

Реагентные обработки скважин в карбонатных коллекторах

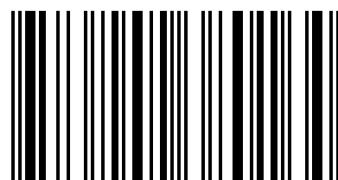
Представлена полная классификация карбонатных пород, их структура и текстура. Среди реагентов для увеличения продуктивности скважин в карбонатных коллекторах выделены органические, минеральные кислоты и порошкообразные реагенты. Изложены физико-химические основы кислотной обработки скважин. Даны рекомендации по проведению лабораторных исследований для составления проекта обработок скважин. Рассмотрены известные технологии обработок скважин в карбонатных коллекторах. В заключении даны рекомендации по очередности применения технологий обработки скважин, исключая необходимость повторного применения технологии.



Веселков Сергей

Реагентные обработки скважин в карбонатных коллекторах

Монография



978-620-2-38016-4

Веселков Сергей

Реагентные обработки скважин в карбонатных коллекторах

Веселков Сергей

**Реагентные обработки скважин в
карбонатных коллекторах**

Монография

Palmarium Academic Publishing

Imprint

Any brand names and product names mentioned in this book are subject to trademark, brand or patent protection and are trademarks or registered trademarks of their respective holders. The use of brand names, product names, common names, trade names, product descriptions etc. even without a particular marking in this work is in no way to be construed to mean that such names may be regarded as unrestricted in respect of trademark and brand protection legislation and could thus be used by anyone.

Cover image: www.ingimage.com

Publisher:

Palmarium Academic Publishing

is a trademark of

International Book Market Service Ltd., member of OmniScriptum Publishing

Group

17 Meldrum Street, Beau Bassin 71504, Mauritius

Printed at: see last page

ISBN: 978-620-2-38016-4

Copyright © Веселков Сергей

Copyright © 2017 International Book Market Service Ltd., member of

OmniScriptum Publishing Group

All rights reserved. Beau Bassin 2017

Сергей Веселков

Реагентные обработки скважин в карбонатных коллекторах

Оглавление

№	Содержание	Стр.
	Введение	3
1.	Классификация карбонатных пород, их структура и текстура	5
2.	Реагенты для увеличения продуктивности скважин в карбонатных коллекторах	18
	2.1 Органические и минеральные кислоты	18
	2.2 Порошкообразные реагенты	19
3.	Физико-химические основы кислотных обработок	25
4.	Исследования для составления проекта обработки скважины	46
5.	Технологии обработок скважин в карбонатном коллекторе	48
	Заключение	62

Введение

Разработка нефтяных месторождений, приуроченных к карбонатным коллекторам, характеризуется низкими темпами отбора и невысокими значениями коэффициента извлечения нефти. Обусловлено это, прежде всего, сложным геологическим строением и низкими коллекторскими свойствами пластов, а также высокой вязкостью добываемой нефти. С учетом того, что доля залежей нефти в карбонатных коллекторах в структуре запасов месторождений России постоянно увеличивается в связи с выработкой запасов из терригенных коллекторов девона и карбона, вопрос увеличения нефтеотдачи и интенсификации добычи нефти из карбонатных коллекторов является одним из наиболее актуальных.

«Газпром нефть» разработала программу внедрения новых технологий для добычи нефти из карбонатных и трещиноватых коллекторов, к которым относится более 40% извлекаемых запасов компании, или почти 600 млн тонн углеводородов. Проект осуществляется в рамках реализации Технологической стратегии компании.

На месторождениях «Газпром нефти» около 40% остаточных запасов содержится в карбонатных коллекторах. Наиболее крупными активами с такими залежами являются Восточный участок Оренбургского месторождения, Куюмбинское и Чонское месторождения в Восточной Сибири, проект Бадра в Ираке, Приразломное месторождение на шельфе Печорского моря. В мировом балансе углеводородов карбонатные коллекторы играют

все более существенную роль — большинство новых месторождений относится именно к этой категории. Карбонатный коллектор, в отличие от терригенного, чаще всего формируется на месте роста морских организмов или в результате выпадающего в воде осадка. Часто залежи нефти карбонатного коллектора — это бывшие коралловые рифы. По мере образования карбонатных отложений вода вступала в реакции с минералами и существенно меняла исходную породу, что привело к очень неравномерным свойствам коллектора. Он может быть достаточно пористым, но при этом поры не всегда связаны друг с другом, поэтому пласт практически непроницаем для движения углеводородов к скважине. Часто такие коллекторы обладают еще одним свойством — большим количеством трещин, и это требует особого подхода к разработке. Например, через трещины в нефтяные пластины могут прорваться газ или вода, что пагубно сказывается на процессе добычи нефти.

