

УДК 622.276.63

Л.А. Магадова<sup>1</sup>, e-mail: lubmag@gmail.com; З.Р. Давлетов<sup>1</sup>, e-mail: zaurdavletov@mail.ru;М.М. Мухин<sup>1</sup>, e-mail: mmm.himeko@gmail.com<sup>1</sup> Российский государственный университет нефти и газа (Национальный исследовательский университет) им. И.М. Губкина (Москва, Россия).

## Закономерности образования осадков при нейтрализации фторсодержащих кислотных составов после их взаимодействия с породой терригенного коллектора

Согласно проведенному литературному обзору сложность химизма протекающих реакций и отсутствие надежных методик лабораторной оценки обуславливают недостаточность сведений в области осадкообразования при кислотных обработках терригенных пластов, в связи с чем в настоящей статье представлены результаты изучения процессов осаждения продуктов реакций при нейтрализации растворов кислот после растворения породы терригенного коллектора. В ходе экспериментальной работы установлено, что количество осадка значительно зависит от концентрации фторсодержащего реагента и степени нейтрализации растворов кислот. Наряду с этим время обработки породы влияет на процесс осадкообразования в несколько меньшей степени, что обусловлено низкими скоростями реакций алюмосиликатов с фторсодержащими кислотными составами. Методом рентгенофазового анализа в структуре осадков идентифицированы малладрит (гексафторсиликат натрия) и криолит (гексафторалюминат натрия). На основании расчета отношений интенсивностей некоторых характеристических рефлексов указанных фаз показано значительное снижение концентрации гексафторсиликата натрия и одновременное увеличение содержания гексафторалюмината натрия при повышении pH растворов кислот. При нейтрализации растворов кислот до pH = 7 в структуре осадка полностью исчезает фаза гексафторсиликата натрия. Установлено, что по мере нейтрализации степень кристалличности полученных осадков постепенно уменьшается, что, вероятно, вызвано протеканием гидролиза гексафторсиликата с образованием аморфной фазы гидратированных форм кремнезема. Результаты инфракрасной (ИК) спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения подтверждают присутствие в структуре осадка кремнекислородных соединений, при этом расчет отношений максимумов поглощения для связей Si-O и Si-F указывает на повышение доли гидратированных форм кремнезема при повышении значений pH растворов.

Ключевые слова: кислотная обработка, кислотный состав, терригенный коллектор, осадкообразование, нейтрализация, рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия, нарушенное полное внутреннее отражение.

.....

Л.А. Магадова<sup>1</sup>, e-mail: lubmag@gmail.com; З.Р. Давлетов<sup>1</sup>, e-mail: zaurdavletov@mail.ru;

М.М. Мухин<sup>1</sup>, e-mail: mmm.himeko@gmail.com

<sup>1</sup> Gubkin Russian State Oil and Gas University (National Research University) (Moscow, Russia).

## Laws of deposits formation in the neutralization of fluorine-containing acid compounds after their interaction with the reservoir rock sandstone

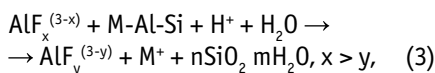
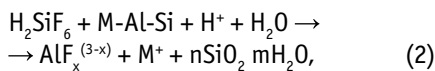
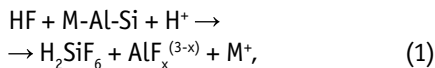
According to a literature review, the complexity of the chemistry of the reactions and the absence of reliable methods of laboratory evaluation cause information lack for sedimentation area in acidizing of terrigenous reservoirs, therefore this article presents the results of studying the processes of reaction products deposition in the neutralization of acids solutions after reservoir rock sandstone dissolving. During the experimental work the significant dependence of sediment amount on the concentration of fluorine-containing reagent solution and pH of the neutralized acids was established. At the same time, the rock processing time affects sedimentation process to a lesser extent, due to the slow speeds of aluminosilicates reactions with fluorinated acid compositions. X-ray diffraction in the structure of deposits identified malladrit (sodium hexafluorosilicate) and cryolite (sodium hexafluoroaluminate). On the basis of

