

© С.М. Рудий

канд. техн. наук

М.І. Рудий

канд. техн. наук

Ю.Д. Качмар

канд. техн. наук

НДПІ ПАТ «Укрнафта»

## До питання механізму розчинення оксиду кремнію зі складу силікатних мінералів у кислотних розчинах різного складу

УДК 622.276.64

*Проведені експериментальні дослідження свідчать про те, що розчинність силікатних мінералів, що містять оксид кремнію, у кислотних розчинах значною мірою залежить від компонентного складу мінералів. Силікатні мінерали, що являють собою суміші оксиду кремнію з оксидами одно-, дво- та тривалентних металів, здатні розчинятися у кислотних розчинах різного складу. Поряд із розчинною здатністю кислот у їх взаємодії з такими силікатними мінералами може розвиватися також паралельний процес – диспергування мінералів у кислотному середовищі.*

**Ключові слова:** силікатні мінерали, розчинність, кислотний розчин, оксид кремнію.

*Проведенные экспериментальные исследования свидетельствуют о том, что растворимость силикатных минералов, содержащих оксид кремния, в кислотных растворах в значительной степени зависит от компонентного состава минералов. Силикатные минералы, которые представляют собой смесь оксида кремния с оксидами одно-, двух- и трехвалентных металлов, способны растворяться в кислотных растворах различного состава. При этом параллельно с растворением минерала кислотой может развиваться другой процесс – диспергирование минералов в кислотном растворе.*

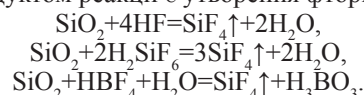
**Ключевые слова:** силикатные минералы, растворимость, кислотный раствор, оксид кремния.

*Experimental studies indicate that the solubility of silicate minerals containing silicon oxide in acid solutions largely depends on the composition of the minerals. Silicate minerals comprising a mixture of silicon oxide with the oxides of one-, two - and trivalent metals can dissolve in acid solutions of different compositions. Along with the ability of soluble acids in their interaction with such silicate minerals may also be developed a parallel process – dispersion of minerals in acid medium.*

**Key words:** silicate minerals, solubility, acid solution, silicon oxide.

Оксид кремнію  $\text{SiO}_2$  становить основу теригенних порід, із якими пов'язана більшість нафтових і газових родовищ світу, оскільки є основним породоутворюючим мінералом. Це може бути діоксид кремнію у вигляді мінералу кварцу або халцедону та гідратований діоксид кремнію  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  у вигляді мінералу опалу. Окрему і достатньо широку групу мінералів, що містять оксид кремнію, становлять силікати. З хімічної точки зору силікатні мінерали представляють собою суміш оксиду кремнію з оксидами таких металів, як алюміній, залізо, кальцій, магній, натрій, калій, марганець тощо.

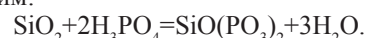
Загальновідомо, що оксид кремнію можуть розчиняти тільки чотири кислоти – фтористоводнева, кремнійфтористоводнева, борофтористоводнева і фосфорна. Під час взаємодії фторовмісних кислот із оксидом кремнію основним продуктом реакції є утворення фториду кремнію:



Під час використання глінокислотної суміші соляної та фтористоводневої кислот розчинність у ряду карбонату, силікати, кварц сповільнюється [1]. Загальноприйма-

тим у нафтопромисловій справі є твердження, що кварц під час кислотної дії практично не бере участі у взаємодії та становить скелет породи, завдяки чому зберігається цілісність продуктивного пласта.

У разі використання фосфорної кислоти механізм взаємодії є іншим:



Особливістю цієї реакції є її залежність від температури – при температурах до  $30^\circ\text{C}$  вона не відбувається. Повільне протікання цієї реакції розпочинається при температурах, вищих за  $80^\circ\text{C}$  (у діапазоні температур від  $80$  до  $170^\circ\text{C}$  для такої реакції потрібно від кількох днів до декількох тижнів), а при температурах близько  $300^\circ\text{C}$  взаємодія відбувається зі значною швидкістю.

Інші кислоти з оксидом кремнію практично не взаємодіють, що обмежує можливість їх використання для кислотної дії на теригенні породи саме з цією метою.

У разі застосування глінокислотних розчинів забезпечується розчинення більшою чи меншою мірою всіх оксидів (у тому числі й оксиду кремнію), що входять до складу такого силікатного мінералу, як бентонітова глина [2]. Проте такий же механізм розчинення базових оксидів

силікатних мінералів характерний і під час їх розчинення органічними кислотами та сірчаною кислотою [3]. Ці кислоти не здатні розчинити оксид кремнію, однак у розчиненій частині визначають діоксид кремнію у різних кількостях. Залежно від типу силікатного мінералу це значення становить від 0,1 до 174 мг на 1 г породи. Відповідно до вмісту діоксиду кремнію в наважці це становить від 0,03 до 40,2 %. Ці дані є зіставними з розчинністю діоксиду кремнію при взаємодії бентоніту з глинокислотним розчином [2]: залежно від умов реакції показник розчинності змінюється від нуля до 193,6 мг/г, що у відсотках становить 0 – 30,5 %.