Особенности карбонатных коллекторов требуют высоких компетенций инженеров-нефтяников и аккуратного подбора технологий для того, чтобы освоение таких запасов происходило эффективно. В настоящее время одной из важнейших задач совершенствования методов обработки карбонатного пласта является достижение максимального его охвата по всей мощности.

1.Классификации карбонатных пород, их структура и текстура

В соответствии с классификацией Ф.П. Саваренского, с изменениями и дополнениями В.Д.Ломтадзе, карбонатные породы отнесены к твердым скальным породам хемогенного и органогенного происхождения.

Органогенные известняки образуются из раковин морских беспозвоночных, скелетных остатков организмов и остатков известь - выделяющих водорослей. Хемогенные породами называют такие, в которых основная часть (более 50%) образовалась в результате физико-химических процессов, протекающих в водоёме. Очень часто бывает трудно установить генезис известняков, поэтому их объединяют в группу органогенно-хемогенных.

Характерными разностями карбонатных пород являются мел и мелоподобные породы, в которых содержание тонкозернистого кальцита изменяется от 5 до 60%, а в чистом мелу достигает 90-95%.

Доломиты по происхождению подразделяются на первично-осадочные и вторичные – эпигенетические, образующиеся при доломитизации известняков.

В зависимости от соотношения содержания известняков и доломитов карбонатные породы классифицируют следующим образом (табл.1):

Таблица 1

**Классификация известково-доломитовых пород
(по С.Г.Вишнякову)**

Породы	Содержание, %	
	CaCO ₃	CaMg(CO ₃) ₂
Известняк	95-100	0-5
Известняк доломитистый	75-95	5-25
Известняк доломитовый	50-75	25-50
Доломит известковый	25-50	50-75
Доломит известковистый	5-25	75-90
Доломит	0-5	95-100

Наиболее полно отражает петрографические особенности карбонатно-глинистых пород следующая классификация (табл.2):

Таблица 2

**Классификация карбонатно-глинистых пород
(по С.Г.Вишнякову)**

Содержание Глинистого Материала, %	Известковистый ряд		Доломитовый ряд	
	Породы, %	CaCO ₃	Породы, %	CaMg(CO ₃) ₂
0-5	Известняк	95-100	Доломит	95-100
5-25	Известняк глинистый	75-95	Доломит глинистый	75-95
25-50	Мергель	50-75	Мергель доломитовый	50-75
50-75	Мергель глинистый	25-50	Мергель глинистый доломитовый	25-50
75-95	Глина известковая	5-25	Глина доломитовая	5-25
95-100	глина	0-5	глина	0-5

Для карбонатных пород, обогащённых грубым терригенным материалом, можно пользоваться классификацией, предложенной И.В.Хворовой (табл.3).

Таблица 3

**Классификация терригенно-карбонатных пород
(по И.В.Хворовой)**

Породы	Карбонаты, %	Терригенная Составляющая, %
Известняк (доломит)	95-100	0-5
Алевритистый (песчанистый) известняк (доломит)	75-95	5-25
Алевривитовый (песчаный) известняк (доломит)	50-75	25-50
Известковый (доломитовый) алевролит (песчаник)	25-50	50-75
Известковистый (доломитистый) алевролит (песчаник)	5-25	75-95
Алевролит (песчаник)	0-5	95-100

Для карбонатных пород наиболее характерны следующие структуры.

Микрозернистая (скрытокристаллическая). Порода состоит из мельчайших зерен кальцита размером менее 0,01 мм. Часто эту структуру называют пелитоморфной. Она образуется в результате уплотнения и частичной перекристаллизации известкового ила.