the calculation of the intensity ratio for certain characteristic reflexes of specified phases a significant decrease of sodium hexafluorosilicate concentration was showed with the simultaneous increase of sodium hexafluoroaluminate content at acid solutions pH increase. When neutralizing acid solutions to a pH = 7 the sodium hexafluorosilicate phase completely disappears from the sediment structure. It is found that while neutralization the degree of obtained by neutralization deposits crystallinity gradually decreases, probably due to hexafluorosilicate hydrolysis with a formation of amorphous phase of hydrated form of silica. The results of the infrared (IR) spectroscopy of attenuated total internal reflection confirm the presence of silicon-oxygen compounds in deposit structure, and the calculation of the relationship of the maximum absorption for Si-O and Si-F bonds indicates the increase of hydrated silica forms rate at higher neutralization pH.

**Keywords:** acidizing, acid composition, sandstone reservoirs, sedimentation, neutralization, X-ray diffraction, infrared spectroscopy, attenuated total internal reflection.

Взаимодействие фторсодержащих кислотных составов с минералами породы терригенных коллекторов сопряжено с протеканием интенсивных процессов осадкообразования, что способствует закупориванию пор, значительно ухудшая фильтрационно-емкостные свойства пласта [1].

При рассмотрении взаимодействия плавиковой кислоты с алюмосиликатами зачастую выделяют первичные, вторичные и третичные реакции, представленные схемами (1–3), соответственно [2–5].



где M-Al-Si – алюмосиликат, M<sup>+</sup> – катион металла.

В результате протекания данных реакций образуются фтористые соединения кремния и алюминия, гидратированные формы кремнезема, которые являются мало- и нерастворимыми соединениями, способными выпадать в осадок. При этом процессы осаждения продуктов реакций зависят от кислотности среды, значительно ускоряясь при повышении pH растворов по мере нейтрализации кислот.

Величина ущерба, наносимого продуктивности или приемистости скважин, в значительной степени зависит от интенсивности осадкообразования, которая может быть оценена в лабораторных условиях. Однако обзор литературных данных указывает на невысокую степень проработанности данного вопроса, что, вероятно, объясняется трудоемкостью методов и необходимостью прове-

дения нескольких серий параллельных экспериментов для получения достоверных результатов [1].

Так, в работе [6] представлена методика прямой оценки осадкообразования путем выделения осадков из отработанных растворов кислот нейтрализацией щелочью, причем для проведения анализа используют измельченные образцы кернового материала.