Тому метою цієї роботи є дослідження особливостей взаємодії силікатних мінералів, що містять оксид кремнію, з кислотними розчинами різного складу для встановлення механізму їх розчинення, оскільки під час використання нефторовмісних кислот перехід оксиду кремнію в кислотний розчин завдяки його розчиненню є неможливим.

Розчинну здатність кислотних розчинів відносно силікатних компонентів визначали згідно з такою методикою. Взірєць певної форми, що допомагає визначити площу його поверхні, зважують на аналітичних вагах із точністю до визначеного знака. У ємність із оргскла заливають кислотний розчин у співвідношенні об'єму кислотного розчину ( $y \text{ см}^3$ ) до площі поверхні ( $x \text{ см}^2$ ) як 4:1. Пробу поміщають у термостат та витримують при відповідній температурі протягом 0,5 год, після чого в розчин опускають силікатний взірєць. Час витримання взірця в кислоті становить 2 год. Знову зважують взірєць на аналітичних вагах із точністю до визначеного знака. За різницею початкової ваги і ваги нерозчинного взірця визначають кількість розчинених силікатів. Швидкість розчинення силікатів визначають як відношення кількості розчинених силікатів до площі поверхні взірця за одиницю часу взаємодії. Якщо ж для досліджень використовували силікатні мінерали у вигляді глинопорошку (визначення площі поверхні дисперсного матеріалу є проблематичним), то про розчинність мінералу судили з відношення маси розчиненої частини до маси всієї наважки. При цьому співвідношення маси взірця до об'єму кислотного розчину становить як 2 г до 50  $\text{см}^3$ .

Кварц (у вигляді кварцової трубки) являє собою кристалічний мінерал, що складається з діоксиду кремнію каркасної будови. Відмінністю кварцового скла від кварцу є її більша швидкість розчинення. Згідно з даними [2], розчинність кварцу в 1 % розчині фтористоводневої кислоти при температурі 100 °C та протягом одиниці часу витримання становить 5,2 %, для тримідіту – 20,3 %, для кристобаліту – 25,8 %, а для кварцового скла – 52,9 %. Халцедон являє собою напівпрозорий мінерал, скрито-кристалічний тонковолокнистий різновид кварцу.

Халцедон, на відміну від кварцу, має велику пористість (розмір пор становить близько 0,1 мкм). Завдяки пористості халцедон має менші показники твердості та густини порівняно з кристалічним кварцом. Як взірєць мінералу було використано халцедон із конкреції вапнякових відкладів Придністров'я.

Опал являє собою аморфний мінерал – твердий гідрогель, утворений із аморфізованої суміші діоксиду кремнію та молекулярної води. Як взірєць мінералу використано опал-А (кристобаліт).

За будовою кристалічної решітки всі силікати діляться на шість груп. Найбільш поширеними у вуглеводневих продуктивних породах є каркасні та шаруваті силікати. Особливістю каркасних силікатів є зчеплення кремнійкисневих тетраедрів через всі чотири вершини, завдяки чому створюється нейтральний каркас (радикалом такої структури є  $[\text{SiO}_2]^0$ ). Заміна кремнійкисневого тетраедра на алюмокисневий у силікатах спричиняє додаткове використання катіонів калію або натрію. До каркасних силікатів належать польові шпати та фельдшпатоїди. Польові шпати найчастіше зустрічаються в магматичних породах (близько 60 %), у метаморфічних породах (близько 30 %) та в осадових породах (до 10 %). Типовими представниками польових шпатів є ортоклаз, мікроклін, альбіт, лабрадор тощо, а фельдшпатоїдів – нефелін. Особливістю шаруватих (листових) силікатів є створення неперервного шару кремнійкисневих тетраедрів (радикалом такої структури є  $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$ ). Типовими представниками шаруватих силікатів є слюди, тальк, хлорити, серпентин; глинисті мінерали – каолініт, монтморилоніт, бентоніт; та гідрослюди, з яких найбільш важливим є глауконіт. Поясними або стрічковими силікатами є мінерали з безперервними відокремленими стрічками або поясами з кремнійкисневих тетраедрів (радикалом такої структури є  $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$ ). Типовими представниками є рогова обманка, тремоліт, актиноліт, нефрит тощо. Ланцюжковими силікатами є структури з безперервними ланцюжками з кремнійкисневих тетраедрів (радикалами такої структури є  $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$  та  $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$ ). Типовими представниками є енстатит, гіперстен, діопсид, силіманіт. Острівними силікатами є силікати з ізольованими тетраедрами  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  та ізольованими групами тетраедрів. Типовими представниками є олівін, гранат, топаз, дистен, епідот тощо.