Кристаллически-зернистая. Порода состоит из кристаллических зерен карбонатных минералов. Различают

крупнозернистую (более 0,5 мм), среднезернистую (0,25-0,5 мм) и мелкозернистую (0,01-0,25 мм) структуры.

Органогенная. Порода состоит из известковых раковин или их обломков. Среди последних выделяют дегритусовую (размер обломков более 0,1 мм) и шламовую (размер обломков меньше 0,1мм) структуры.

Обломочная. Порода состоит из обломков более древних карбонатных пород. В зависимости от размера и формы обломков различают известковые брекчии, конгломераты, гравелиты и песчаники.

Оолитовая. Порода состоит из мелких оолитов (округлых зерен), возникающих в результате осаждения карбонатного вещества вокруг некоторых центров – пылинок, песчинок и т.д.

Среди карбонатных пород различают массивные и слоистые текстуры, а среди последних в зависимости от толщины слоёв – тонкослоистые (меньше 5 см), среднеслоистые (5-10 см) и толстослоистые (более 10см). Выделяются также разности плотные и кавернозные

Карбонатные породы или карбонатолиты

Карбонатными породами, или карбонатолитами называются осадочные образования, более чем наполовину состоящие из карбонатных минералов: кальцита, арагонита, доломита, сидерита, магнезита, анкерита и др. Некоторые карбонатные породы традиционно относят к другим группам пород: родохрозитолиты – к марганцевым рудам, или манганолитам, соду (натриевый карбонат $\text{Na}_2\text{CO}_3 \times 10 \text{H}_2\text{O}$) – к солям, или эвапоритам.

По распространенности в стратисфере карбонатолиты занимают второе место и составляют около 20% осадочной оболочки Земли, уступая лишь глинам.

Основной классификацией карбонатолитов является минералогическая, все карбонатолиты разделяются на:

- 1) известняки, сложенные кальцитом или арагонитом;
- 2) доломиты или доломитолиты, сложенные доломитом (по фамилии Доломье Деодат – франц. геолог и минералог);
- 3) сидериты или сидеритолиты, состоящие из сидерита;
- 4) магнезиты или магнезитолиты, состоящие из магнезита, и некоторые другие более редкие породы:
- 5) анкериты или анкеритолиты (из анкерита по фамилии Анкер Матиус – австрийский минералог – $\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg})[\text{CO}_3]_2$),
- 6) родохрозиты (от греч. роза и цвет) или родохрозитолиты, если рассматривать их в составе карбонатных пород

Далее минералогические типы карбонатных пород разделяются уже по структуре.

Структурно-генетическая классификация карбонатных пород

1. Органогенные (пелитоморфные)

А. Биоморфные (жизнеподобные)

1. Биогермные (рифовые)

а) коралловые

б) мшанковые

в) водорослевые

2. Цельнораковинные

а) крупнораковинные (ракушняки)

- брахиоподовые
- пелециподовые
- гастраподовые и др.

б) мелкораковинные

-фораминиферовые (фузулиновые, глобогериновые, нуммулитовые и др.)

- остракодовые

Б. Детритовые (органогенно-обломочные)

1. Брахиоподовые

2. Пелециподовые

3. Мшанковые

4. Криноидные и др.

II. Зернистые (хемогенные)

1. Микрозернистые, мелкозернистые

2. Оолитовые и пизолитовые

3. Обломочные

4. Измененные

1. Переクリстиализованные

2. Гранулированные

3. Копрогенные

4. Замещения

Некоторые пояснения к классификации:

1) Детритовые, или детритусовые (органогенно-обломочные) известняки состоят из обломков скелетных остатков организмов, в отличие от обломочных известняков, преимущественно неокатанных, или из разобщенных при отмирании неделимых, составляющих скелет частей. Детритовые известняки классифицируются также по размеру обломков с выделением грубо- (обломки крупнее 1 мм), крупно- (1,0 – 0,5 мм), средне- (0,5 - 0,25 мм), мелко- (0,25 -0,1 мм) и тонкодетритовых или шламовых (мельче 1,0 мм).