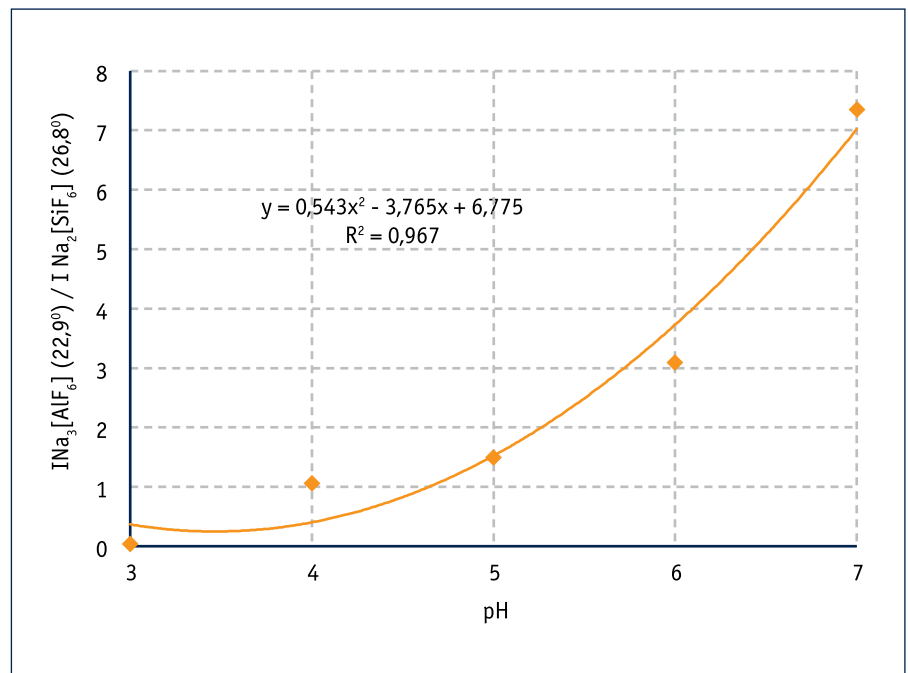


Рис. 1. Зависимость отношения интенсивностей рефлекса при  $2\theta = 22,9^\circ$  для гексафторалюмината натрия и рефлекса при  $2\theta = 26,8^\circ$  для гексафторсиликата натрия от pH растворов

Fig. 1. Dependence of the reflex intensity ratios at  $2\theta = 22.9^\circ$  for sodium hexafluoroaluminate and reflex at  $2\theta = 26.8^\circ$  for sodium hexafluorosilicate on neutralization pH of acid solutions

Ссылка для цитирования (for citation):

Магадова Л.А., Давлетов З.Р., Мухин М.М. Закономерности образования осадков при нейтрализации фторсодержащих кислотных составов после их взаимодействия с породой терригенного коллектора // Территория «НЕФТЕГАЗ». 2016. № 10. С. 54–59.

Magadova L.A., Davletov Z.R., Mukhin M.M. Laws of deposits formation in the neutralization of fluorine-containing acid compounds after their interaction with the reservoir rock sandstone (In Russ.). Territorija «NEFTEGAZ» = Oil and Gas Territory, 2016, No. 10, P. 54–59.

Массовые доли осадков, полученных при повышении pH кислотных составов

Mass fractions of deposits obtained by increasing the pH of acidic compounds

№ Item	Содержание, % масс. Content, wt. %		Время обработки, ч Treatment time, h	Массовая доля осадка, % масс. Mass fraction of deposit, wt. %				
	NH <sub>4</sub> F	HCl		pH = 3	pH = 4	pH = 5	pH = 6	pH = 7
1	1,85	8,0	1,0	2,7	5,4	8,3	13,9	18,7
2	3,70	10,0	1,0	7,1	11,9	15,5	22,7	27,6
3	5,55	12,0	1,0	12,2	19,6	25,4	31,9	36,2
4	1,85	8,0	4,0	4,5	8,2	11,4	16,7	21,8
5	3,70	10,0	4,0	10,4	15,8	19,7	27,2	31,3
6	5,55	12,0	4,0	16,2	23,5	29,2	36,1	39,9
7	1,85	8,0	8,0	6,9	11,8	14,1	18,4	23,2
8	3,70	10,0	8,0	14,1	19,9	23,3	27,5	32,6
9	5,55	12,0	8,0	20,7	27,6	33,1	39,3	42,8

Несмотря на то что данный подход не моделирует в достаточной степени промысловых условий проведения кислотных обработок, а именно – процесса нейтрализации рабочих растворов кислотных композиций, он может быть рассмотрен в качестве способа определения потенциальных осадкообразующих свойств кислотных составов.

Развитие данного метода оценки осадкообразования представлено в работе [7] в виде комплексной программы исследова-

ний, включающей три последовательных раздела:

- оценка вторичных осадков при взаимодействии раствора кислотного состава с образцом дезинтегрированного керна в свободном объеме;
- физическое моделирование кислотной обработки на моделях фильтрации в условиях, приближенных к пластовым;
- литолого-минералогическая характеристика образцов кернов до и после проведения фильтрационных экспериментов.

При проведении фильтрационных экспериментов, моделирующих кислотную обработку, можно провести косвенную оценку осадкообразования, фиксируя изменения фильтрационно-емкостных свойств образцов керна – моделей фильтрации. Однако однозначному определению образования осадков при физическом моделировании кислотных обработок препятствуют миграция освободившихся зерен породы, адсорбция поверхностно-активных веществ, набухание глинистых минералов. Наряду с этим фильтрационные эксперименты являются весьма длительными по времени и трудозатратными видами работ. Литолого-минералогические исследования керна материала, безусловно, могут предоставить ценную информацию о процессах осадкообразования. Тем не менее использование данных методов анализа не исключает определенных трудностей при количественной оценке осаждения продуктов реакций и идентификации соединений в структуре осадков.

