течение 20 мин при добавлении раствора ПАВ, в течение 40 мин — при добавлении биополимеров. Вязкость и стабильность растворов во времени устанавливали на ротационном вискозиметре НТНР 5550 (Chandler Engineering, США) согласно нормам API RP-39: при скорости сдвига $25-100 \text{ c}^{-1}$, в течение $\tau = 40 \div 1490$ мин.

Исследуемые карбонатные образцы экстрагировали в аппарате Сокслета для удаления углеводородных компонентов нефти. Цикл отмыва нефти повторяли несколько

раз в течение 24 ч. После экстракции образцы помещали в сушижаровый термошкаф и высушивали при температуре $105 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение 12 ч до постоянной массы.

Фазовый состав карбонатных образцов устанавливали на дифрактометре ДРОН-7, в CuK_α -излучении, фильтр — Ni. Параметры элементарной ячейки фаз определяли из рефлексов в области углов $2\theta = 2 \div 62^\circ (\pm 0,02^\circ)$, погрешность не превышала $\pm 0,0002$ нм.

Энергодисперсионный микронзондовый анализ и топографию поверхности образцов доломита и кальцита проводили на аналитическом энергодисперсионном микронзондовом микроскопе JEOL JSM-638 OLA. По результатам энергодисперсионного анализа доломит имеет химический состав $\text{Ca}_{1,16}\text{Mg}_{0,84}(\text{CO}_3)_2$ (рис. 1, табл. 1).

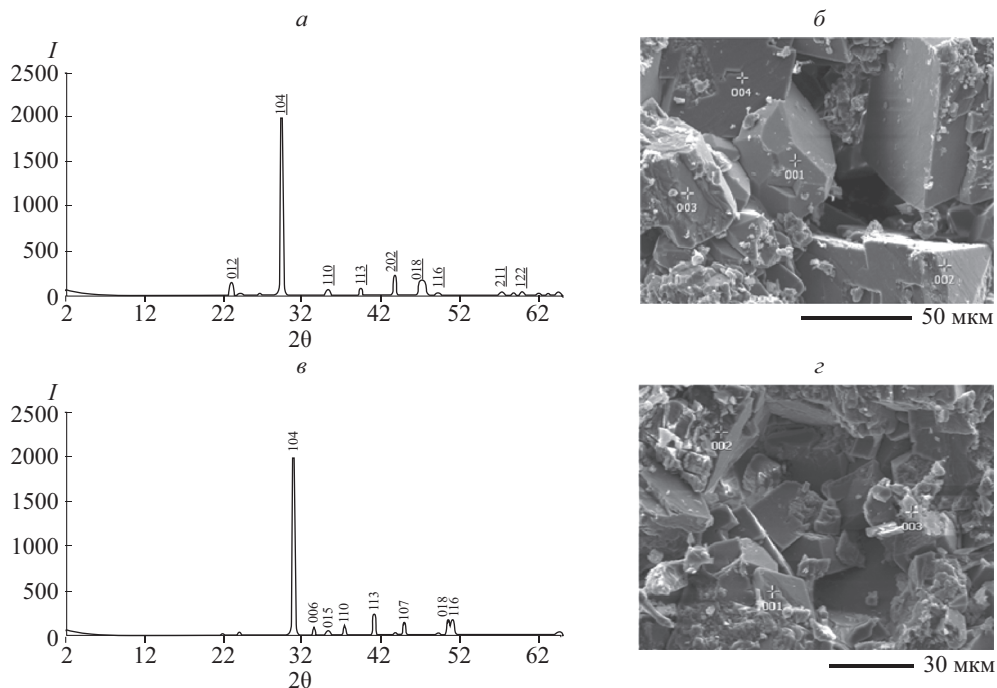


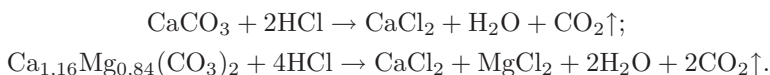
Рис. 1. Дифрактограммы и микрофотографии сколов образцов кальцита (а, б) и доломита (в, з)

Таблица 1

Результаты рентгеноспектрального анализа распределения элементов в минералах кальцит и доломит

Элемент	C	O	Mg	Ca	Ca/Mg
Кальцит					
001	19,96	44,92	—	35,11	—
002	23,92	44,52	—	31,56	—
003	18,79	45,79	—	35,42	—
004	18,61	42,74	—	38,02	—
Доломит					
001	19,23	46,03	14,73	20,00	1,36
002	18,86	46,83	14,36	19,95	1,39
003	17,54	46,34	14,23	21,90	1,53