2) Зернистые являются в основном первично хемогенными, представляют собой продукт химической садки, происходившей в ряде случаев, возможно уже в иловых водах. Обычно они отличаются большей или меньшей равнозернистостью, однородностью и плотностью. Как правило, они мелко- (0,1-0,01) и микрозернистые (0,01 -0,0001мм). Оолитовые известняки и, реже, доломиты представляют собой более сложные образования, в которых микрозернистый кальцит, являющийся химическим осадком теплых вод, отлагается тонкими (в сотые доли мм) концентрическими оболочками вокруг зародышевого зерна – песчинки, обломка раковины, сгустка известкового ила и т.п. Форма оолитов шарообразная, иногда овальная или более сложная, повторяющая форму центрального зерна; размер варьирует от алевритового до грубопесчаного, и реже достигает величины горошины (5 мм). В последнем случае их называют пизолитами. В процессе диагенеза оолиты вследствие перекристаллизации или раскристаллизации нередко приобретают радиально-лучистое (сферолитовое) строение – их мелко-микрозернистый карбонат переходит в игольчатый. В результате обратного процесса – грануляции – оолиты иногда теряют концентрическое и радиально-лучистое строение и переходят в псевдоолиты – комочки

микрозернистого вещества. К зернистым известнякам относятся известковые туфы, образующиеся на суще у выхода ключей.

3) Обломочные известняки аналогичны обломочным силикатным породам и возникают при расчленении и перемывании известковых осадков и пород любого структурного типа. Нередко они формируются *in situ* (на месте) без топографического перемещения – в результате физического выветривания. Эти породы связаны постепенными переходами с детритусовыми известняками, о которых отличаются окатанностью последних, свидетельствующей о значительном перемывании и обработке движущейся водой известняковых обломков или раковин.

4) Измененные известняки являются сборной группой пород, основные структурные черты которых приобретены в результате наложенных процессов на стадиях диагенеза, катагенеза и метагенеза.

Перекристаллизация сводится к росту более крупных и потому более устойчивых кристаллов, развивается при повышении температуры и давления, наличии пор и пустот. Наконец, породы переходят в мрамор.

Грануляция – обратный процесс – распадение крупных кристаллов на мелкие, беспорядочно ориентированные.

Копрогенные известняки, не образующие мощных слоев, но распространенные довольно широко, представляют собой скопления мелких (доли мм) чаще всего однообразных округлых или удлиненных цилиндрических телец – копролитов, состоящих из мелкозернистого кальцита, т.е. известковистого ила, пропущенного через кишечник мелких животных.

Замещение (доломитизация, кальцитизация песчаников, алевритов, туфов, окремнение) приводит к образованию, как

правило, в небольших по объему участках, новых пород с реликтами первичных структур (например, обломочных – при кальцитизации, органогенных при окремнении и т.д.) или сопровождается развитием новых структур и текстур замещения.

Классификации по степени смешанности

Известняки, как и другие осадочные породы, часто бывают смешанного минерального состава. Чаще всего к известковому веществу примешивается доломит – второй по распространенности карбонатный минерал Ряд полной их смешанности (от 0 до 100% доломита и кальцита) принято делить, по представлению С.Г.Вишнякова на:

- 1) известняк чистый (доломита 0-5%),
- 2) известняк доломитистый (5-25%),
- 3) известняк доломитовый (25-50%),
- 4) доломит известковый (50-75%),
- 5) доломит известковистый (75-95%),
- 6) доломит чистый (95-100% доломита).

Из некарбонатных примесей чаще всего встречаются кварц, силикатные минералы, литокласти, глинистое вещество и кремнезем первично- или вторично-хемогенный. В случае обломочной примеси классификация смешанных пород строится аналогично классификации известково-доломитовых пород:

- 1) известняк чистый (примеси песка 0-5%)
- 2) известняк песчанистый (5-25%)
- 3) известняк песчаный (25-50%)
- 4) песчаник известковый (50-75%)
- 5) песчаник известковистый (75-95%)

6) песчаник чистый (95-100%).