По всей видимости, сложность химизма протекающих реакций и отсутствие надежной методической базы обуславливают недостаточность литературных данных в области исследований осадкообразования при взаимодействии фторсодержащих кислотных составов с породой терригенных коллекторов. Целью данной работы являлось изучение процессов образования осадков путем нейтрализации растворов кислот после обработки керна материала терригенного пласта.

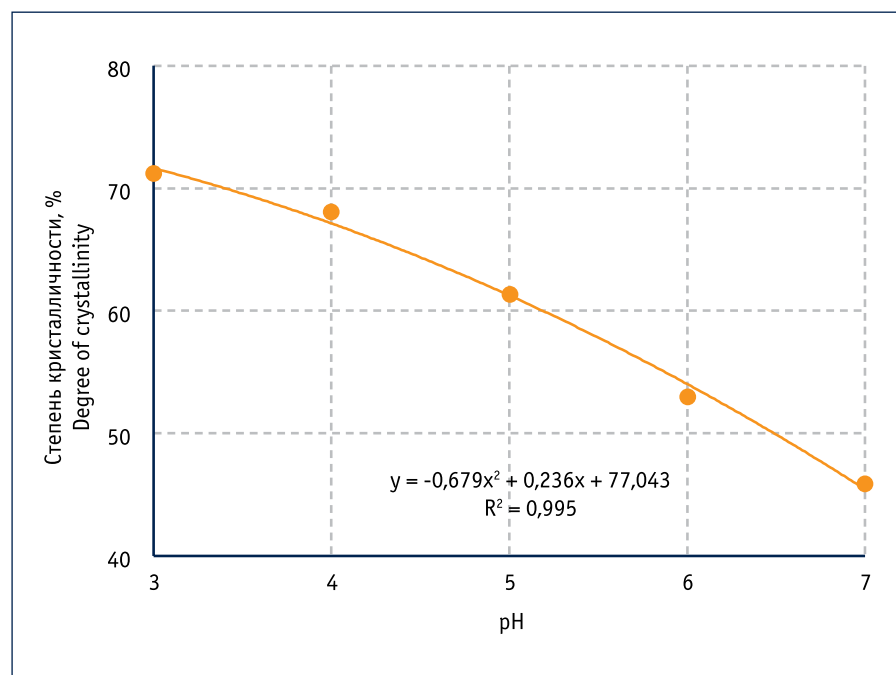


Рис. 2. Зависимость степени кристалличности осадка от pH кислотного состава

5,6 % NH<sub>4</sub>F/12 % HCl

Fig. 2. Dependence of the deposit degree of crystallinity on neutralization pH of the acid

composition of 5.6 % NH<sub>4</sub>F/12 % HCl

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

В работе использовался измельченный керновый материал терригенного коллатора следующего минералогического состава (% масс.): кварц – 60, полевые шпаты – 32, глинистые минералы – 5, слюды – 3, пирит – следы. В качестве кислотных составов исследованы системы  $\text{NH}_4\text{F}/\text{HCl}$  и  $\text{HF}/\text{HCl}$ , содержащие эквивалентные количества фтора.

Для определения минералогического состава породы и идентификации структуры осадков использовали порошок рентгеновский дифрактометр Thermo Scientific ARL X'TRA (источник излучения – рентгеновская трубка с медным анодом). Дифрактограммы регистрировали в интервале углов от  $4$  до  $60^\circ 2\theta$ . Качественный и количественный рентгенофазовый анализ проводили с помощью программ Crystallographica Search-Match и Siroquant, соответственно. Степень кристалличности рассчитывали по полученным дифрактограммам с использованием программного пакета Crystallinity.