Цилиндрические образцы CaCO_3 и $\text{Ca}_{1,16}\text{Mg}_{0,84}(\text{CO}_3)_2$ в эквивалентном количестве HCl (12 мас. %) растворяли в квазистатических условиях — в открытом реакторе при давлении $P = 0,103$ МПа. Выделяющийся CO_2 обеспечивал конвекцию реакционной смеси:



Минералы CaCO_3 и $\text{Ca}_{1,16}\text{Mg}_{0,84}(\text{CO}_3)_2$ растворяли в водно-солевом растворе HCl (12 мас. %, х. ч.) — 1, растворе HCl с добавлением неионогенного ПАВ — Неонол РХП-20 (3 мас. %) (стандартный кислотный раствор для кислотных обработок) — 2, растворе HCl с добавлением биополимера ксантан (0,5 мас. %) — 3, растворе HCl с добавлением биополимера склероглюкан (0,5 мас. %) — 4, растворе HCl с добавлением амидоалкилбетаина (6,5 мас. %) — 5. Номера растворов соответствуют их номерам в табл. 2 и на рис. 2–5. Образцы карбонатов CaCO_3 и $\text{Ca}_{1,16}\text{Mg}_{0,84}(\text{CO}_3)_2$ цилиндрической формы помещали в термостатический реактор с кислотными растворами при $t = 10, 17, 25^\circ\text{C}$. Для опытов выбраны низкопроницаемые образцы (с газопроницаемостью по гелию $0,0128\text{--}0,0131$ мкм²), что минимизирует вероятность поглощения жидкой фазы образцами и определяет корректность заключения об убыли массы образца за счёт его растворения.

Убыли масс карбонатных образцов в кислотных растворах фиксировали в виде кинетических кривых, которые аппроксимировали уравнением Авраами—Ерофеева—Колмогорова [18]

$$\alpha = 1 - \exp(-k\tau^n),$$

где α — убыль массы породы, г; τ — время обработки, мин; k — эффективная константа реакции.

Показатель n характеризует направление роста зародышей глобулы CO_2 и равен 4 (трёхмерный рост, немгновенное зародышеобразование).

С помощью поправки Саковича определяли константу скорости убыли массы карбонатов:

$$K = nk^{1/n}.$$

Энергию активации E_a реакции взаимодействия кислотных растворов с минералами CaCO_3 и $\text{Ca}_{1,16}\text{Mg}_{0,84}(\text{CO}_3)_2$ определяли по уравнению Аррениуса

$$K = A \exp(-E_a/(RT)),$$

где K — константа скорости реакции; A — предэкспоненциальный множитель; E_a — энергия активации реакции, Дж/моль; R — универсальная газовая постоянная, кДж/(кмоль·К); T — температура, К.

Размер мицелл ПАВ-кислотного раствора определяли на лазерном дифрактометре Microtrac Zetatrac, в кювете 10 см³, в течение 6 мин.

Результаты и обсуждение. Компоненты реакционной системы кальцит и доломит по данным РФА являются фазово-однородными, кристаллизуются в гексагональной сингонии. Параметры элементарной ячейки минерала CaCO_3 составили: $a = 4,9887(4)$ Å, $c = 17,056(36)$ Å; минерала $\text{Ca}_{1,16}\text{Mg}_{0,84}(\text{CO}_3)_2$: $a = 4,7992(6)$ Å, $c = 15,995(93)$ Å.

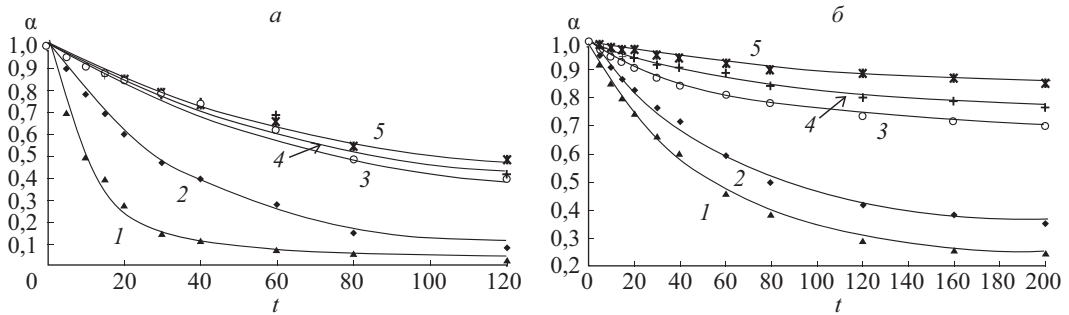


Рис. 2. Убыль массы образцов минералов CaCO_3 (а) и $\text{Ca}_{1,16}\text{Mg}_{0,84}(\text{CO}_3)_2$ (б) при температуре в системе 17°C :

