



## ВИКОРИСТАННЯ НОВИХ СПИРТОВИХ СИСТЕМ В ПРОЦЕСАХ ІНТЕНСИФІКАЦІЇ ВИДОБУТКУ НАФТИ І ГАЗУ

**С.М. Рудий<sup>1</sup>, В.Д. Патра<sup>2</sup>, М.І. Рудий<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Науково-дослідний і проектний інститут ПАТ «Укрнафта»,  
Івано-Франківськ, Україна, E-mail: rudii.serhiy@gmail.com

*Кандидат технічних наук, начальник лабораторії нафтовіддачі та інтенсифікації*

<sup>2</sup> ТОВ «Науково-виробниче підприємство «НАФТОВИК»,  
Івано-Франківськ, Україна, E-mail: vdpatra@ukr.net

*Кандидат технічних наук, директор*

<sup>3</sup> Науково-дослідний і проектний інститут ПАТ «Укрнафта»,  
Івано-Франківськ, Україна, E-mail: mir.961@gmail.com

*Кандидат технічних наук, інженер лабораторії нафтовіддачі та інтенсифікації*

Розглянуто можливість використання нових спиртових систем таких, як пропаніл, депропаміл, целозольв та відомих спиртових систем (одноатомні спирти, етиленгліколи та інші) в різноманітних технологіях інтенсифікації видобутку нафти і газу – кислотних обробках, депарафінізації породи пласта та підземного обладнання, обробках продуктивного пласта чистими спиртовими системами або поверхнево-активними системами на спиртовій основі, руйнуванні водно-конденсатних емульсій як на поверхні, так і в продуктивному пласті.

*Ключові слова:* спиртові системи, технології інтенсифікації, водно-конденсатні емульсії, продуктивний пласт

## USE OF NEW ALCOHOLIC SYSTEMS IN OIL AND GAS PRODUCTION INTENSIFICATION PROCESSES

**Sergii Rudyj<sup>1</sup>, Volodymyr Patra<sup>2</sup>, Myroslav Rudyj<sup>3</sup>**

*Research and Design Institute of PJSC «Ukrnafta»,  
Ivano-Frankivsk, Ukraine, E-mail: rudii.serhiy@gmail.com*

*PhD in technology, Head of the Laboratory of Oil Recovery and Intensification*

*NAFTOVYK Research and Production Enterprise Limited Liability Company,  
Ivano-Frankivsk, Ukraine, E-mail: vdpatra@ukr.net*

*PhD in technology, director*

<sup>3</sup>*Research and Design Institute of PJSC «Ukrnafta»,  
Ivano-Frankivsk, Ukraine, E-mail: mir.961@gmail.com*

*PhD in technology, engineer of the Laboratory of Oil Recovery and Intensification*



The possibility of using new alcohol systems such as propanil, depropamil, cellosolv, and known alcohol systems (monohydric alcohols, ethylene glycols and others) in various technologies to intensify oil and gas production - acid treatments, dewaxing of formation and underground equipment, treatment of productive formation alcohol systems or surface-active systems based on alcohol, the destruction of water-condensate emulsions both on the surface and in the reservoir.

Alcohols are reagents that are widely used in the oil and gas industry. This is primarily due to methanol and diethylene glycol. Methanol is the most effective inhibitor of hydration, which ensures stable operation of gas and gas condensate wells. Diethylene glycol is used to dry hydrocarbon gas. Since gas production is significant, the volumes of alcohols used to stabilize the operation of these wells are significant. In the processing of productive strata, the use is less, but quite common. First of all, these are alcoholic acid solutions, in which the presence of alcohols provides an increase in the permeability of the acid solution in low permeable layers in the process of injection, increase or decrease the dissolution rate of carbonate rock in the interaction of acid with rock and improve well development after treatment due to increased volatility alcohols and reducing the interfacial tension of the acidic or neutralized solution at the interface with hydrocarbons.

In general, it should be noted that technological systems based on alcohols are poorly understood or used in insufficient quantities. In addition, there are a large number of oxygen-containing compounds, and a limited number of reagents are used to treat the bottomhole zone of the formation.

*Key words:* alcohol systems, intensification technologies, water-condensate emulsions, productive layer

## **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НОВЫХ СПИРТОВЫХ СИСТЕМ В ПРОЦЕССАХ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ДОБЫЧИ НЕФТИ И ГАЗА**

**С.М. Рудый<sup>1</sup>, В.Д. Патра<sup>2</sup>, М.И. Рудый<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> *Научно-исследовательский и проектный институт ПАО «Укрнефть»,  
Ивано-Франковск, Украина, E-mail: rudii.serhiy@gmail.com  
Кандидат технических наук, начальник лаборатории нефтеотдачи и интенсификации*

<sup>2</sup> *Общество с ограниченной ответственностью «Научно-производственное предприятие  
«НЕФТЯНИК», Ивано-Франковск, Украина, E-mail: vdpatra@ukr.net  
Кандидат технических наук, директор*

<sup>3</sup> *Научно-исследовательский и проектный институт ПАО «Укрнефть»,  
Ивано-Франковск, Украина, E-mail: mir.961@gmail.com  
Кандидат технических наук, инженер лаборатории нефтеотдачи и интенсификации*

Рассмотрена возможность использования новых спиртовых систем таких, как пропанил, депропамил, целозольвы и известных спиртовых систем (одноатомные спирты, этиленгликоль и другие) в различных технологиях интенсификации добычи нефти и газа - кислотных обработках, депарафинизации породы пласта и подземного оборудования, обработках продуктивного пласта чистыми спиртовыми системами или поверхностно-активными системами на спиртовой основе, разрушении водно-конденсатных эмульсий как на поверхности, так и в продуктивном пласте.

*Ключевые слова:* спиртовые системы, технологии интенсификации, водно-конденсатные эмульсии, продуктивный пласт



## **Вступ**

Спирти відносяться до реагентів, що достатньо широко використовуються у нафтогазопромисловій справі. В першу чергу, це пов'язано з метанолом та диетиленгліколем. Метанол є найбільш ефективним інгібітором гідратоутворення, який забезпечує стабільну роботу газових та газоконденсатних свердловин. Диетиленгліколь використовується для осушення вуглеводневого газу. Оскільки видобуток газу є значним, то і об'єми спиртів, що використовуються для стабілізації роботи цих свердловин, є значними. При обробленні продуктивних пластів використання є меншим, але в достатній мірі поширеним. В першу чергу це є спиртокислотні розчини, в яких наявність спиртів забезпечує зростання проникної здатності кислотного розчину в низькопроникні пропластки в процесі їх нагнітання, зростання або зниження швидкості розчинення карбонатної породи в процесі взаємодії кислоти з породою та покращення процесу освоєння свердловини після оброблення завдяки підвищеній леткості спиртів та зниженню міжфазного натягу кислотного або нейтралізованого розчину на межі з вуглеводнями. Більш детально властивості таких систем розглянуті в роботах (Рудий М., Рудий С., Наследников, 2011; Рудий М., Рудий С., 2012). Особливо цінним виявилось введення спиртів до складу поверхнево-активних систем. У цьому випадку відбувається значне зростання всмоктування гідрофобним взірцем гірської породи водної поверхнево-активної системи (Рудий М., Рудий С., Касянчук, 2011; Михайлюк, Рудий М., 2009; Рудий М., Патра, 2007). За показником всмоктування спиртові поверхнево-активні системи стають подібними до вуглеводнів, що відповідно зменшує їх тиск нагнітання та час насичення гідрофобного взірця породи водною системою. Ще однією важливою особливістю спиртів є їх здатність до винесення води (як привнесеної, так і реліктової) з порового середовища продуктивного пласта