ИК-спектры осадков снимали с помощью инфракрасного Фурье-спектрометра Thermo Scientific Nicolet iS10 с приставкой однократного нарушенного полного внутреннего отражения Smart iTR (кристалл ZnSe). Спектральный диапазон съемки составлял  $4000\dots 650\text{ см}^{-1}$ . Кислотную обработку кернового материала проводили при  $80^\circ\text{C}$  в течение 1; 4 и 8 часов. По истечении времени реакции кислоту отфильтровывали. Далее порцию отработанной кислоты нейтрализовывали до значений pH в диапазоне 3–7. Повышение pH осуществляли путем добавления к прореагировавшим кислотным составам раствора щелочи в соответствии с методическими подходами, описанными в работах [6, 7]. Полученный осадок переносили на бумажный фильтр, промывали дистиллированной водой, сушили до постоянной массы. Массовую долю осадка определяли путем расчета отношения массы полученного осадка к исходной навеске породы с учетом объема порции кислоты, взятой для анализа.

**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ**

Массовые доли полученных осадков в зависимости от концентрации реагентов, продолжительности обработки и pH растворов на примере составов  $\text{NH}_4\text{F}/\text{HCl}$  представлены в таблице.

Было обнаружено, что интенсивность осадкообразования в значительной степени зависит от концентрации фторсодержащего реагента и степени нейтрализации растворов кислот. Наряду с этим время обработки породы влияет на данный процесс в несколько меньшей степени, что обусловлено низкими скоростями реакций алюмосиликатов с фторсодержащими кислотными составами.

В структуре осадка методом рентгенофазового анализа идентифицированы малладрит (гексафторсиликат натрия)  $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$  и криолит (гексафторалюминат натрия)  $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ . Для оценки количественного содержания указанных фаз были рассчитаны отношения интенсивностей некоторых рефлексов гексафторалюмината и

г. КАЗАНЬ  
 + 7(843) 564-65-51,  
 564-48-37, 557-34-07  
 e-mail: kd@litas.ru, mail@litas.ru,  
 idel@ask-roentgen.ru  
 web: www.litas-x-ray.ru, www.litas.ru

**Производство,  
 Продажа,  
 Сервис.**

ООО «ЛИТАС»  
 ООО «ЛИТАС РЕНТГЕН»  
 ООО «ЛИТАС СЕРВИС»  
 ООО «АСК-РЕНТГЕН-ИДЕЛЬ»