1 – HCl (12 мас. %, х. ч.); 2 – HCl + Неонол РХП-20 (3 мас. %); 3 – HCl + Ксантан (0,5 мас. %); 4 – HCl + Склероглюкан (0,5 мас. %); 5 – HCl + Амидоалкилбетаин (6,5 мас. %)

Зависимости убыли масс образцов CaCO_3 и $\text{Ca}_{1,16}\text{Mg}_{0,84}(\text{CO}_3)_2$ от времени (рис. 2) при взаимодействии с вязкими и стандартными кислотными растворами аппроксимированы уравнением Авраами–Ерофеева–Колмогорова. Значения констант скоростей реакций рассчитаны для температур $t = 10, 17, 25^\circ\text{C}$ (табл. 2).

Таблица 2

Константы скорости реакции растворения k и кажущаяся энергия активации E_a реакции взаимодействия минералов CaCO_3 , $\text{Ca}_{1,16}\text{Mg}_{0,84}(\text{CO}_3)_2$ с растворами HCl в квазистатических условиях при $t = 10 \div 25^\circ\text{C}$

Кислотный раствор	Растворение CaCO_3				Растворение $\text{Ca}_{1,16}\text{Mg}_{0,84}(\text{CO}_3)_2$			
	$K, 10^{-3}\text{c}^{-1}$			$E_a,$ кДж/моль	$K, 10^{-3}\text{c}^{-1}$			$E_a,$ кДж/моль
	10°C	17°C	25°C		10°C	17°C	25°C	
1	14,2	18,4	23,9	24,3	5,9	8,68	13,6	38,9
2	9,4	14,3	19,7	34,5	0,71	1,2	2,2	53,4
3	0,2	0,39	0,72	59,8	0,086	0,17	0,41	72,9
4	0,27	0,64	0,98	59,4	0,11	0,21	0,5	72,1
5	0,12	0,19	0,46	63	0,018	0,04	0,095	78,2

Энергия активации E_a реакции взаимодействия раствора HCl с кальцитом составляет 19,8 кДж/моль, с доломитом 34,1 кДж/моль. Поскольку энергия активации для кальцита $E_a < 20$ кДж/моль, то реакция протекает в диффузионной области. При $E_a > 40$ кДж/моль реакция контролируется непосредственно стадией химического превращения. Промежуточному значению энергии активации $20 < E_a < 40$ кДж/моль соответствует диффузионно-химическая область [4]. Минерализация водного раствора ($C_{\text{NaCl}} = 15$ мас. %) смещает протекание реакции из преимущественно диффузионной области в диффузионно-химическую область. Энергия активации реакции минерализованного раствора HCl с кальцитом для интервала температур $t = 10 \div 25^\circ\text{C}$ составила 24,3 кДж/моль (табл. 2).

Динамическая вязкость раствора HCl с добавлением ксантана (0,5 мас. %) составляет $\eta = 126$ мПа·с, с добавлением амидоалкилбетаина (6,5 мас. %) – $\eta = 109$ мПа·с, с добавлением склероглюкана (0,5 мас. %) – $\eta = 139$ мПа·с (со скоростью сдвига 25 c^{-1} , $t = 12^\circ\text{C}$, $P = 10$ МПа) (рис. 3, а). Увеличение скорости сдвига до 100 c^{-1} приводит к снижению вязкости кислотных составов, что говорит о придании раствору HCl

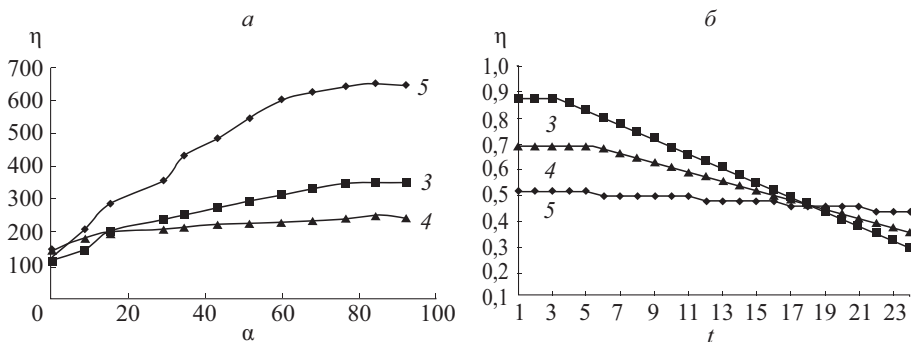


Рис. 3. Зависимость динамической вязкости вязких кислотных растворов от степени нейтрализации HCl (12 мас. %) кальцитом (а) и от времени (б):
 3 – HCl + Ксантан (0,5 мас. %); 4 – HCl + Склероглюкан (0,5 мас. %);
 5 – HCl + Амидоалкилбетаин (6,5 мас. %)