Такова же классификация известково-алевритовых смешанных пород, а также известково-гравийных и известково-галечных. Те же нормы приняты и для известково-глинистых пород, но традиционная их номенклатура имеет отличия:

- 1) при содержании глинистой примеси в 25-50% вместо рационального названия «известняк сильно глинистый» все еще употребляется термин «мергель»,
- 2) глина сильно известковистая (25-50% CaCO₃) называется мергелем глинистым.

Удобный термин «мергель» следует употреблять не для петротипа, а для литотипа, т.е. более комплексного понятия.

Известково-кремневые смешанные породы должны подразделяться по тем же нормам:

- 1) известняк чистый (SiO₂ <5%)
- 2) известняк слабокремнистый (SiO₂ 5-25%)
- 3) известняк сильно кремнистый (SiO₂ 25-50%)
- 4) кремень (или силицит) сильно известковистый (SiO₂ 50-75%)
- 5) кремень слабо известковистый (SiO₂ 95-100%)

Доломиты, сидериты, анкериты, магнезиты и родохрозиты структурно менее разнообразны, чем известняки.

Рецептуры кислотных растворов для обработки скважин в зависимости от особенности карбонатных коллекторов приведена в табл.4.

Таблица 4

№	Особенности коллектора	Рецептура
1	Пластовая температура до 60 ⁰ С	HCl ,10-16 %+ ингибитор
2	Слабопроницаемый коллектор, загрязненный минеральной взвесью	HCl ,10-16 %+ ингибитор+ ПАВ, 0,025-0,1% (гидрофобизатор для добывающих скважин, гидрофилизатор для нагнетательных скважин)
3	Железосодержащий коллектор	HCl ,10-16 %+ ингибитор+ ПАВ, 0,025-0,1% (гидрофобизатор для добывающих скважин, гидрофилизатор для нагнетательных скважин)+ 3-5% уксусной или лимонной кислоты
4	Сульфатосодержащий коллектор	HCl ,10-16 %+ ингибитор+ NaCl, 6-7 % + CaCl ₂ ,5-10 % +K ₂ SO ₄ ,3-4 %
5	Ангидридные породы	HCl ,10-16 %+ ингибитор KNO ₃ ,6-10%
6	Необсаженные продуктивные пласти. Температура 239-329 ⁰ F	HCl ,25-35 %+ ингибитор+ПАВ,0,05-0,15 %
7	Поровые и порово-трещинные коллекторы	Составы по п.1-6, газированные азотом или углекислым газом или воздухом
8	Трещиноватые и трещиновато-кавернозные коллектора	Кислотная пена :HCl ,15-20 %+ ПАВ,0,1-0,5 %+ стабилизатор КМЦ,1,5 %. Степень аэрации 1,5-

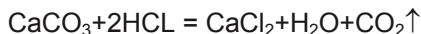
		5 в пластовых условиях.
9	Трециноватые и трециновато-кавернозные коллектора при температуре 70-170 0C	Гидрофобная кислотная эмульсия на основе светлых нефтепродуктов : 60-70 % HCl по п.1-6 + 40-30 % светлых нефтепродуктов (керосин, дизель)+ 0,5 -1 % эмульгатора
10	Трециноватые и трециновато-кавернозные коллектора при температуре 60-90 0C	Гидрофобная нефтекислотная эмульсия 50-70 % HCl по п.1-6 + 50-30 % нефти, содержащей 2-4% асфальтенов, 6-10 % силикагелевых смол, 6% парафинов+ ПАВ 0,1 –0,2 %
11	Трециноватые и трециновато-кавернозные коллектора при температуре до 60 0C.	HCl 12-15 %+ КМЦ или сульфит-спиртовая барда, 0,5-3 %
12	Сульфато- и железосодержащие коллектора порового типа с температурой до 600C	Сульфаминовая кислота, 10-15 % + ПАВ, 0,1-0,2 %
13	Сульфато- и железосодержащие коллектора порового типа с температурой до 900C	Уксусная кислота, 10 %

2. Реагенты для увеличения продуктивности скважин в карбонатных коллекторах

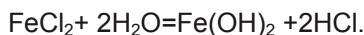
2.1. Органические и минеральные кислоты

Для повышения эффективности разработки карбонатных пластов традиционно используют органические и минеральные кислоты, а также их соли, взаимодействующие с карбонатами на основе реакции нейтрализации, характерной особенностью которой является выделение двууглекислого газа CO_2 :