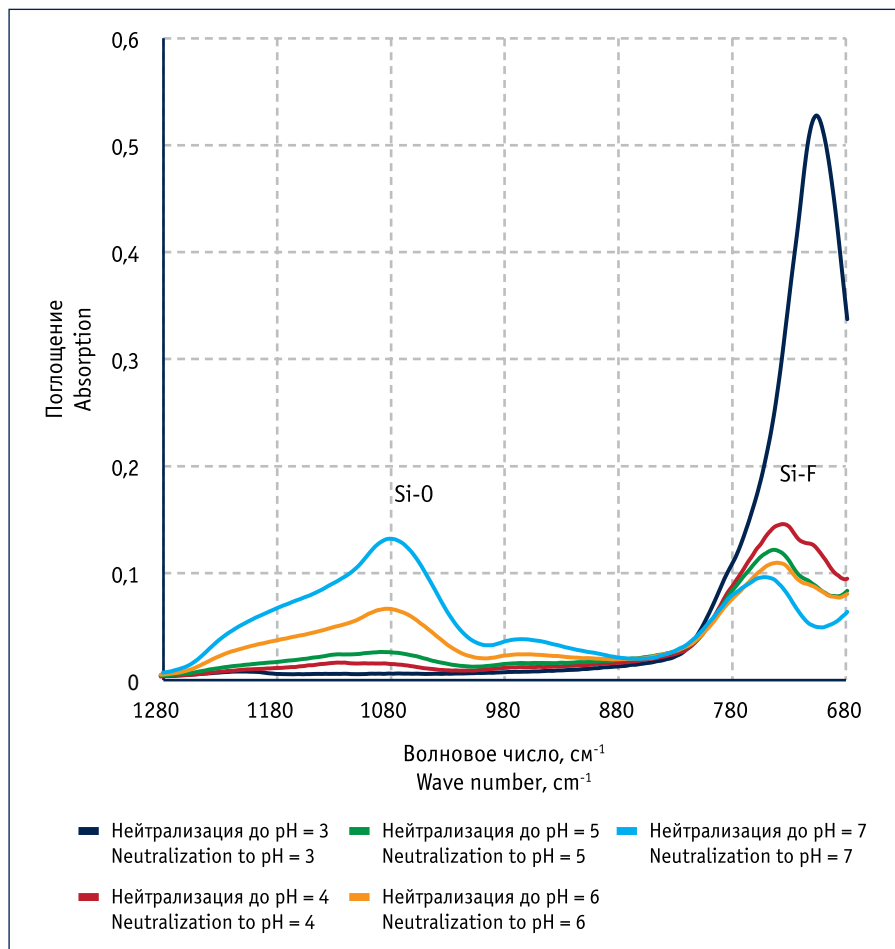


Рис. 3. ИК-спектры поглощения осадков (НПВО), полученных при различных значениях pH растворов

Fig. 3. IR absorption spectra of deposits (ATR) obtained at different values of neutralization pH

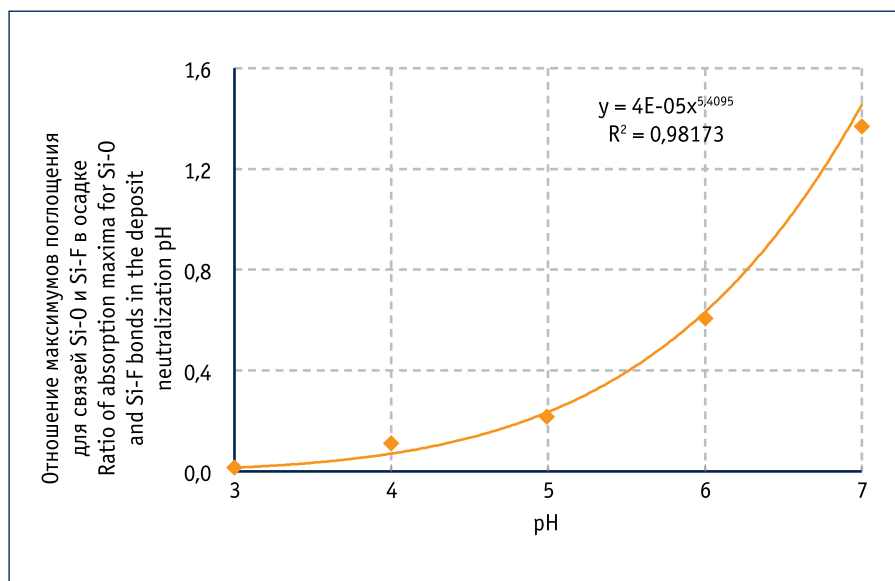
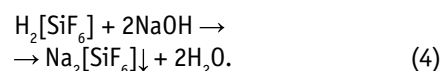


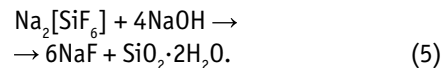
Рис. 4. Зависимость отношения максимумов поглощения на ИК-спектре для связей Si-O и Si-F в осадке от pH растворов

Fig. 4. Dependence of the absorption maximum ratio in the IR spectrum for the Si-O and Si-F bonds in the deposit on neutralization pH

гексафторсиликата натрия. В случае  $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$  был выбран рефлекс при двойном угле рассеяния  $2\theta$ , равном  $22,9^\circ$ , а для  $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$  – при  $2\theta = 26,8^\circ$ . Данные рефлексы характеризуются высокой интенсивностью и не перекрываются рефлексами второй фазы. Расчет указанного отношения (рис. 1) свидетельствует о значительном снижении содержания  $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$  и одновременном увеличении концентрации  $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$  в структуре осадка. Присутствие кристаллической фазы  $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ , по всей видимости, обусловлено осаждением гексафторсиликат-анионов (4), образовавшихся при растворении алюмосиликатов, под действием гидроксида натрия [8]:



Последующее уменьшение содержания гексафторсиликата натрия в структуре осадка по мере повышения pH раствора (5) объясняется его гидролитической неустойчивостью [9]:



По данным рентгенофазового анализа, при pH = 7 фаза  $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$  в составе осадка полностью исчезает.