Для проведення досліджень брали силікатні мінерали, які найбільш часто зустрічаються в породі продуктивних вуглеводневих пластів. Це польові шпати у формі кислих та лужних порід. Як лужні польові шпати використовували мінерали габро та лабрадор. Як кислі польові шпати використовували граніти з Лезниківського та Межиріцького кар'єрів. Габро являє собою магматичну інтрузивну рівномірнозернисту породу, що складається з основного плагіоклазу  $(\text{Na}, \text{Ca})[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ , моноклінного піроксену  $(\text{Ca}, \text{Mg}[\text{Si}_2\text{O}_6])$ , олівину  $(\text{Mg}, \text{FeSiO}_4)$  або рогової обманки  $(\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_5(\text{AlSi})_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2)$ . За хімічним складом габро складається: на 45–50 % з кремнезему та до 20 % із оксидів заліза та магнію. Лабрадор представляє собою ізоморфну суміш альбіту, анортиту та ортоклазу  $(\text{Alb}_{44,5}\text{An}_{49,4}\text{Ort}_{6,1})$ . За хімічним складом альбіт є алюмосилікатом натрію  $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ , анортит – алюмосилікатом кальцію  $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ , а ортоклаз – алюмосилікатом калію  $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ . Крім того, у складі лабрадору наявні як додатки енстатит  $\text{MgSi}_2\text{O}_6$  та оксиди дво- і тривалентного заліза. У разі лезниківського граніту компонентний склад такий: мікроклін  $(\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8])$  – 80 %,

Швидкість розчинення силікатних мінералів 5 % розчинами кислот при температурі 80 °С (у г/м<sup>2</sup>·хв)

Таблиця 1

Кислота	Кварц	Халцедон	Опал
HF	0,865	3,861	7,351
H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	0,102	0,111	0,713
HBF <sub>4</sub>	0,044	0,024	1,482

кварц – 15 % і біотит (магнезійно-залізна слюда – K(Mg, Fe)<sub>3</sub>(OH, F)<sub>a</sub>[AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>]) – 5 %. У разі межиріцького граніту компонентний склад є більш неоднорідним: калієві польові шпати (ортоклаз – K[AlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>]) із додатком оксиду натрію, мікроклін – K[AlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>]) – 60 %, плагіоклаз (суміш Na[AlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>]) та Ca[Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>8</sub>]) – 15 %, біотит (K(Mg, Fe)<sub>3</sub>(OH, F)<sub>a</sub>[AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>]) – 5 % та кварц – 20 %.

Як шаруваті силікати для досліджень брали каолінит та бентоніт у вигляді глинопорошків. Каолінит являє собою основний силікат алюмінію шаруватої будови з формулою – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. Для досліджень розчинності кислот як каолінит використано каолін КС-1 (Глухівецьке родовище). Бентоніт являє собою різновид глин, що складається в основному з мінералів групи монтморилоніту (Al<sub>2</sub>[Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>](OH)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O) або бейделіту (Al<sub>2</sub>[AlSi<sub>3</sub>O<sub>9</sub>×(OH)](OH)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O). До бентоніту входять також гідрослюди, каолінит, палигорскіт, цеоліти тощо. Для досліджень використано бентоніт Дашуківського родовища (окрім оксидів кремнію та алюмінію, додатково містить оксиди заліза, кальцію та магнію у невеликих кількостях).

Як кислоти для досліджень взято всі реагенти, що можуть використовуватися у процесі нафтовидобування, – три фторовмісні кислоти (фтористоводнева, кремнійфтористоводнева та борофтористоводнева), а також соляна, азотна, фосфорна, сірчана, сульфамінова, бромистоводнева, йодистоводнева, борна, мурашина, оцтова, монохлороцтова, трихлороцтова, лимонна, нітрилотриметилфосфонова кислоти. Основні дослідження проведено для 5 % концентрацій кислот, оскільки для деяких кислот (сірчана, фосфорна) використання більш концентрованих розчинів може призводити до сповільнення швидкості розчинення породи.

Для встановлення залежності розчинення силікатних мінералів, що містять переважно діоксид кремнію, від концентрації фторовмісних кислот проведено відповідні дослідження при температурі 80 °С. Отримані дані для 5 % розчинів кислот наведено в табл. 1. Встановлено, що в ряду кварц, халцедон та опал швидкість їх розчинення зростає. При цьому найбільшу розчинність оксидів кремнію забезпечує фтористоводнева, а найменшу – борофтористоводнева кислота. Кремнійфтористоводнева кислота в цьому відношенні знаходиться посередині.