псевдопластичных свойств при добавлении биополимеров и раствора ПАВ. Раствор HCl (12 мас. %) с добавлением амидоалкилбетаина стабилен в течение 24 ч при постоянном вращении в роторе вискозиметра со скоростью сдвига 100 с^{-1} (рис. 3, б). Как правило, при кислотной обработке выдержка на кислотно-карбонатное взаимодействие после закладки составов в пласт составляет 0,5–3 ч [4]. Растворы HCl с добавлением 0,5 мас. % ксантана и 0,5 мас. % склероглюкана стабильны в течение 4 и 6 ч соответственно. Исходя из полученных данных, сделан вывод о возможности применения исследуемых составов для воздействия на карбонатные пласты.

При увеличении вязкости раствора HCl снижается коэффициент массопереноса, что существенно замедляет скорость кислотно-карбонатного взаимодействия. Кажущаяся энергия активации E_a для реакции растворения CaCO_3 в растворе HCl с добавкой амидоалкилбетаина составляет 63 кДж/моль, с добавлением биополимеров ксантан (0,5 мас. %) и склероглюкан (0,5 мас. %) — 59,8 и 59,4 кДж/моль соответственно (см. табл. 2). Из чего сделано заключение о смещении реакции взаимодействия вязких растворов HCl с CaCO_3 в химическую область.

Для понимания причин значительного увеличения вязкости в растворе 5 (рис. 3, а) установлены размеры мицелл до и после нейтрализации HCl карбонатами на лазерном дифрактометре Microtrac Zetatrac (рис. 4).

До кислотно-карбонатного взаимодействия в растворе существует сложная мицеллярная система. Более 60% мицелл раствора имеют размер в пределах 1–10 нм (рис. 4, а); предполагаемая форма данных мицелл — сферическая. Агрегаты с размерами 200–1200 нм представляют собой стержнеобразные мицеллы, присутствие которых обеспечивает повышенную вязкость раствора. После полной выработки HCl частицы мицеллярного раствора имеют размер более 2000–5000 нм, изменение структуры мицелл коррелирует с увеличением вязкости раствора. При появлении катионов Ca^{2+} сферические мицеллы ПАВ трансформируются в стержнеобразные, с последующим переплетением последних [13, 15]. При этом наблюдается значительное увеличение динамической вязкости раствора до $\eta = 600 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ (при скорости сдвига 25 с^{-1}) (см. рис. 3, а).

Для проведения кислотных обработок сравнивались вязкие кислотные растворы со стандартным кислотным раствором (HCl — 12 мас. %, Неонол РХП-20 — 3 мас. %). В условиях высокой минерализации ($C_{\text{NaCl}} = 15 \text{ мас. \%}$) происходит выпадение белого

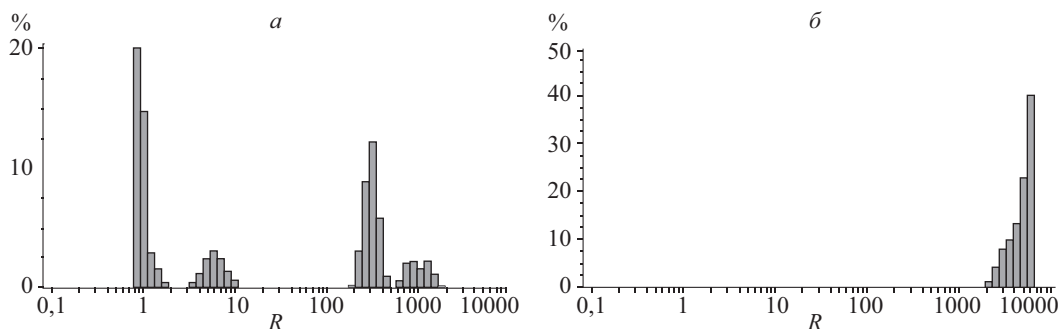


Рис. 4. Распределение размера мицелл кислотного раствора 5 до (а) и после (б) взаимодействия с кальцитом

осадка при температуре $t = 12^\circ\text{C}$. Предполагается, что Неонол РХП-20 «высаливается» при низкой температуре с потерей поверхностно-активных свойств. Кажущаяся энергия активации реакции E_a составила 34,5 кДж/моль.