Согласно полученным результатам при повышении pH кислотных составов происходит существенное снижение степени кристалличности осадка (рис. 2), что, вероятно, обусловлено интенсивным осаждением гидратированных форм кремнезема, имеющих аморфную структуру.

Для подтверждения результатов рентгенофазового анализа и идентификации соединений аморфной фазы образцы осадков были изучены с помощью ИК-спектроскопии НПВО.

Характеристические максимумы на ИК-спектрах поглощения осадков (рис. 3) были соотнесены с поглощением связей Si-O и Si-F [10–12].

Расчет отношений интенсивностей поглощения связей Si-O и Si-F при повышении степени нейтрализации кислотных составов свидетельствует об увеличении содержания гидратированных форм

кремнезема и одновременном снижении количества гексафторсиликата натрия (рис. 4), подтверждая протекание разложения  $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$  с образованием  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

В то же время результаты ИК-спектроскопии указывают на присутствие анионов  $[\text{SiF}_6]^{2-}$  в структуре всех исследованных осадков. Отсутствие  $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$  при  $\text{pH} = 7$ , по данным рентгенофазового анализа, может быть объяснено образованием гидратированных форм кремнезема на поверхности кристаллов гексафторсиликата натрия в ходе

реакции гидролиза [13], что приводит к «рентгеноаморфности» фазы  $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$  и затрудняет ее идентификацию с помощью рентгеновской дифракции.

В случае системы  $\text{HF}/\text{HCl}$  были получены аналогичные результаты и закономерности, что и для кислотного состава  $\text{NH}_4\text{F}/\text{HCl}$ .

### Выводы

1. Количество образующегося осадка при нейтрализации кислотных составов после обработки породы терригенного коллектора значительно зависит от

концентрации фторсодержащего реагента и  $\text{pH}$  раствора. Продолжительность воздействия влияет на процесс осадкообразования в несколько меньшей степени, что обусловлено низкими скоростями реакций алюмосиликатов с фторсодержащими кислотными составами.

2. По мере нейтрализации кислотных составов наблюдается осаждение гексафторсиликата и гексафторалюмината натрия, а также гидролиз гексафторсиликата с образованием аморфной фазы гидратированных форм кремнезема.

### Литература:

- Магадова Л.А. и др. Осадкообразование при взаимодействии кислотных составов с минералами терригенного коллектора // Нефтепромысловое дело. 2015. № 9. С. 31–36.
- Gdanski R.D. Kinetics of the Primary Reaction of HF on Alumino-Silicates. SPE Production & Facilities, November, 2000. P. 279–287.
- Gdanski R.D. Kinetics of the Secondary Reaction of HF on Alumino-Silicates. SPE Production & Facilities, November, 1999. P. 260–268.
- Shuchart C.E., Buster D.C. Determination of the Chemistry of HF Acidizing with the Use of  $^{19}\text{F}$  NMR Spectroscopy. SPE Conference Paper 28975-MS, 1995.
- Gdanski R.D. Kinetics of the Tertiary Reactions of Hydrofluoric Acid on Aluminosilicates. SPE Production & Facilities, May, 1998. P. 75–80.
- Мазаев В.В., Томчук Н.Н., Лавренова Н.А. Адаптация кислотных составов для обработки призабойной зоны пласта скважин месторождений Западной Сибири // Пути реализации нефтегазового потенциала ХМАО – Югры. Ханты-Мансийск: ИздатНаукаСервис, 2006. Т. 1. С. 401–411. (Цит. по: Глушенко В.Н., Силин М.А. Нефтепромысловая химия: Изд. в 5 т. Т. 4. Кислотная обработка скважин / Под ред. И.Т. Мищенко. М.: Интерконтакт Наука, 2010. 703 с.)
- Макиенко В.В. и др. Разработка методики по оценке вторичного осадкообразования при кислотных обработках терригенных коллекторов // Мат-лы I Международной (IX Всероссийской) науч.-практ. конф. «Нефтепромысловая химия». М.: Изд. центр РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2014. С. 31–33.
- Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ: учеб. пособие для вузов / Под ред. Р.А. Лидина. 3-е изд., испр. М.: Химия, 2000. 480 с.
- Мышляева Л.В., Краснощеков В.В. Аналитическая химия кремния. М.: Наука, 1972. 212 с.
- Miller F.A., Wilkins C.H. Infrared Spectra and Characteristic Frequencies of Inorganic Ions. Analytical Chemistry, 1952, Vol. 24, No. 8. P. 1253–1294.
- Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry, 6<sup>th</sup> Edition, John Wiley & Sons, Inc., 2009. 432 pp.
- Плюснина И.И. Инфракрасные спектры минералов. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1976. 175 с.
- Ахметов Т.Г. и др. Химическая технология неорганических веществ: учеб. пособие. В 2 кн. Кн. 2. М.: Высш. шк., 2002. 533 с.