Така залежність розчинення мінералів у фторовмісних кислотах пов'язана з тим, що в ряду кварц, халцедон та опал питома поверхня взірця, яка контактує з кислотою, зростає завдяки появі пористості у мінералі. Дещо нетрадиційно поводить себе борофтористоводнева кислота. У разі її використання розчинність халцедону є меншою, ніж кварцу, що є нехарактерним для інших фторовмісних кислот. У разі використання опалу розчинність взірця борофтористоводневою кислотою є вищою, ніж кремнійфтористоводневою.

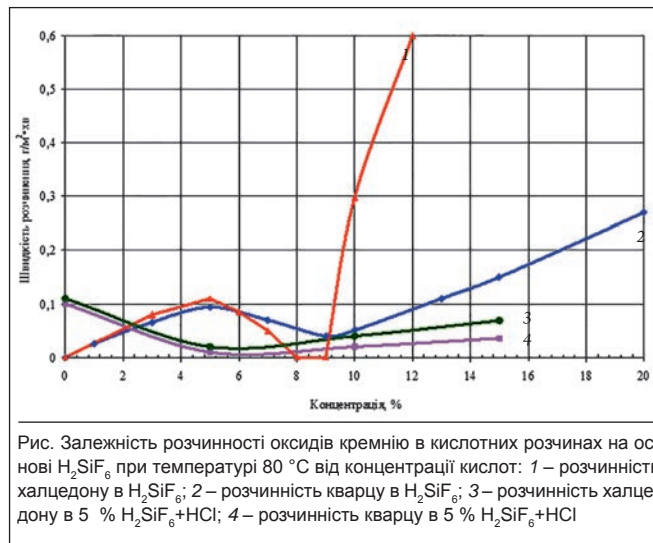


Рис. Залежність розчинності оксидів кремнію в кислотних розчинах на основі H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> при температурі 80 °С від концентрації кислот: 1 – розчинність халцедону в H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>; 2 – розчинність кварцу в H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>; 3 – розчинність халцедону в 5 % H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>+HCl; 4 – розчинність кварцу в 5 % H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>+HCl

Розчинність силікатних мінералів прямо залежить від концентрації кислоти. Наприклад, зі зростанням концентрації HF з 1 до 10 % швидкість розчинення кварцу збільшується з 0,178 до 1,832 г/м<sup>2</sup>·хв. Подібно веде себе і борофтористоводнева кислота. Так, зі зростанням концентрації HBF<sub>4</sub> з 1 до 10 % швидкість розчинення халцедону збільшується з 0,024 до 0,102 г/м<sup>2</sup>·хв. При цьому різниця між розчинністю кварцу та халцедону з підвищенням концентрації HBF<sub>4</sub> тільки зростає.

У разі використання кремнійфтористоводневої кислоти механізм взаємодії з діоксидом кремнію є іншим. Залежність розчинності кварцу та халцедону від концентрації кислоти характеризується трьома різними ділянками (рисунок). Так, в інтервалі концентрацій від нуля до 5 % (перша ділянка) розчинності кварцу та халцедону практично співпадають. Подальше зростання концентрації H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> до 9 % (друга ділянка) призводить до зниження розчинності кварцу. У разі використання халцедону в інтервалі концентрацій від 8 до 9 % взаємодія взірця з кислотою відсутня. Подальше зростання концентрації H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> до 20 % (третья ділянка) призводить до інтенсивного розчинення силікатних мінералів. При цьому розчинність халцедону значно переважає розчинність кварцу.

Аналіз даних із фахової літератури щодо розчинення силікатних мінералів розчинами кремнійфтористоводневої кислоти свідчить про те, що вказаного діапазону концентрацій (від нуля до 10 %) практично не вивчали [5]. Всі отримані результати характеризують більш концентровані (10–50 %) розчини кислоти. Причиною такого механізму взаємодії, на нашу думку, є насичення розчину кремнійфтористоводневої кислоти оксидом кремнію. І.Г. Рисс встановив, що після насичення розчину H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> при концентраціях до 13,3 % оксидом кремнію спостерігається відсутність її взаємодії зі склом, тоді як для чистих розчинів кислоти ця реакція властива [6]. Таким чином, під час розчинення силікатних мінералів кремнійфтористоводневою кислотою відбувається розчинення діоксиду кремнію та насичення ним кислотного розчину, що призводить до сповільнення швидкості розчинення кварцу. Оскільки

розчинність халцедону в кремнійфтористоводневій кислоті є вищою за розчинність кварцу, то кількість розчиненого діоксиду кремнію також є більшою, що призводить до відсутності розчинності халцедону в певному діапазоні концентрацій.