(Рудий М., Рудий С., Наследников, 2011; Рудий М., Рудий С., 2012). Завдяки цьому відбувається зниження водонасиченості та зростання вуглеводневодонасиченості породи і створюються умови для наступної гідрофобізації продуктивного пласта. Вказана властивість зберігається як для самостійного використання метанолу, так і для метанольних сумішей (Патент ..., 1997; Рудий М., Патра, 2006).

В цілому необхідно відмітити, що технологічні системи на основі спиртів є маловивченими або використовуються в недостатній кількості. Крім того, є велика кількість кисеньвмісних сполук, а для оброблення привибійної зони пласта використовується обмежена кількість реагентів.

### ***Формування проблеми***

Завданням даної статті є дослідження функціональних властивостей технологічних систем на основі спиртів та розширення номенклатури спиртів, які можуть бути використані в процесах інтенсифікації видобутку нафти і газу. Аналіз отриманих результатів експериментальних досліджень дозволить оцінити можливість використання як нових спиртових систем (пропаніл, депропаміл, целозольв), так і відомих спиртових систем для досягнення кращих технологічних показників та розробити нові технології діяння на пласт для конкретних умов нафтового родовища.

### ***Методики робіт та матеріали, що були використані для проведення досліджень***

Розчинну здатність кислотних розчинів відносно карбонатних або силікатних компонентів визначали згідно з наступною методикою. Взірець певної форми, що дозволяє визначити площу його поверхні, зважують на аналітичній вазі з точністю до визначеного знаку. В ємність з оргскла заливають кислотний розчин у співвідношенні об'єму кислотного розчину (в см<sup>3</sup>) до площі поверхні



(см<sup>2</sup>) як 4:1. Пробу поміщають в термостат та витримують при відповідній температурі протягом 0,5 години, після чого в розчин опускають карбонатний або силікатний взірець. Час витримування взірця в кислоті становить період напіврозчинення взірця, але не більше 2 годин. Знову зважують взірець на аналітичній вазі з точністю до визначеного знаку. За різницею початкової ваги і ваги нерозчинного взірця визначають кількість розчинених мінералів. Швидкість розчинення визначають як відношення кількості розчинених силікатів або карбонатів до площі поверхні взірця за одиницю часу взаємодії.

Як карбонатну породу використовували мармур, крейду, вапняк та доломіт. З мармуру при дослідженнях використовувався мармур «сгепапова», родовище якого знаходиться на території Турції (карбонатність мармуру становить 97%, а водопоглинання – 0,15 %), з вапняків – вапняк з Межигірського кар'єру Івано-Франківської області (карбонатність становить 95 %, а водопоглинання – 8,07 %). З доломітів при дослідженнях використаний доломіт з Завадівського кар'єру Тернопільської області (карбонатність становить 95 %, а водопоглинання – 0,31 %). З кислот – фтористоводнева та соляна, а спиртів – метанол, пропаніл, депропаміл та целозольви.

Розчинну здатність вуглеводневих сумішей щодо асфальтосмолопарафінистих відкладень (АСПВ) визначали згідно з наступною методикою. Взірець АСПВ круглої форми зважують на аналітичній вазі з точністю до визначеного знаку. В ємність заливають суміш вуглеводневого розчинника зі спиртами. Пробу поміщають в термостат та витримують при відповідній температурі (20, 30, 40 °С) протягом 0,5-1 години. Після цього в розчин опускають взірець АСПВ. Час витримування взірця в розчиннику становить 24-48 годин. Знову зважують взірець АСПВ на аналітичній вазі з точністю до визначеного знаку. За різницею початкової ваги і ваги нерозчинного взірця визначають кількість розчинених АСПВ. Розчинність



АСПВ визначають як відношення кількості розчинених АСПВ до початкової маси АСПВ.

### **Обговорення результатів**

Як кисеньвмісні сполуки в спиртокислотних розчинах застосовувались одноатомні спирти, так і як метанол ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), етанол ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ), *ізо*-пропанол, *трет*-бутанол, двохатомні спирти, такі як моноетиленгліколь ( $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ), диетиленгліколь ( $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ), трьохатомні спирти такі як гліцерин ( $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ ), багатоатомні спирти, такі як поліетиленгліколь ( $[-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-]_n$ ), наприклад, ПЕГ-400. Спиртові розчинники представляють собою суміші одноатомних спиртів, що відомі під назвами «Пропаніл-95» та «Бутаміл». Розчинник «Пропаніл-95» за ТУ У 24.1-21233582-001:2005 представляє собою дистильовану суміш *ізо*-пропілового, пропілового, етилового, *ізо*-бутилового, *ізо*-амілового спиртів. Розчинник «Бутаміл» за ТУ У 24.1-21233582-002:2005 представляє собою дистильовану суміш *ізо*-бутилового та *ізо*-амілового спиртів. Целозольви представляють собою прості моноефіри етиленгліколю –  $\text{ROCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ . Для досліджень використовувались метилцелозольв, суміш метилцелозольву з метилкорбітолом та етилцелозольв.

Раніше було відзначено, що використання метанолу створює умови для гідрофобізації породи продуктивного пласта (Використання ..., 2009). Для того, щоби цей процес відбувався до метанолу, необхідно додавати спирти з довгим вуглеводневим радикалом. Але такі продукти є погано розчинними реагентами у воді. Тому, для використання в кислотних системах можна застосовувати або суміші водно- та оливо-розчинних спиртів, або готові спиртові розчинники, що містять не менше двох різних спиртів, або етиленгліколі зі значною молекулярною масою (або диетилегліколь і вище, або поліетиленгліколь), або целозольви. Завдяки використанню таких спиртових систем забезпечується



сповільнення швидкості розчинення породи кислотою та створюються умови для кращої фільтрації нафти у поровому колекторі у порівнянні з водою.

При розчиненні крейди спиртокислотним розчином взаємодія характеризується наявністю максимуму розчинності породи. В ряду метанол, етанол, *ізо*-пропанол максимум розчинності зменшується з 40 % до 2% (Використання ..., 2009). Проте вказані одноатомні спирти не є сповільнювачами взаємодії кислоти з карбонатами. Сповільнення взаємодії в таких умовах спостерігається тільки при використанні суміші *ізо*-пропанолу з оливо-розчинними спиртами або за використання спиртових розчинників. При використанні таких спиртових систем максимум розчинності спостерігається за 2% концентрації спиртових сумішей. Сповільнення взаємодії спостерігається при концентраціях, що перевищують 40 % для суміш для *n*-бутанолом, 20% – для суміші з *ізо*-амілолом, 25% – для розчинників пропаніл та бутаміл.