### References:

- Magadova L.A. et. al. Sedimentation in the interaction of acidic compounds with minerals sandstone reservoirs. Neftpromyslovoe delo = Petroleum Engineering, 2015, No. 9, P. 31–36. (In Russian)
- Gdanski R.D. Kinetics of the Primary Reaction of HF on Alumino-Silicates. SPE Production & Facilities, November, 2000. P. 279–287.
- Gdanski R.D. Kinetics of the Secondary Reaction of HF on Alumino-Silicates. SPE Production & Facilities, November, 1999. P. 260–268.
- Shuchart C.E., Buster D.C. Determination of the Chemistry of HF Acidizing with the Use of  $^{19}\text{F}$  NMR Spectroscopy. SPE Conference Paper 28975-MS, 1995.
- Gdanski R.D. Kinetics of the Tertiary Reactions of Hydrofluoric Acid on Aluminosilicates. SPE Production & Facilities, May, 1998. P. 75–80.
- Mazaev V.V., Tomchuk N.N., Lavrenova N.A. Adaptation of acid compositions for the treatment of wells bottomhole zone in Western Siberia fields formation. Puti realizatsii neftegazovogo potentsiala KhMAO – Yugry = Ways of realization of oil and gas potential KhMAD – Ugra, Khanty-Mansiysk, IzdatNaukaServis, 2006, Vol. 1, P. 401–411 (Cit. Glushenko V.N., Silin M.A. Oilfield chemistry, Ed. 5 vols, Vol. 4, Wells acidizing; ed. by I.T. Mischenko, Moscow, Intercontact Nauka, 2010, 703 pp.) (In Russian)
- Makienko V.V. et. al. Development of techniques for the evaluation of secondary sedimentation in terrigenous reservoirs acidizing. Proceedings of the I International (IX All-Russia) Scientific-practical conference “Oilfield Chemistry”. Moscow, Publishing Center of Gubkin Russian State University of Oil and Gas, 2014, P. 31–33. (In Russian)
- Lidin R.A., Molochko V.A., Andreeva L.L. Chemical properties of inorganic substances: Manual for higher schools. Ed. by R.A. Lidina; 3rd rev., revised, Moscow, Chemistry, 2000, 480 pp. (In Russian)
- Myshlyayeva L.V., Krasnoshechekov V.V. Analytical chemistry of silicon. Moscow, Nauka, 1972, 212 pp. (In Russian)
- Miller F.A., Wilkins C.H. Infrared Spectra and Characteristic Frequencies of Inorganic Ions. Analytical Chemistry, 1952, Vol. 24, No. 8. P. 1253–1294.
- Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry, 6<sup>th</sup> Edition, John Wiley & Sons, Inc., 2009. 432 pp.
- Plyusnina I.I. Infrared spectra of minerals. Moscow University Publishing House, 1976, 175 pp. (In Russian)
- Akhmetov T.G. et. al. Chemical technology of inorganic substances, Manual in 2 vols, Vol. 2, Moscow, Vysshaya shkola, 2002, 533 pp. (In Russian)