Вивчення процесу розчинення халцедону в розчинах фосфорної кислоти різної концентрації протягом декількох днів свідчить про незначне зростання маси наважки взірця. Це є підтвердженням того, що зазначена реакція відбувається дуже повільно при температурі 80 °С, а продукти взаємодії є адсорбованими на поверхні халцедону і до розчину не переходять. Після витримування халцедону в інших кислотних розчинах взаємодії не відбувалося, що підтверджує раніше встановлений факт про відсутність розчинення оксиду кремнію в розчинах нефторовмісних кислот.

Розчинення силікатних мінералів, що представляють собою суміші різних оксидів, у кислотних розчинах відбувається дещо за іншим механізмом. Особливістю такого процесу є те, що розчинення таких силікатів відбувається як у разі фторовмісних, так і нефторовмісних кислот (соляна, сірчана, фосфорна та інші). Отримані результати наведено в табл. 2.

Розчинність досліджених силікатних мінералів у кислотах має як загальні тенденції, так і свої особливості. За здатністю розчиняти мінерали досліджені кислоти утворюють такі ряди розчинної здатності (у міру зниження розчинності глини):

у разі використання каоліну КС-1:

Розчинність силікатних мінералів 5 % розчинами кислот при температурі 80 °С протягом двох годин витримування

Кислота	Розчинність, у %		Швидкість розчинення, у г/м <sup>2</sup> ×хв			
	бентоніт	каолін	габро	лабрадор	граніт-М	граніт-Л
HF	86,7	70,4	1,6305	2,8763	1,9130	4,499
H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	33,4	27,0	1,7207	1,2204	0,7155	0,698
HBF <sub>4</sub>	57,9	36,3	1,9380	1,8343	0,8923	0,585
HCl	20,3	17,7	0,6723	1,4929	0,0833	0,1330
HNO <sub>3</sub>	25,0	22,3	0,3499	0,2877	0,0382	0,0919
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	17,9	18,8	0,1864	0,3869	0,0419	0,0878
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	22,3	12,5	0,2085	0,5563	0,0346	0,0038
HSO <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	18,2	11,7	0,3441	0,1434	0,0087	0,0141
HBr	20,1	10,8	–	–	–	–
HI	19,8	9,3	–	–	–	–
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	12,6	5,7	0,0236	0,0111	0	0
HCOOH	16,8	15,3	0,1748	0,1074	0,0119	0
CH <sub>3</sub> COOH	15,3	17,5	0,0356	0,0267	0	0
CH <sub>2</sub> ClCOOH	15,8	16,5	0,0905	0,1301	0,0114	0,0071
CCl <sub>3</sub> COOH	18,7	13,3	0,2557	0,2076	0,0278	0,0115
N(CH <sub>2</sub> PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	0	8,1	0,1210	0,2095	0,0062	0
лимонна кислота	14,5	5,0	0,0995	0,0601	0,0224	0,0109

HF→HBF<sub>4</sub>→H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>→HNO<sub>3</sub>→H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>→HCl→CH<sub>3</sub>COOH→  
→CH<sub>2</sub>ClCOOH→HCOOH→CCl<sub>3</sub>COOH→H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>→HSO<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>→  
→HBr→HI→N(CH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>)<sub>3</sub>→H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>→  
→(HOOCCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(OH)COOH;

у разі використання бентонітової глини:

HF→HBF<sub>4</sub>→H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>→HNO<sub>3</sub>→H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>→HCl→HBr→HI→  
→CCl<sub>3</sub>COOH→HSO<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>→H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>→HCOOH→CH<sub>2</sub>ClCOOH→  
→CH<sub>3</sub>COOH→(HOOCCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(OH)COOH→

H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>→N(CH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>)<sub>3</sub>;

у разі використання габро:

HBF<sub>4</sub>→H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>→HF→HCl→HNO<sub>3</sub>→HSO<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>→CCl<sub>3</sub>COOH→  
→H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>→H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>→HCOOH→N(CH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>)<sub>3</sub>→  
→(HOOCCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(OH)COOH→CH<sub>2</sub>ClCOOH→CH<sub>3</sub>COOH→  
→H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>;

у разі використанні лабрадору:

HF→HBF<sub>4</sub>→HCl→H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>→H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>→H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>→HNO<sub>3</sub>→  
→HSO<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>→N(CH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>)<sub>3</sub>→CCl<sub>3</sub>COOH→CH<sub>2</sub>ClCOOH→  
→HCOOH→(HOOCCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(OH)COOH→CH<sub>3</sub>COOH→H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>;

у разі використання лезниківського граніту:

HF→H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>→HBF<sub>4</sub>→HCl→HNO<sub>3</sub>→H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>→HSO<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>→  
→CCl<sub>3</sub>COOH→(HOOCCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(OH)COOH→  
→CH<sub>2</sub>ClCOOH→H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>→

→N(CH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>)<sub>3</sub>=HCOOH=CH<sub>3</sub>COOH=H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>=0;

у разі використання межиріцького граніту:

HF→HBF<sub>4</sub>→H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>→HCl→H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>→HNO<sub>3</sub>→H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>→  
→CCl<sub>3</sub>COOH→(HOOCCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(OH)COOH→HCOOH→  
→CH<sub>2</sub>ClCOOH→HSO<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>→N(CH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>)<sub>3</sub>→  
→CH<sub>3</sub>COOH=H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>=0.

Порівняння розчинності силікатних мінералів у кислотах засвідчує суттєву перевагу фторовмісних кислот над нефторовмісними, а також перевагу борофтористоводневої кислоти над кремнійфтористоводневою. Отримані результати ще раз підтверджують, що за наявності розчиненого оксиду кремнію розчинна здатність H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> суттєво зменшується, завдяки чому борофтористоводнева кислота за розчинністю мінералів поступається тільки фтористоводневій.

Порівнявши розчинність основних та кислих польових шпатів у різних кислотах, можемо відмітити приблизно однакову швидкість розчинення вказаних мінералів у фтористоводневій кислоті, невелике зниження розчинності в кремнійфтористоводневій та борофтористоводневій кислотах під час переходу від основних польових шпатів до кислих і суттєве зниження швидкості розчинення в нефторовмісних кислотах під час переходу від основних польових шпатів до кислих. При цьому для кислих польових шпатів відмічається відсутність взаємодії з деякими органічними кислотами, що не характерно для основних польових шпатів.

Такий характер взаємодії пов'язаний з тим, що у разі використання нефторовмісних кислот передусім розчиняються оксиди одно- та двовалентних металів та частково оксиди тривалентних металів. У разі використання фторовмісних кислот більшою мірою починають розчинятися оксиди тривалентних та чотиривалентних металів, а та-

Таблиця 2

кож оксиди металів із меншою валентністю. У разі використання глинокислотних розчинів забезпечується розчинення більшою чи меншою мірою всіх оксидів, що входять до складу силікатного мінералу [2].

Проте такий самий механізм розчинення базових оксидів силікатних мінералів характерний під час їх розчинення органічними кислотами та сірчаною кислотою [3]. Зазначені кислоти не здатні розчинити оксид кремнію, однак у розчиненій частині мінералу визначають діоксид кремнію. Залежно від типу силікатного мінералу це значення становить від 0,1 до 174 мг на 1 г породи. Відповідно до вмісту діоксиду кремнію в наважці це становить від 0,03 до 40,2 %. Вказані результати практично відповідають розчинності діоксиду кремнію під час взаємодії бентоніту з глинокислотним розчином [2]: залежно від умов показник розчинності змінюється від нуля до 193,6 мг/г, що у відсотках становить 0–30,5 %.

Такі високі показники переходу діоксиду кремнію з поверхні мінералу в розчин у разі використання нефторовмісних кислот можуть бути пов'язані тільки з диспергуванням згаданих оксидів у кислотному розчині. Серед досліджених мінералів найвищі показники диспергування у кислотних розчинах мають нефелін та біотит, дещо менші – лабрадор, рогова обманка, мусковіт, кліноклор і найповільніші – каолініт.

Диспергування силікатних мінералів може відбуватися й у воді завдяки гідратації поверхневого шару кремнійкисневої тетраедрів із переходом у розчин молекул монокремніевої кислоти та їх подальшою полімеризацією. Необхідно зазначити, що псевдоаморфний шар мінералу піддається цьому процесу швидше, ніж шар незруйнованої кристалічної структури (про це свідчать відносно високі показники диспергування  $\text{SiO}_2$  у початковий момент контакту мінералу і води та відсутність цього процесу під час попереднього оброблення взірців лугом або фтористоводневою кислотою). Розчинність діоксиду кремнію у водному середовищі залежить від рН середовища: при рН 10,6 вона становить 1120 мг/дм<sup>3</sup>, при рН 6,5–7,5 – 200 мг/дм<sup>3</sup>, а при рН 1,0 – тільки 140 мг/дм<sup>3</sup>. Ступінь диспергування силікатних мінералів у воді залежить від різних чинників. Наприклад, такі чинники, як питома поверхня (дисперсність) взірця, аморфність мінералу, наявність у складі породи лужних металів, збільшують диспергування  $\text{SiO}_2$  у воді, а такі чинники, як наявність металів Al, Fe та деяких інших, кристалічність взірця, наявність органічних сполук, навпаки, зменшують диспергування оксиду кремнію.