Проте, згідно з роботами Хуршудова А.Г. (Використання ..., 2009) при розчиненні вапняку спиртокислотними розчинами спостерігається тільки зниження розчинності карбонатної породи, тобто відсутня ділянка, що характеризується зростанням швидкості розчинення. Тому, для визначення істинного характеру розчинення карбонатних порід в спиртокислотних розчинах проведені додаткові дослідження щодо впливу концентрації спиртів на розчинення мармуру та доломіту в 10% розчині соляної кислоти.

Отримані результати свідчать про те, що спиртокислотні розчини залежно від типу карбонатної породи та використаного спирту по різному можуть взаємодіяти з породою. Встановлено, що розчинність мармуру спиртокислотними розчинами є дещо подібною до розчинення крейди. Крива розчинності мармуру на початковій стадії концентрації спирту характеризується підйомом, а після досягнення максимуму швидкість розчинення зменшується. Але на відміну від крейди максимум розчинності для

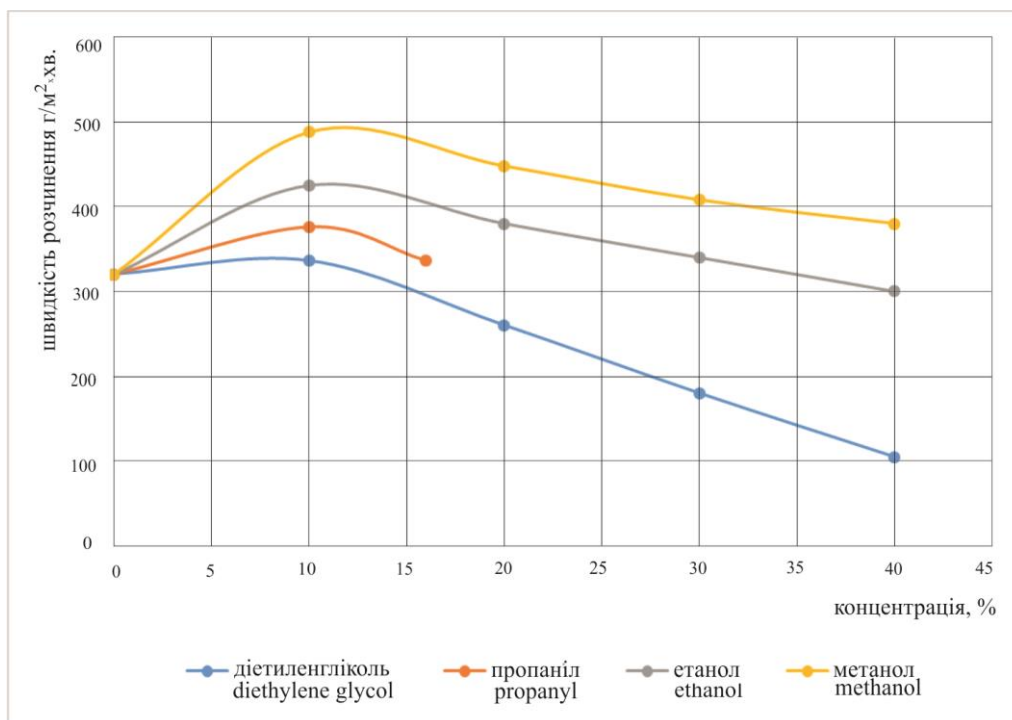


мармуру спостерігається за 10% концентрації спирту незалежно від його типу (рис. 1). При цьому збільшення молекулярної маси спирту (в ряду від метанолу до диетиленгліколю) спричиняє сповільнення швидкості розчинення карбонату. Необхідно відмітити, що підвищення температури не тільки збільшує швидкість розчинення мармуру, але й спричиняє до зміщення максимуму розчинності в сторону більших концентрацій спирту (рис. 2). Наприклад, для спирту премікс С-1 підвищення температури з 20 до 60 °С максимум розчинності мармуру зміщується з 10% до 20-22%.

В той же час при використанні доломіту максимум розчинності породи спостерігається тільки при використанні пропанілу (рис. 3). Для інших досліджених спиртів такий механізм розчинення не притаманний – відбувається сповільнення швидкості розчинення як при малих, так і при великих концентраціях спирту. При цьому сповільнення швидкості розчинення доломіту зменшується при зростанні молекулярної маси спирту. Такий характер взаємодії є протилежним до процесу розчинення мармуру спиртокислотними розчинами.

Отримані результати експериментальних робіт щодо розчинення карбонатів спиртокислотними системами дозволяють зробити наступні висновки. По-перше, зміна компонентного складу та щільності карбонатної породи призводить до зміни механізму розчинення карбонатів соляною кислотою в присутності спиртів. Крейда за щільністю серед карбонатних порід є найбільш легкою. Завдяки цьому при взаємодії з кислотою вона забезпечує найбільші показники розчинення породи. Для збільшення швидкості розчинення такої нещільної породи в кислотний розчин достатньо введення незначної кількості спирту (до 2 %). Ущільнення карбонатної породи, що відбувається в мармурі (представляє собою переосаджений кальцит), призводить до сповільнення швидкості розчинення породи кислотою та необхідності збільшення концентрації спирту для прискорення швидкості



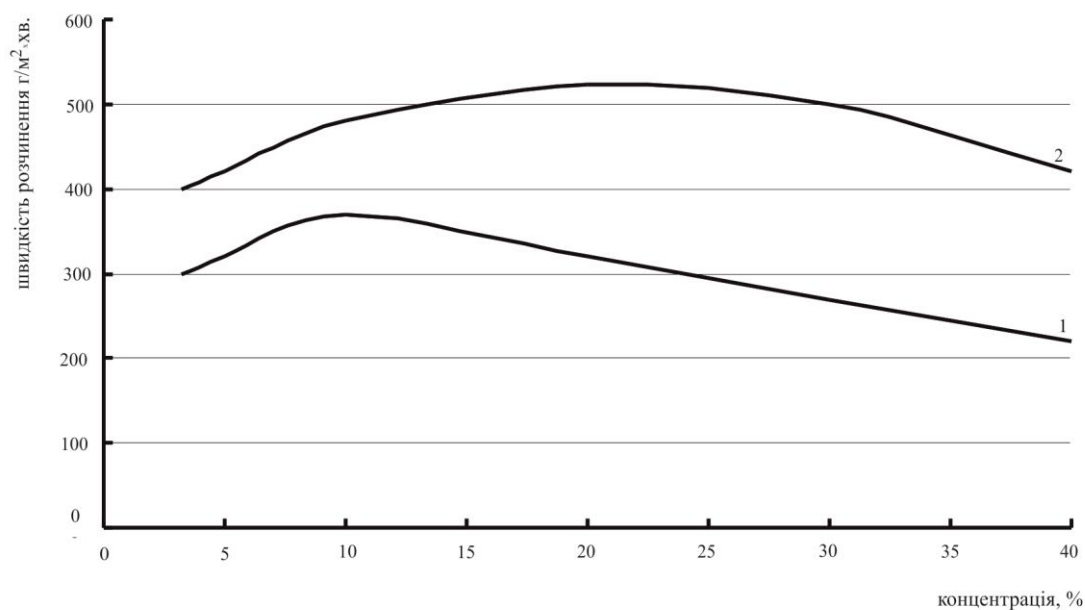


**Рисунок 1.** Залежність швидкості розчинення мармуру спиртокислотними розчинами від типу спирту та його концентрації

**Figure 1.** Dependence of the rate of dissolution of marble with alcoholic acid solutions on the type of alcohol and its concentration; Y- dissolution rate, g / m<sup>2</sup> · min; X- concentration, %