Наличие в катионной подрешётке доломита $\text{Ca}_{1,16}\text{Mg}_{0,84}(\text{CO}_3)_2$ катионов Mg^{2+} определяет меньшую адсорбционную активность доломита в отношении высокополярного катиона H^+ . Доломит по сравнению с кальцитом имеет высокую энергию кристаллической решётки U_p , которую рассчитывали по уравнению Капустинского—Яцимирского [19]:

$$U_p = 1201,16 \frac{\sum n z^+ z^-}{\sum (r_+ + r_-)} \left[1 - \frac{0,345}{\sum (r_+ + r_-)} + 0,0087 \sum (r_+ + r_-) \right],$$

где U_p — энергия кристаллической решётки, кДж/моль; r_+ и r_- — радиусы катионов и анионов, Å; z^+ и z^- — заряды катионов и анионов.

Использовали систему ионных радиусов Шеннона и Приюитта, согласно которой радиус r_+ катиона Ca^{2+} — 1,00 Å, катиона Mg^{2+} — 0,71 Å, радиус r_- аниона CO_3^{2-} — 1,85 Å [20]. Энергия кристаллической решётки U_p имеет значение для кальцита CaCO_3 :

$$U_p = 1201,16 \frac{8}{1,00 + 1,85} \left[1 - \frac{0,345}{1,00 + 1,85} + 0,0087(1,00 + 1,85) \right] = 3047 \text{ кДж/моль},$$

для доломита $\text{Ca}_{1,16}\text{Mg}_{0,84}(\text{CO}_3)_2$:

$$U_p = 1201,16 \frac{8}{1,00 + 0,71 + 1,85 \cdot 2} \times \left[1 - \frac{0,345}{1,00 + 0,71 + 1,85 \cdot 2} + 0,0087(1,00 + 0,71 + 1,85 \cdot 2) \right] = 349 \text{ кДж/моль}.$$

Меньшая ионность доломита по сравнению с кальцитом, более высокое значение энергии кристаллической решётки теоретически определяют более высокие значения энергии активации реакции доломита с раствором HCl , меньшие значения скорости реакции. Эксперимент подтвердил теорию — константы скорости реакции взаимодействия доломита с HCl имеют значения на 1–2 порядка ниже. Отмечена неравномерность растворения образцов в водно-солевом ($C_{\text{NaCl}} = 15$ мас. %) растворе HCl

(12 мас. %, х. ч.), что связано с преимущественным растворением CaCO_3 . На изображениях образцов после взаимодействия, полученных на микронзондовом микроскопе JEOL JSM-638 OLA, это выражается в появлении светлых участков при съёмке (рис. 5, а, б). Светлые участки — области слабого взаимодействия. Кажущаяся энергия активации реакции E_a по уравнению Аррениуса составила 38,9 кДж/моль. Реакция протекает в смешанном диффузионно-химическом режиме со значительным смещением в химическую область.