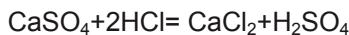
для соляной кислоты



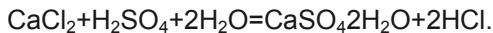
Реакция гидролиза хлористого железа происходит по схеме :



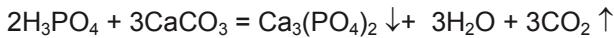
При воздействии соляной кислоты на сульфатизированные карбонатные породы одновременно происходит и растворение сульфата кальция:



По мере нейтрализации соляной кислоты при температуре до 66°C возможно образование гипса:



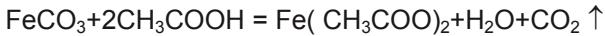
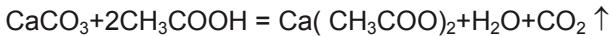
для ортофосфорной (фосфорной) кислоты



для пирофосфорной кислоты

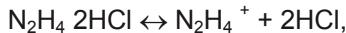


для уксусной кислоты



2.2. Порошкообразные реагенты

Гидразин солянокислый $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$ – белое кристаллическое кристаллическое вещество, имеющее плотность 1,42 г/см³. Растворимость его при 25°C равна 36,6 г на 100 г воды. В результате диссоциации этой соли в воде раствор приобретает сильно выраженные кислотные свойства:



Благодаря кислотным свойствам раствора происходит растворение карбонатов и железистых соединений:



Реакция гидролиза хлористого железа происходит по схеме :

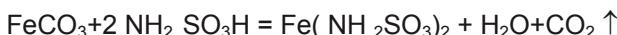


При воздействии раствора гидразина солянокислого на сульфатизированные карбонатные породы одновременно происходит и растворение сульфата кальция:



Оптимальная концентрация раствора гидразина солянокислого 10 – 12 %. Скорость растворения карбонатных пород раствором гидразина солянокислого в 8-10 раз меньше, чем при растворении соляной кислотой. Лабораторными опытами установлены такие достоинства раствора гидразина солянокислого, как возможность разрушения глинистых колъматирующих образований (авторские свидетельства № 685813,800180) .

Сульфаминовая кислота $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ – бесцветные негигроскопические кристаллы без запаха умеренно растворимые в воде: в 100 г воды растворяется 14,68 г (0°C), 47,08 г (80°C). Относится к сильным кислотам и с карбонатными соединениями взаимодействует следующим образом:



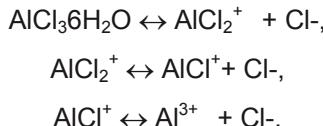
При температуре более 140°F сульфаминовая кислота гидролизуется. Например, 10 % водный раствор сульфаминовой кислоты при нагреве до 176°F в течение 8 часов гидролизуется на 43,7 % по схеме:



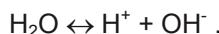
Оптимальная концентрация сульфаминовой кислоты 12 –14%.

Кристаллогидрат хлористого алюминия $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – желтовато-белые расплавляющиеся на воздухе кристаллы с запахом соляной кислоты. Экспериментальным путем установлена возможность получения кислотного раствора в воде при гидролизе кристаллогидрата хлористого алюминия $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:

для кристаллогидрата хлористого алюминия



для воды

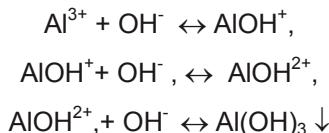


Из диссоциированных ионов образуется соляная кислота



растворяющая карбонаты.

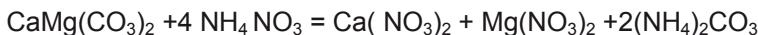
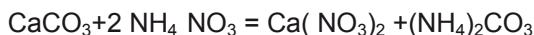
Образование гидроксида алюминия при диссоциации кристаллогидрата по схеме:



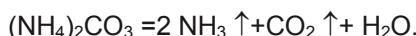
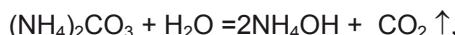
термодинамически невозможно, так как водный раствор хлористого алюминия характеризуется низкими значениями рН, и процесс диссоциации при образовании гидроокиси алюминия практически останавливается на второй стадии.