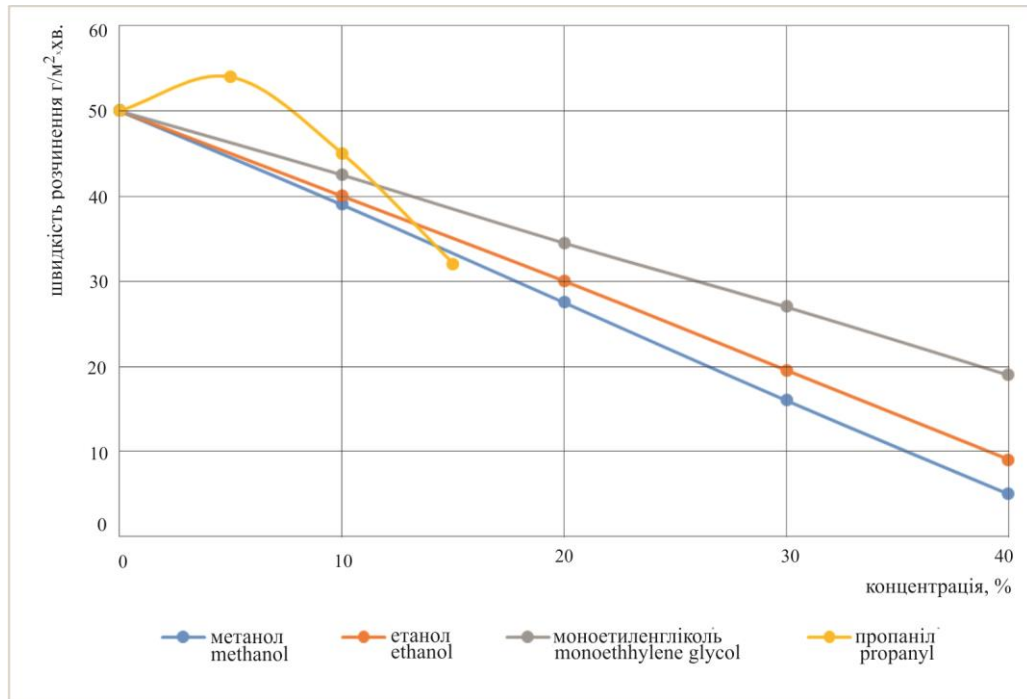
розчинення. Для крейди та мармуру характерна залежність сповільнюючої здатності від молекулярної маси спирту – зі збільшенням маси спирту швидкість розчинення карбонатів має тенденцію до зниження. Розширення компонентного складу в доломіті (представляє собою суміш карбонатів кальцію та магнію) призводить до подальшого сповільнення швидкості розчинення породи кислотою. При цьому залежність сповільнюючої здатності від молекулярної маси спирту для доломіту порушується (висока ефективність пропанілу та покращена ефективність спиртів з більшою молекулярною масою пояснюється їхньою здатністю розчиняти бітумозну плівку, що є наявна в мінералі доломіту). Результати, що отримані в роботі Хуршудова А.Г. (Використання ..., 2009), в більшій мірі подібні до доломіту, ніж до крейди чи мармуру. Аналіз показника розчинення вапняку, отриманий даним автором,

свідчить про те, що його розчинність знаходиться між чистим вапняком та доломітом, а значить, що в дослідженнях був використаний не чистий вапняк, а доломітизована його форма. По-друге, наявність максимуму швидкості розчинності карбонатної породи в спиртокислотних розчинах не є обов'язковим чинником. Вона залежить від типу використаної карбонатної породи та пластової температури. Для досягнення мети кислотного діяння (збільшення чи зменшення розчинності породи) необхідно попереднє проведення експериментальних досліджень щодо вивчення розчинності кернавого матеріалу в запланованих кислотних системах. По-третє, зміна складу спиртокислотного розчину (в попередніх дослідженнях використовувалась виключно соляна кислота) на розчинність карбонатних порід є практично не вивченою і тому потребує окремого дослідження.



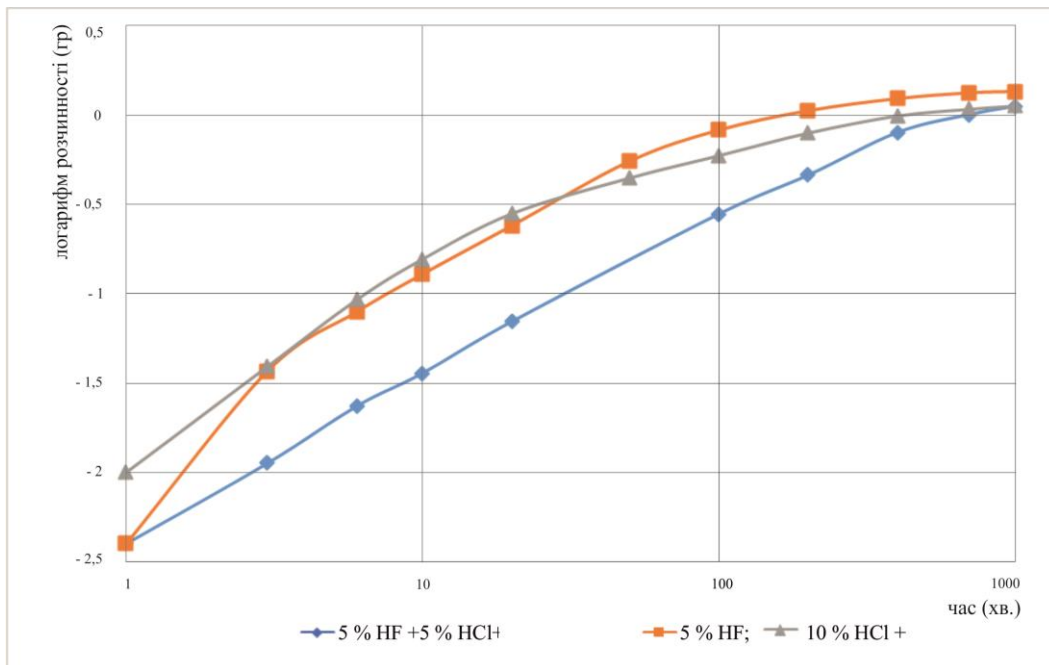
**Рисунок 2.** Залежність швидкості розчинення мармуру 10% розчином HCl від концентрації спирту премікс С-1 та температури: 1 – 20 °С; 2 – 60 °С