Порівняння диспергування  $\text{SiO}_2$  із силікатних мінералів у воді та розчинах кислоти свідчить про те, що навіть у слабкоконцентрованих (0,001–0,005 н) розчинах органічних кислот показник розчинення оксиду кремнію значно перевищує показники, що характерні для води [3]. Отримані результати доводять паралельне протікання двох процесів під час взаємодії силікатних мінералів із кислотою. Перший – це саме механізм розчинення породи мінералу тільки кислотою чи сумішшю кислот. Характер розчинення базових оксидів породи при цьому визначається типом використаної кислоти (фторовмісна чи ні) і меншою мірою – силою кислоти. Другий процес – це диспер-

гування спочатку частинок породи з поверхні мінералу до кислотного розчину, а потім до базових оксидів металів. Зазвичай перший процес завжди переважає другий, проте у розчинах нефторовмісних кислот (соляна, азотна, фосфорна, сульфамінова, органічні кислоти) другий процес за певних умов може досягати показників першого.

Підтвердженням цього механізму взаємодії є роботи К.В. Кисельова [7, 8]. З метою вивчення механізму кислотної дії ним проведено аналіз продуктів реакції після нагнітання глинокислотної суміші соляної та фтористоводневої кислот через взірці гірських порід Тевлінсько-Рускінського родовища. Особливістю цих порід є значний вміст як кварцу, так і силікатних мінералів – польових шпатів, слюди, гідрослюди, піриту та карбонатів. Установлено, що після нагнітання кислоти в розчині наявні як реагенти, що є продуктами розчинення породи кислотами, так і ті, що є продуктами диспергування. До першої групи належать  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{NaKSiF}_6$ ,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ . Продуктами диспергування є і частинки породи, про що свідчать слабкі рефлекси дифрактограми, і продукти їх часткового розкладу –  $(\text{Al,Fe})_{12}[(\text{Si,Al})_8\text{O}_{20}](\text{OH})_{16}$ ,  $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ ,  $\text{K}_{1-1,5}\text{Al}_4[\text{Si}_{7-6,5}\text{Al}_{1-1,5}\text{O}_{20}](\text{OH})_4$ .

Питання диспергування силікатних мінералів у кислотних розчинах є практично не вивченим і тому не враховується під час проектування кислотної дії на пласт. Процес диспергування силікатних мінералів у підкислених розчинах може двоюко впливати на ефективність кислотної дії: як у бік підвищення, так і зниження. Додаткове винесення породи під час кислотної дії є чинником, що підвищує пористість породи. Проте, на відміну від розчиненої частини породи, диспергована частина може спричинити блокування каналів руху рідини, якщо частинки винесеної породи стають зіставними з діаметром порових каналів. Тому диспергування силікатних мінералів може бути позитивним фактом тільки для високопроникних та тріщинуватих продуктивних пластів.

До негативних чинників процесу диспергування на процес кислотної дії можемо віднести зниження проникності взірців гірських порід із карбонатно-глинистим цементом після нагнітання солянокислотних розчинів, осадження оксиду кремнію на поверхню породи з перенасичених нейтралізованих розчинів, зниження швидкості розчинення породи кислотою через утворення нерозчинного шару амфотерного оксиду кремнію, необхідність використання під час повторних методів кислотної дії виключно суміші фторовмісних кислот із іншими кислотами.

Інтенсивне протікання процесу диспергування силікатних мінералів під час кислотної дії в поровому середовищі з низкими показниками проникності може призводити до зниження продуктивності пластів. Це пов'язано з диспергуванням частинок породи різних розмірів в одній частині пласта, їх перенесенням по каналах руху рідини та концентруванні в зонах звужень порових каналів, що і призводить до зниження проникності взірця загалом. Такі результати отримані під час нагнітання 10 % розчину соляної кислоти через взірці гірських порід для деяких родовищ України, що характеризуються наявністю карбонатно-глинистого цементу [9]. Показник зниження

проникності для таких взірців становить 0,6–0,98 від початкового значення.

Якщо для розчинення силікатних мінералів використовувати сірчану кислоту, то максимальний вміст оксиду кремнію в розчині може становити 1744 мг/дм<sup>3</sup> при рН від 1,6 до 4,2 [6], у разі застосування винної, аспарагінової та янтарної – 1174 мг/дм<sup>3</sup> при рН від 2,2 до 8,4 [6], а за глинокислотної суміші HCl та HF – 3870 мг/дм<sup>3</sup> при рН від 1 до 2 [5]. Такі концентрації оксиду кремнію значно переважають їх істинну розчинність у воді, тому такі розчини є перенасиченими відносно оксиду кремнію. Якщо витримувати ці розчини як у поверхневих, так і в пластових умовах, то надлишковий оксид кремнію поступово буде випадати з розчину на поверхню у вигляді аморфного чистого SiO<sub>2</sub> або суміші Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>×6SiO<sub>2</sub>. Товщина аморфного шару становить 0,02–0,07 м. Його утворення в поровому середовищі призводить до зниження швидкості розчинення силікатних мінералів у разі використання фторовмісних кислот та призупинення процесу розчинення у разі застосування інших кислот. Особливо негативним є утворення екрануючого шару