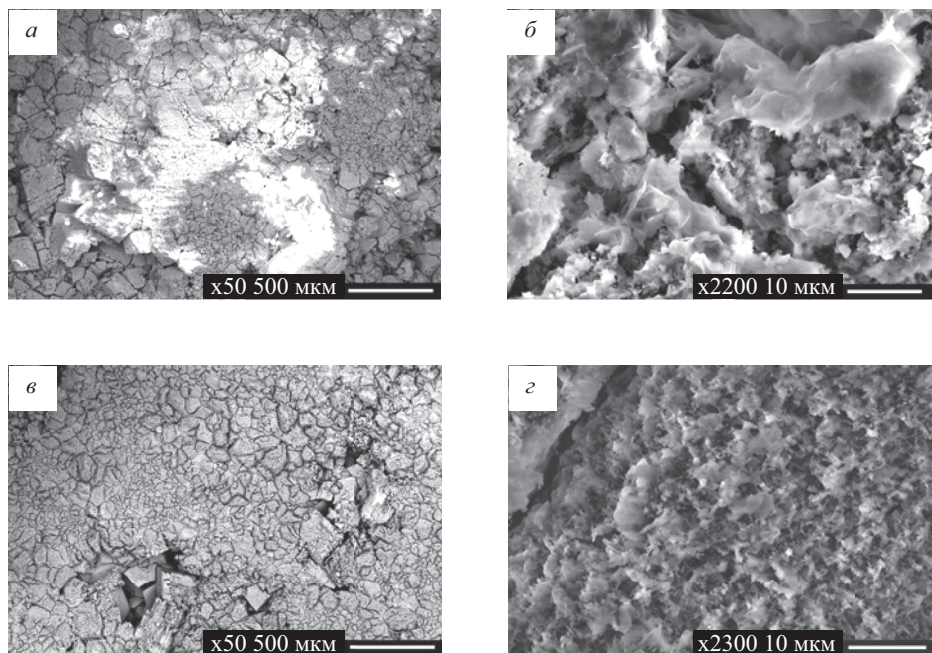


Рис. 5. Образцы минерала $\text{Ca}_{1,16}\text{Mg}_{0,84}(\text{CO}_3)_2$ после взаимодействия с раствором 1 (а, б) и раствором 3 (в, г)

При взаимодействии $\text{Ca}_{1,16}\text{Mg}_{0,84}(\text{CO}_3)_2$ с растворами HCl (12 мас. %) высокой вязкости по данным сканирующей микроскопии отмечен равномерный профиль растворения образцов (рис. 5, в, г). Кажущаяся энергия активации E_a для реакции раствора HCl с $\text{Ca}_{1,16}\text{Mg}_{0,84}(\text{CO}_3)_2$ при добавлении биополимеров кантан (0,5 мас. %) и склероглюкан (0,5 мас. %) составила 72,9 и 72,1 кДж/моль соответственно (см. табл. 2). Наибольшее замедление скорости реакции и увеличение кажущейся энергии активации E_a до 78,2 кДж/моль наблюдается во взаимодействии раствора HCl с $\text{Ca}_{1,16}\text{Mg}_{0,84}(\text{CO}_3)_2$ при добавлении амидоалкилбетаина (6,5 мас. %). Реакции взаимодействия вязких растворов HCl с $\text{Ca}_{1,16}\text{Mg}_{0,84}(\text{CO}_3)_2$ протекают в химической области.

Выводы. Кислотные составы на основе HCl (12 мас. %) и биополимеров кантан (0,5 мас. %), склероглюкан (0,5 мас. %), раствора ПАВ амидоалкилбетаина (6,5 мас. %) характеризуются пониженной скоростью реакции с карбонатами и равномерностью их растворения, стабильной вязкостью при низкой температуре и высокой минерализации воды, что в целом отвечает критериям применимости растворов кислот для кислотной обработки засоленных низкотемпературных карбонатных пластов Восточной Сибири.