**Figure 2.** Dependence of the rate of dissolution of marble with 10% HCl solution on the concentration of alcohol premix C-1 and temperature: 1 – 20 °C; 2 – 60 °C; Y– dissolution rate,  $g / m^2 \cdot min$ ; X– concentration, %



**Рисунок 3.** Залежність швидкості розчинення доломіту спиртокислотними розчинами від типу спирту та його концентрації

**Figure 3.** Dependence of the rate of dissolution of dolomite with alcoholic acid solutions on the type of alcohol and its concentration: Y- dissolution rate,  $g / m^2 \cdot min$ , X- concentration, %



**Рисунок 4.** Залежність розчинення халцедону при температурі 80 °С від складу ГКР та часу витримування

**Figure 4.** Dependence of chalcedony dissolution at a temperature of 80 ° C from the composition of GCR and holding time: Y- logarithm of solubility, g -X- time, min



Ще більш цікавим є використання спиртів у глинокислотних розчинах при дії на теригенні пласти. Використання спиртів в таких системах пов'язано з підвищенням проникної здатності кислотного розчину та швидким освоєнням свердловин. Однак, наші дослідження показали, що висока ефективність спиртокислотних обробок в значній мірі визначається здатністю спиртів утримувати в нейтралізованому розчині розчинений оксид кремнію, що знаходиться в надлишку. Встановлено, що присутність соляної кислоти у розчині фтористоводневої кислоти спричиняє до подовження тривалості прямолінійної ділянки розчинення мінералу (рис. 4). Злам даної кривої відбувається вже після 10 хвилин витримування (в той час як самої HF цей злам відбувається на четвертій хвилині витримування). Даний механізм пов'язаний з тим, що соляна кислота здатна певний період утримувати діоксид кремнію в кислотному розчині. Завдяки цьому повторне осідання оксиду відбувається пізніше за більших показників розчиненого діоксиду кремнію в розчині. Проте присутність соляної кислоти кардинально механізм взаємодії халцедону з фтористоводневою кислотою не змінює. Випадання розчиненого діоксиду кремнію з кислотного розчину та кількість осівшого оксиду на поверхню взірця також є причиною зниження показників швидкості розчинення при тривалому витримуванні та зміщення максимуму розчинності халцедону залежно від концентрації соляної кислоти в суміші та часу витримування.

Пошук заходів щодо витримування процесу відкладення діоксиду кремнію на поверхні мінералу свідчить про те, що використання спиртів у складі кислотного розчину на основі фтористоводневої кислоти дозволяє змінити механізм взаємодії. Встановлено, що при додаванні водорозчинних спиртів до 5 % розчину фтористоводневої кислоти відбувається як зниження, так і зростання швидкості розчинення халцедону та спостерігається відсутність другого етапу кінетичної залежності (рис. 4). Пряма залежність розчинності халцедону спостерігається значний інтервал часу (приблизно 500 хвилин) і



переходить у третій етап – подальше зниження розчинності халцедону, що пов'язане зі зменшенням концентрації фтористоводневої кислоти. Необхідно відмітити, що присутність спирту (метанолу чи гліцерину) призводить до сповільнення швидкості розчинення халцедону у всьому діапазоні концентрацій. При цьому, зі збільшенням молекулярної маси спирту (при переході від метанолу до гліцерину) та збільшенням концентрації спирту відповідно зростає і сповільнююча здатність спирту щодо розчинення халцедону. Як видно з рисунку присутність метанолу в глинокислотному розчині різного складу (суміші HF з соляною або фосфорною кислотами) забезпечує більш-менш тривалий період прямолінійної ділянки розчинення халцедону фтористоводневою кислотою.

Отримані результати свідчать про необхідність обов'язкового використання спиртів у складі глинокислотного розчину під час кислотного діяння на теригенні породи. Це відноситься як до свердловин з низькою приймальністю, в яких спирти використовувались для покращення проникної здатності, так і до свердловин з високою приймальністю, в яких проблем з винесенням нейтралізованого розчину не виникає. Недотримання вказаної умови призводить до випадання оксиду кремнію на поверхню породи у вигляді плівки з малою товщиною. Формування такої плівки на поверхні породи пласта робить наступну кислотну обробку або малоефективною (при використанні глинокислотних розчинів з малим вмістом HF), або взагалі не ефективною (при використанні кислотних розчинів без фторвмісних кислот).

Ще одним цікавим класом спиртокислотних розчинів є кислотні системи, в яких як розчинник концентрованих кислот замість води використовується водорозчинний спирт. Такі безводні кислотні системи містять мінімальну кількість води (тільки та, що входить до складу концентрованої кислоти). Нетрадиційно з точки зору стабільності кислотних розчинів веде себе розчинник пропаніл. Завдяки присутності високомолекулярних спиртів у складі



розчинника стабільні кислотні розчини за присутності пропанілу можуть утворюватись за концентрації до 15%. Подальше зростання вмісту пропанілу спричиняє утворення або нестабільних кислотних розчинів з виділенням частини спирту в окрему фазу, або двох не змішуваних систем. При повній заміні води у кислотному розчині на пропаніл утворюється кислотна система, що знову є стабільна в часі.

Безводні спиртокислотні системи є сповільнено діючими аналогами водних кислотних розчинів. За присутності спиртів у великій кількості відбувається сповільнення швидкості розчинення мармуру 10% розчином соляної кислоти. Завдяки цьому основний процес розчинення мармуру зростає з 50 хвилин до 1000-3000 хвилин залежно від типу використаного спирту. Проте, необхідно відмітити, що сповільнююча здатність спиртів переважно спостерігається в перші хвилини взаємодії карбонатів з спиртокислотними системами. За тривалого витримування спиртокислотних розчинів в зоні реакції різниця між різними спиртами зникає. Такий характер взаємодії рекомендує безводні спиртокислотні системи для обробки високотемпературних свердловин з метою збільшення глибини оброблення продуктивних пластів.