оксиду кремнію на поверхні карбонатних компонентів, оскільки може призводити до значного зниження їх розчинення навіть солянокислотним розчином. Для досягнення позитивних результатів під час повторних методів кислотної дії у ході розчинення екрануючого шару та самих силікатних мінералів необхідно використовувати виключно глинокислотні розчини.

### Висновки

Проведений аналіз результатів розчинення силікатних мінералів кислотами різного складу, виконаний різними науковцями, свідчить про необхідність здійснення спеціальних досліджень щодо вивчення процесу диспергування різних мінералів у декількох напрямках. Перший – це вивчення диспергування різних силікатних мінералів для кількох базових кислотних розчинів. Другий – це вивчення диспергування основних силікатних мінералів, що входять до складу породи продуктивних пластів, залежно від концентрації та типу кислот. Третій – це вивчення шляхів попередження випадання аморфного оксиду кремнію на поверхню породи під час кислотної дії.

### Список використаних джерел

1. Сидоровский В.А. Вскрытие пластов и повышение продуктивности скважин / В.А. Сидоровский. – М.: Недра, 1978. – 256 с.
2. Рудий С.М. Взаємодія силікатних порід із глинокислотними розчинами в термобаричних умовах пласта. Ч. 1. Вплив тиску на розчинність породи / С.М. Рудий, Ю.Д. Качмар, М.І. Рудий // Нафтогазова галузь України. – 2013. – № 1. – С. 22–27.
3. Экспериментальные исследования по разложению минералов органическими кислотами / под. ред. И.И. Гинзбурга. – М.: Наука, 1968. – 178 с.
4. Глаголев С.П. Кварцевое стекло. Его свойства, производство и применение / С.П. Глаголев. – М.: ОНГИ, 1934. – 216 с.
5. Рудий М.І. Кислотне діяння на нафтогазовий пласт. Т. 1. Кислоти / М.І. Рудий, С.М. Рудий, С.В. Наследников. – Івано-Франківськ: Галицька друкарня Плюс, 2011. – 482 с.
6. Рысс И.Г. Химия фтора и его неорганических соединений / И.Г. Рысс. – М.: Госхимиздат, 1956. – 718 с.
7. Киселев К.В. Совершенствование обработок ПЗП кислотными составами / К.В. Киселев // Моделирование технологических процессов нефтедобычи: сб. науч. трудов. – Вып. 3, Ч. 2. – Тюмень: Вектор Бук, 2002. – С. 105–113.
8. Киселев К.В. Увеличение дебитов скважин, эксплуатирующих залежи с пониженной проницаемостью / К.В. Киселев // Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений Западной Сибири: межвуз. сб. науч. трудов. – Тюмень: Вектор Бук, 2002. – С. 147–151.
9. Рудий М.І. Нові технології кислотної дії на привибійну зону пласта / М.І. Рудий. – Галич: Галицька друкарня Плюс, 2010. – 285 с.

## ДАЙДЖЕСТ (за матеріалами ДП «Науканафтогаз»)

### Злиття Shell и BG

Близько 65 млрд євро збирається заплатити британсько-нідерландський нафтогазовий концерн Royal Dutch Shell за британську BG Group, що спеціалізується на видобуванні газу. Таке рішення на тлі падіння цін на нафту і кризи у нафтогазовій галузі багатьом видається нелогічним.

Однак провідний експерт із сировинних ринків Commerzbank вважає, що ця найбільша за останнє десятиріччя оборудка у нафтогазовому секторі може стати початком серії великих злиттів та поглинань.

Причини у тому, що ті концерни, котрі зуміли накопичити резервних засобів більше від інших, хочуть скористатися періодом низьких цін, який продовжиться у зв'язку з регулюванням суперечки з Іраном щодо його атомної програми. Однак у довгостроковій перспективі потенціал для зростання цін великий.

Європейські Shell і BG разом стануть, ймовірно, найбільшим виробником зрідженого газу у світі. Експерт розцінює це як стратегічний хід, оскільки поступове звільнення газових котурувань від нафтових відкриває можливість для створення єдиного газового ринку. Для цих компаній газова складова – гарне доповнення до загального спектра галузей, у яких вони зайняті, і, з прицілом на майбутнє, початок битви за частку на ринку.

<http://www.dw.com>