Литература

1. Maheshwari P., Ratnakar R. R., Kalia N., Balakotaiah V. 3-D simulation and analysis of reactive dissolution and wormhole formation in carbonate rocks // *Chem. Eng. Sci.* 2013. Vol. 90. P. 258–274.
2. Блинкова Е. В., Елисеев Е. И. Растворение карбоната кальция в водных растворах уксусной кислоты // *Журн. прикл. химии.* 2005. Т. 78, № 7. С. 1085–1087.
3. Kalia N., Balakotaiah V. Modeling and analysis of wormhole formation in reactive dissolution of carbonate rocks // *Chem. Eng. Sci.* 2007. Vol. 62, N 4. P. 919–928.
4. Глущенко В. Н., Силин М. А. Нефтепромысловая химия: в 5 т. М.: Интерконтакт Наука, 2010. Т. 4. 703 с.
5. Lund K., Fogler H. S., McCune C. C. Acidization. I. The dissolution of dolomite in hydrochloric acid // *Chem. Eng. Sci.* 1973. Vol. 28, N 3. P. 691–700.
6. Lund K., Fogler H. S., McCune C. C., Ault J. W. Acidization. II. The dissolution of calcite in hydrochloric acid // *Chem. Eng. Sci.* 1975. Vol. 30, N 8. P. 825–835.
7. Plummer L. N., Busenberg E. The kinetics of dissolution of dolomite in CO₂–H₂O systems at 1.5 to 65°C and 0 to 1 atm P_{CO₂} // *Am. J. Sci.* 1982. Vol. 282, N 1. P. 45–78.
8. Салимов В. Г., Ибатуллин Р. Р., Насыбуллин А. В., Салимов О. В., Kasza P., Czupski M. Экспериментальное изучение скорости растворения карбонатных пород в кислотных жидкостях для гидроразрыва пласта // *Нефтяное хозяйство.* 2013. № 1. С. 68–71.
9. Ибатуллин Р. Р., Салимов В. Г., Насыбуллин А. В., Салимов О. В. Экспериментальное определение констант скорости реакции карбонатных пород с кислотными жидкостями для гидроразрыва пласта // *Нефтяное хозяйство.* 2013. № 2. С. 66–69.
10. Cohen C. E., Ding D., Quintrad M., Bazin B. From pore scale to wellbore scale: Impact of geometry on wormhole growth in carbonate acidization // *Chem. Eng. Sci.* 2008. Vol. 63, N 12. P. 3088–3099.
11. Шипилов А. И., Крутигин Е. В., Кудреватых Н. В., Миков А. И. Новые кислотные составы для селективной обработки карбонатных порово-трещиноватых коллекторов // *Нефтяное хозяйство.* 2012. № 2. С. 80–83.
12. Taylor K. C., Nasr-El-Din H. A. Laboratory evaluation of in situ gelled acids for carbonate reservoirs // *SPE J.* 2003. Vol. 4, N 8. P. 426–434.
13. Yang J. Viscoelastic wormlike micelles and their applications // *Curr. Opin. Colloid. Interface Sci.* 2002. Vol. 7, N 5. P. 276–281.
14. Алтунина Л. К., Кувшинов В. А. Физико-химические методы увеличения нефтеотдачи пластов // *Вестн. С.-Петербург. ун-та. Сер. 4. Физика. Химия.* 2013. Вып. 2. С. 46–76.
15. Рудый М. И., Болоховский В. В. Загущенные кислотные растворы на основе биополимеров // *Оборудование и технологии для нефтегазового комплекса.* 2010. № 5. С. 28–30.
16. Ланге К. Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение / под науч. ред. Л. П. Зайченко. СПб: Профессия, 2004. 240 с.
17. Силин М. А., Магадова Л. А., Пономарева В. В., Давлетшина Л. Ф., Мухин М. М. Исследование ксантановых загустителей, применяемых в технологиях кислотного гидравлического разрыва пласта // *Технологии нефти и газа.* 2010. № 2. С. 25–28.
18. Браун М., Доллимор Д., Галвей А. Реакции твёрдых тел / пер. с англ. М.: Мир, 1983. 360 с.
19. Глущенко В. Н., Силин М. А. Нефтепромысловая химия: в 5 т. М.: Интерконтакт Наука, 2009. Т. 1. 588 с.
20. Бацанов С. С. Структурная химия. Факты и зависимости. М.: Диалог-МГУ, 2000. 292 с.

References

1. Maheshwari P., Ratnakar R. R., Kalia N., Balakotaiah V. 3-D simulation and analysis of reactive dissolution and wormhole formation in carbonate rocks. *Chem. Eng. Sci.*, 2013, vol. 90, pp. 258–274.
2. Blinkova E. V., Eliseev E. I. Rastvorenie karbonata kal'tsiia v vodnykh rastvorakh uksusnoi kisloty [Dissolution of calcium carbonate in aqueous solutions of acetic acid]. *Zhurn. prikl. khimii.*, 2005, vol. 78, no 7, pp. 1085–1087. (In Russian)
3. Kalia N., Balakotaiah V. Modeling and analysis of wormhole formation in reactive dissolution of carbonate rocks. *Chem. Eng. Sci.*, 2007, vol. 62, no 4, pp. 919–928.
4. Glushchenko V. N., Silin M. A. *Neftepromyslovaia khimiia [Oilfield chemistry]*. Moscow, Interkontakt Nauka Publ., 2010, vol. 4. 703 p. (In Russian)
5. Lund K., Fogler H. S., McCune C. C. Acidization. I. The dissolution of dolomite in hydrochloric acid. *Chem. Eng. Sci.*, 1973, vol. 28, no 3, pp. 691–700.
6. Lund K., Fogler H. S., McCune C. C., Ault J. W. Acidization. II. The dissolution of calcite in hydrochloric acid. *Chem. Eng. Sci.*, 1975, vol. 30, no 8, pp. 825–835.