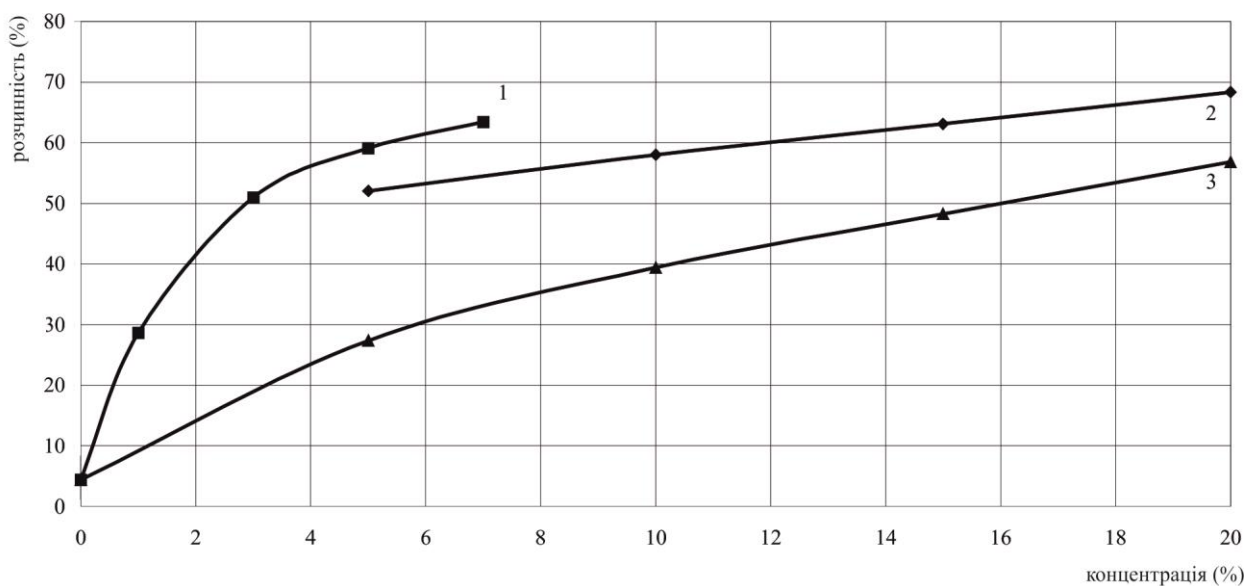
Подібно до карбонатних порід ведуть себе безводні кислотні системи і у відношенні до силікатних мінералів. Дослідження розчинності дашуківського бентонітового глинопорошку глинокислотними розчинами, що виготовлені на розчиннику пропаніл, свідчать про те, що вони розчиняють глинопорошок з меншою швидкістю, ніж їх водні розчини (рис. 5). Найбільшу розчинність бентоніту забезпечує використання фтористоводневої кислоти на пропанілі, а найменшу – одна борофтористоводнева кислота. Суміш  $\text{HCl}$  та  $\text{HBF}_4$  у цьому відношенні займає посереднє місце. Наприклад, для 5% розчинів  $\text{HF}$  використання безводної форми забезпечує зниження швидкості розчинення бентоніту в 1,5 рази. Для 5% розчинів  $\text{HBF}_4$  використання безводної форми



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

Отримані результати дозволяють рекомендувати безводні солянокислотні або глинокислотні розчини на розчиннику пропаніл або інших спиртах для збільшення глибини дії на продуктивні пласти завдяки наявності сповільнених властивостей. Більш перспективними розчинами для досягнення цієї мети є ГКР на основі тільки  $\text{HBF}_4$ . Безводні форми ГКР на основі суміші  $\text{HCl}$  та  $\text{HBF}_4$  рекомендується використовувати також у разі водочутливих пластів, або для дії на нафтонасичені пласти з низькими показниками обводнення їх продукції, або для дії на газонасичені пласти для ліквідації негативного впливу водного блокування низькопроникних пластів.

Для визначення впливу спиртових систем на відновлення проникності пісковиків дослідження здійснювали на декарбонізованих взірцях. В ході досліджень встановлено, що коефіцієнт відновлення проникності взірців після нагнітання ЗКР залежить від типу спирту, початкової проникності взірців, об'єму рідини промивання, типу рідини насичення. Отримані результати свідчать, що спиртові розчинники забезпечують достатньо високі показники відновлення проникності взірців порід як водонасичених, так і гасонасичених.



**Рисунок 5.** Залежність розчинності бентоніту в різних кислотних розчинах, приготовлених на розчиннику пропаніл, при температурі 80 °С від концентрації кислот: 1 – фтористоводнева кислота; 2 – суміш 5 % HCl + HBF<sub>4</sub>; 3 – борофтористоводнева кислота.

**Figure 5.** The dependence of the solubility of bentonite in different acid solutions prepared on a solvent propanil, at a temperature of 80 °C from the concentration of acids: 1 – hydrofluoric acid; 2 – a mixture of 5% HCl + HBF<sub>4</sub>; 3 – hydrofluoric acid; Y– solubility, %, X– concentration, %

Проте, збільшення вуглеводневої частини в молекулі спирту понижує коефіцієнт відновлення проникності для водонасичених взірців та збільшує коефіцієнт відновлення проникності для гасонасичених взірців. Наприклад, для метанолу цей показник становить 97%, а для розчинника бутаміл – тільки 81% (табл. 1). В той же час для гасонасичених взірців показники відновлення проникності для зазначених спиртів практично протилежні: для метанолу – 67%, а для розчинника бутаміл – 88%. Використання етилцелозольву забезпечує приблизно однакові показники відновлення проникності як для водонасичених, так і для гасонасичених взірців (82-89%).





**Таблиця 1.** Відновлення проникності декарбонізованих взірців після нагнітання кислотних розчинів на основі спиртових розчинників

**Table 1.** Recovery of permeability of decarbonized samples after injection of acid solutions based on alcohol solvents

№ вз.	Проникність (мкм <sup>2</sup> )	Загусник	Проникність від початкової (%)	
			після закачки	після промивки
Водонасичені взірці				
1	0,0158	30% метанол	84,7	97,2
2	0,0098	30% ізо-пропанол	78,2	95,9
3	0,0261	15% пропаніл	70,6	90,2
4	0,0162	5% бутаміл	59,8	81,4
5	0,0149	10% метилцелозольв	73,4	90,5
6	0,0128	10% етилцелозольв	64,7	89,7
Гасонасичені взірці				
7	0,0186	30% метанол	28,9	67,5
8	0,0234	30% ізо-пропанол	47,4	74,9
9	0,0164	15% пропаніл	40,3	80,1
10	0,0193	5% бутаміл	52,8	88,2
11	0,0156	10% метилцелозольв	39,2	72,5
12	0,0217	10% етилцелозольв	41,7	82,3

В наступній серії досліджень вивчали вплив нагнітання кислотних розчинів на основі спиртових розчинників на проникність обводненого взірця з залишковою нафтонасиченістю. Нагнітання спиртокислотного розчину в модель обводненого пласта до витиснення з моделі вуглеводнів (гасу чи нафти) не призводить, але забезпечує зростання поточного значення проникності обводнених взірців. Завдяки розчиненню залишкового гасу з обводненого взірця для ЗКР на основі 15% розчинника пропаніл відновлення проникності становить 190% від фактичного значення. У разі використання ЗКР на основі 10% етилцелозольву багаторазове промивання дозволяє збільшити коефіцієнт відновлення моделі пласта до 194% від фактичного, що становить 69% від їхнього початкового значення (табл. 2). Отримані результати свідчать про те, що досліджені спирти мають малий негативний вплив на проникність



продуктивного пласта, що в умовах кислотної дії забезпечує значне зростання проникності взірців гірських порід. В умовах незначного обводнення продуктивного пласта використання спиртокислотних розчинів ще буде покращувати нафтонасиченість породи завдяки винесенню привнесеної води.

**Таблиця 2.** Відновлення проникності моделі обводненого пласта після нагнітання кислотного розчину на основі спиртових розчинників

**Table 2.** Restoration of permeability of the waterlogged formation model after injection of an acid solution based on alcohol solvents

№ вз.	Коефіцієнт проникності моделі за 2% CaCl <sub>2</sub> , (мкм <sup>2</sup> ) (фактична)	Спирт	Коефіцієнт проникності після прокачки ЗКР (у % від початкової)	Коефіцієнт проникності після промивання (у % від початкової)
1	0,0180	15% «пропаніл»	145,9	189,8
2	0,0191	10% етил- целозольв	156,1	194,4

Ще однією важливою особливістю деяких спиртових систем є їхня здатність покращувати розчинність асфальтосмолопарафіністих відкладень вуглеводневими розчинниками. В першу чергу це відноситься до таких спиртових розчинників, як пропаніл, премікс С-1 та депропаміл. Встановлено, що використання сумішей вуглеводнів (конденсат, кубовий залишок) зі спиртовими системами (пропаніл, премікс С-1, депропаміл) при співвідношенні 90:10 в умовах звичайного або нагрітого середовища протягом 6-48 годин забезпечує достатньо високі показники розчинення АСПВ (табл. 3). Спиртовий розчинник може використовуватись у вуглеводнях і за більшого вмісту (збільшення концентрації спирту в вуглеводнях не завжди забезпечує зростання розчинності АСПВ або утворення стабільної системи).

Особливо цікавим виявилась здатність спиртових систем щодо збільшення розчинності тугоплавких АСПВ – церезинів. Встановлено, що через *Проблеми та перспективи нафтогазової промисловості. 2020. Випуск 4*



присутність тугоплавких парафінів – церезинів у складі нафти зі свердловини № 5-Новосхідниця їх розчинність у вуглеводневих розчинниках залежить від присутності ароматичних компонентів. Так, розчинність АСПВ в толуолі становить 84,1%. В той же час розчинність АСПВ в конденсаті майже в чотири рази нижча – тільки 21,9% (табл. 4).

**Таблиця 3.** Розчинна здатність АСПВ (зі свердловини № 100-Верхньомасловецька) в розчинниках  
**Table 3.** Solubility of ARPD (from well № 100-Verkhnomaslovetskaya) in solvents

Розчинник	Температура (С°)	Час витримки (год.)	Розчинність (%)	Сумарна розчинність (%)
Кубовий залишок	20	6	39,65	54,77
	20	24	15,12	
	30	24	17,18	
Конденсат полтавський	20	6	31,06	46,2
	20	24	15,14	
	30	24	28,66	
Пропаніл	20	6	5,26	6,24
	20	24	0,98	
Конденсат+пропаніл+жиринокс (55+40+5)	20	6	19,22	39,52
	20	24	20,3	
	30	24	4,2	
Конденсат+ пропаніл (90+10)	50	6	86,5	–
Куб. залиш.+ пропаніл (90+10)	50	6	91,8	–
Конденсат + премікс С-1(90+10)	50	6	97,7	–
Куб. залиш. + премікс С-1 (90+10)	50	6	93,8	–
Конденсат + пропаніл (90+10)	50	6	94,8	–
Куб.залиш. + пропаніл (90+10)	50	6	88,1	–
Куб.залиш.+депропаніл (90+10)	50	6	98,5	–



Тобто відсутність ароматичних компонентів у складі конденсату різко погіршує розчинність АСПВ зі свердловини № 5-Новосхідниця. Тому для ефективного видалення з поверхні підземного обладнання утворених АСПВ необхідно використовувати вуглеводневі розчинники, що містять у своєму складі бензол або толуол. За їхньої відсутності для видалення АСПВ зі свердловини № 5 - Новосхідниця може бути використаний конденсат у суміші зі спиртовими розчинниками депропаміл. Встановлено, що за їхньої 10% присутності у складі конденсату розчинність АСПВ зростає з 21,9% до 29,6-35,4%.

**Таблиця 4.** Розчинна здатність вуглеводневих сумішей щодо АСПВ зі свердловини № 5-Новосхідницька

**Table 4.** Solubility of hydrocarbon mixtures relative to ARPD from well № 5- Novoskhidnytska

Розчинник	Температура (°C)	Час витримки (год)	Розчинність (%)
Толуол	20	24	84,1
Конденсат	20	24	21,9
Конденсат + депропаміл (90:10)	20	24	29,9
Конденсат + депропаміл (90:30)	20	24	35,4

Встановлено, що найкращим деемульгатором для руйнування водо-конденсатної емульсії на будь-якій стадії її витримування є розчинник «Пропаніл». Вже за 5% концентрації в водно-конденсатної емульсії Сагайдацького родовища після витримування протягом 24 годин при кімнатній температурі спостерігається розділення конденсату та пластової води. Кількість конденсату від об'єму емульсії залежить від часу утворення емульсії. На початковій стадії вона становить більше 20%. По мірі витримування емульсії кількість конденсату зменшується. Зниження концентрації розчинника пропаніл в емульсії менше 5% погіршує процес деемульсації, а при певних концентраціях



емульсія взагалі не руйнується. За відсутності розчинника пропаніл для деемульсації можна використовувати метанол. Проте, його використання є менш ефективним щодо розділення конденсату з емульсії. Частка конденсату за використання метанолу зменшується. Не забезпечує руйнування водно-конденсатної емульсії і використання вітчизняних деемульгаторів (типу ПМ). В ході досліджень встановлено, що вказана конденсатна емульсія руйнується тільки частково. Також встановлено, що прогрівання водно-конденсатної емульсії Сагайдацького родовища призводить до її стабілізації. Така стабілізована емульсія розчинником пропаніл вже не руйнується. Вказану здатність пропанілу щодо руйнування водно-конденсатної емульсії можна використовувати і для їхнього руйнування у привибійній зоні пласта газових свердловин.