7. Plummer L. N., Busenberg E. The kinetics of dissolution of dolomite in CO₂—H₂O systems at 1.5 to 65°C and 0 to 1 atm P_{CO₂}. *Am. J. Sci.*, 1982, vol. 282, no 1, pp. 45–78.
8. Salimov V. G., Ibatullin R. R., Nasybullin A. V., Salimov O. V., Kasza P., Czupski M. Eksperimental'noe izuchenie skorosti rastvoreniia karbonatnykh porod v kislotnykh zhidkostiakh dlia gidrorazryva plasta [Experimental study of carbonate rocks dissolution rate acid fracturing fluids]. *Neftianoe khoziaistvo [Oil Industry]*, 2013, no 1, pp. 68–71. (In Russian)
9. Ibatullin R. R., Salimov V. G., Nasybullin A. V., Salimov O. V. Eksperimental'noe opredelenie konstant skorosti reaksii karbonatnykh porod s kislotnymi zhidkostiami dlia gidrorazryva plasta [Experimental study of reaction rate constants of carbonate rocks in acid fracturing fluids]. *Neftianoe khoziaistvo [Oil Industry]*, 2013, no 2, pp. 66–69. (In Russian)
10. Cohen C. E., Ding D., Quintrad M., Bazin B. From pore scale to wellbore scale: Impact of geometry on wormhole growth in carbonate acidization. *Chem. Eng. Sci.*, 2008, vol. 63, no 12, pp. 3088–3099.
11. Shipilov A. I., Krutihin E. V., Kudrevatih N. V., Mikov A. I. Novye kislotnye sostavy dlia selektivnoi obrabotki karbonatnykh porovo-treshchinovatykh kollektorov [New acid compositions for selective treatment of carbonate reservoir]. *Neftianoe khoziaistvo [Oil Industry]*, 2012, no 2, pp. 80–83. (In Russian)
12. Taylor K. C., Nasr-El-Din H. A. Laboratory evaluation of in situ gelled acids for carbonate reservoirs. *SPE J.*, 2003, vol. 4, no 8, pp. 426–434.
13. Yang J. Viscoelastic wormlike micelles and their applications. *Curr. Opin. Colloid. Interface Sci.*, 2002, vol. 7, no 5, pp. 276–281.
14. Altunina L. K., Kuvshinov V. A. Fiziko-himicheskie metody uvelichenija nefteotdachi plastov [Physicochemical methods for enhanced oil recovery]. *Vestnik St. Petersburg University. Series 4. Physics. Chemistry*, 2013, iss. 2, pp. 46–76. (In Russian)
15. Rudyi M. I., Bolokhovskiy V. V. Zagushchennyye kislotnye rastvory na osnove biopolimerov [Thickened acid solutions on the basis of biopolymers]. *Oborudovanie i tekhnologii dlia neftegazovogo kompleksa [The Equipment and Technologies for an Oil and Gas Complex]*, 2010, no 5, pp. 28–30. (In Russian)
16. Lange K. R. *Poverkhnostno-aktivnyye veshchestva: sintez, svoystva, analiz, primeneniye [Surfactants: Synthesis, Properties, Analysis, Application]*. Ed. by L. P. Zaychenko. St. Petersburg, Professiya Publ., 2004. 240 p. (In Russian)
17. Silin M. A., Magadova L. A., Ponomareva V. V., Davletshina I. F., Muchin M. M. Issledovanie ksanthanovykh zagustitelei, primeniayemykh v tekhnologiiakh kislotnogo gidravlicheskogo razryva plasta [Study of xanthan viscosifier for the technology of acid fracturing]. *Tekhnologii nefti i gaza [Oil and Gas Technologies]*, 2010, no 2, pp. 25–28. (In Russian)
18. Brown M., Dollimore D., Galway A. *Reaktsii tverdykh tel [Solid State Reaction]*. Moscow, Mir Publ., 1983. 360 p. (In Russian)
19. Glushchenko V. N., Silin M. A. *Neftepromyslovaia khimiia [Oilfield Chemistry]*. Moscow, Interkontakt Nauka Publ., 2009, vol. 1. 588 p. (In Russian)
20. Batsanov S. S. *Strukturnaya khimiya. Fakty i zavisimosti [Structural Chemistry. Facts and Dependence]*. Moscow, Dialog-MGU Publ., 2000. 292 p. (In Russian)

Статья поступила в редакцию 9 апреля 2016 г.

Контактная информация

Андреев Олег Валерьевич — доктор химических наук, профессор; e-mail: andreev@utmn.ru

Антонов Сергей Михайлович — аспирант; e-mail: antonov9891@gmail.com

Киселев Константин Владимирович — кандидат химических наук; e-mail: kiselev_kv@mail.ru

Andreev Oleg Valer'yevich — Doctor of Chemistry, Professor; e-mail: andreev@utmn.ru

Antonov Sergey Mikhailovich — postgraduate student; e-mail: antonov9891@gmail.com

Kiselev Konstantin Vladimirovich — PhD; e-mail: kiselev_kv@mail.ru