### ***Висновки***

Проведені експериментальні дослідження впливу спиртових систем на технологічні рідини дозволяють рекомендувати до використання у нафтопромисловій справі дії на продуктивний пласт наступних технологій. Перший блок – це технології обробки привибійної зони пласта з використанням виключно спиртових систем. Такі обробки використовуються виключно для ліквідації водяних блоків у газових та нафтових свердловинах та руйнування водно-конденсатних емульсій у газових свердловинах. Наявність водяного блоку у газовій свердловині характеризується періодичним накопиченням пластової води на вибої свердловин, що зменшує дебіт свердловини по газу та спричиняє проникнення води у газонасичені прошарки. Наявність водяного блоку у нафтовій свердловині можлива при низькому обводненні продукції (до 10%) і характеризується періодичним зменшенням дебіту свердловини по нафті через накопичення води у привибійній зоні пласта та зростанні її водонасиченості. Для винесення такої води використовують переважно



метанол, ізо-пропанол, пропаніл. Технології з використанням переважно пропанілу реалізовані на газових родовищах НГВУ «Полтаванафтогаз», ГПУ «Львівгазвидобування» та Сахалінському нафтогазоконденсатному родовищі (ПрАТ «ВК «УКРНАФТОБУРІННЯ»). Другий блок – це технології обробки привибійної зони пласта з використанням спиртокислотних розчинів різного складу. Як спиртові основи кислотних систем використовуються метанол, диетиленгліколь, пропаніл за концентрації 5-40%. Технології кислотної дії з використанням спиртоглинокислотних розчинів реалізовані на нафтових родовищах НГВУ «Чернігівнафтогаз», НГВУ «Охтирканафтогаз» та НГВУ «Долинанафтогаз». Третій блок – це технології депарафінації підземного обладнання та привибійної зони пласта з використанням вуглеводневих розчинів пропанілу або депропамілу. Як вуглеводневий розчинник використовувався або конденсат, або кубовий залишок, або нафта підготовлена. Технології депарафінації з використанням пропанілу або депропамілу реалізовані на нафтових родовищах НГВУ «Бориславнафтогаз», НГВУ «Надвірнанафтогаз», НГВУ «Охтирканафтогаз», НГВУ «Долинанафтогаз» та на нафтових і газових родовищах НГВУ «Полтаванафтогаз». Четвертий блок – це технології комбінованої кислотної дії з використанням попереднього нагнітання лужно-спиртових розчинів ПАР (покращення проникної здатності розчинів та збільшення водонасиченості привибійної зони пласта по створенню умов для проведення кислотної дії) або вуглеводневих розчинів пропанілу або депропамілу (розчинення плівки з важких компонентів нафти). Кислотний розчин може містити спирт, а може і ні (склад розчину визначається геолого-промисловими умовами свердловини). Технології комбінованої кислотної дії реалізовані на нафтових родовищах НГВУ «Чернігівнафтогаз», НГВУ «Охтирканафтогаз» та НГВУ «Долинанафтогаз». Наприклад, для умов родовищ НГВУ «Охтирканафтогаз» завдяки використанню розчинника пропаніл в



процесі кислотного діяння додатково видобуто 5300 тонн нафти на одну свердловино-операцію (за 28 проведених операцій) проти 1980 тонн нафти (за 92 проведених операцій) для простої глинокислотної обробки. Для умов Сахалінського НГКР середній дебіт свердловини зріс із 2,4 т/добу до 5,6 т/добу. Додатково видобуто 1635 тонн нафти (за 5 проведених операцій).

### **Список літератури:**

1. Використання поверхнево-активних речовин на родовищах ВАТ «Укрнафта» [за загал. ред. Михайлюка В.Д., Рудого М.І.]. – Галич: Галицька друкарня Плюс, 2009. – 400 с.
2. Зарубин Ю.А. Физические и технологические основы использования внутрипластовых химических реакций для извлечения нефти из недр // Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук. – Москва, 1992. – 300 с.
3. Кислотне діяння на нафтогазовий пласт [Текст] / М.І. Рудий, С.М. Рудий, С.В. Наследніков. – Івано-Франківськ: ПП «Галицька друкарня плюс», 2011. – 1058 с.
4. Патент № 20551А Україна, МКВ Е21В 43/27. Спосіб спиртокислотної обробки продуктивних шарів /Підприємство «Чернігівнафтогаз» ВАТ «Укрнафта»: Рудий М.І., Гаркот В.С., Назарук С.К., Гушул В.В. – № 96093670. – Заявл. 24.09.96; Опубл. 15.07.97.
5. Рудий М.І. Загущенные кислотные растворы на основе водорастворимых спиртов / Рудий М.І., Рудий С.М. // Оборудование и технологии для нефтегазового комплекса. – 2012. – № 5. – С. 35-38.
6. Рудий М.І. Водні поверхнево-активні системи з покращеною проникною здатністю / Рудий М.І., Рудий С.М., Касянчук С.В. // Нафтова і газова промисловість. – 2011. – № 4. – С. 42-44.
7. Рудий М.І., Патра В.Д. Лужно–кислотні розчини як реагенти комбінованого впливу на привибійну зону пласта // Науковий вісник ІФНТУНГ. Івано-Франківськ. 2007. – №1 (15). – С.52–57.
8. Рудий М.І., Патра В.Д. Загущені кислоти. Загусники на основі полімерів та сополімерів акриламідів // Проблеми нафтогазової промисловості: Зб. наук. праць. – Вип. 4. – Київ, 2006. – С.178 – 186.
9. Рудий М.І., Патра В.Д. Нові технології термохімічної дії на продуктивний пласт для інтенсифікації видобування вуглеводнів на родовищах України // Нафтогазова енергетика. Всеукраїнський науково-технічний журнал. – 2008. – № 1(6). – С. 14 – 22.

### **References**

1. The use of surfactants in the fields of OJSC «Ukrnafta» [in general. ed. Mikhailyuk V.D., Rudoj M.I]. 2009. Halych. PE *Halyska Drukarnia Plus*. 400 s.
2. Zarubin Yu.A. 1992. Physical and technological bases of use of intralayer chemical reactions for extraction of oil from subsoil. The dissertation on competition of a scientific degree of the doctor of technical sciences. Moscow. 300 p.
3. Rudyj M.I, Rudyi S.M., Naslednikov S.V. 2011. Acid action on the oil and gas reservoir [Text]. Ivano-Frankivsk. PE «*Halyska Drukarnia Plus*». 1058 p.



4. Patent № 20551A Ukraine, MKV E21V 43/27. Method of alcohol-acid treatment of productive layers. Enterprise «Chernihivnaftogaz» OJSC «Ukrnafta»: Rudyj M.I, Garkot V.S, Nazaruk S.K, Gushul V.V. № 96093670. Application. 24.09.96. Publ. 07.15.97
5. Rudyj M.I., Rudyj S.M. 2012. Thickened Acid Solutions Based on Water-Soluble Alcohols / Equipment and technologists for the oil and gas complex. No. 5. S. 35-38.
6. Rudyj M.I., Rudyj S.M, Kasyanchuk S.V. 2011. Water surface-active systems with improved permeability. Oil and gas industry. 4. P. 42-44.
7. Rudyj M.I, Patra V.D. 2007. Alkaline-acid solutions as reagents of combined influence on the bottomhole zone of the formation. Scientific herald of IFNTUNG. Ivano-Frankivsk. №1 (15). P. 52–57.
8. Rudyj M.I, Patra V.D. 2006. Thickened acids. Thickeners based on polymers and copolymers of acrylamide. Problems of oil and gas industry: Coll. Science. works. Issue. 4. Kyiv. P. 178-186.
9. Rudyj M.I, Patra V.D. 2008. New technologies of thermochemical action on the productive formation for intensification of hydrocarbon extraction in Ukrainian deposits. Oil and gas energy. All-Ukrainian scientific and technical journal. № 1 (6). P. 14 - 22.

Стаття надійшла 25.06.20