Лабораторными опытами установлено, что для растворения карбонатов концентрация раствора должна быть не менее 10 %. Скорость растворения карбонатов этим раствором существенно ниже, чем соляной кислотой.

Аммония нитрат (аммоний азотнокислый) NH_4NO_3 – бесцветные кристаллы хорошо растворимые в воде (г/100 г H_2): 150 (10°C), 363 ($32,3^\circ\text{C}$). Растворение в воде протекает с поглощением теплоты и раствор дает кислую реакцию. Технический продукт выпускают в виде мелкокристаллического, чешуйчатого и гранулированного продукта



Последующее разложение карбоната аммония может происходить по следующим схемам :

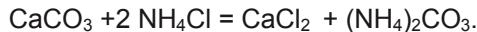


Необходимо учитывать, что ионы кальция в составе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ вступают в реакцию с сульфат-ионами пластовой воды с образованием гипса, который осаждается в заполненных пластовой водой порах, трещинах.

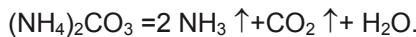
Концентрация водного раствора нитрата аммония рекомендуется в пределах 15 – 40 %.

Аммония хлорид NH_4Cl – бесцветные кристаллы хорошо растворимые в воде: в 100 г воды растворяется 75,5 г при 20°C . В

водном растворе реагент сильно диссоциирован и показывает кислую реакцию. Растворение карбонатов происходит по следующими уравнениям:



Далее углекислый аммоний разлагается с выделением газообразных аммиака и углекислого газа :

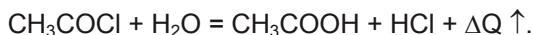


Для высокотемпературных карбонатных коллекторов (158-302° F) установлена возможность получения кислотных растворов на забое скважины путем смешения солей аммония с формальдегидом по следующим реакциям:



Образующиеся кислоты взаимодействуют с карбонатными породами.

Хлористый ацетил CH_3COCl , являющийся представителем галоидных жирных кислот. При взаимодействии хлористого ацетила с водной составляющей раствора образуется смесь уксусной и соляной кислот в условиях активного подъема температуры :

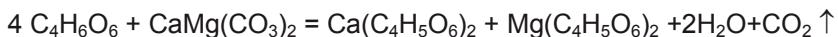
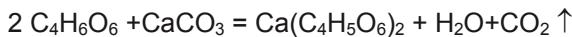


Эффективность воздействия хлористого ацетила на карбонатные породы выше, чем соляной кислоты, но повышение температуры

ускоряет процесс растворение карбонатов, что делает затруднительным глубинную обработку прискважинной зоны.

D-винная кислота C₄H₆O₆ (виннокаменная обыкновенная кислота) – моноклинальные призмы хорошо растворимые в воде (в г на 100 г воды): 139,44 (20°C).

С карбонатными соединениями реагирует следующим образом:

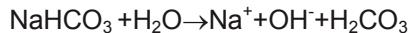
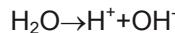


Двууглекислая сода NaHCO₃ – моноклинальные бесцветные кристаллы плотностью 2,18 - 2,22 г/ см³. Водные растворы имеют слабощелочную реакцию.

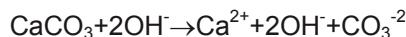
Оптимальная концентрация раствора 8 %

Механизм растворения карбонатов в растворе двууглекислой соды может быть представлен следующим образом.

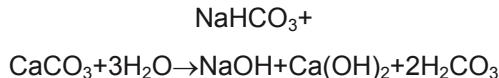
В результате гидролиза NaHCO₃ в водной среде создаётся щелочная среда с концентрацией гидроксио – ионов, достаточной для выщелачивания из карбонатов кальция:



Далее основная действующая сила раствора заключается в выщелачивании кальция из карбонатов по схеме:



Суммарно:



Таким образом в водной фазе раствора мы имеем гидроксиды натрия и калия:



3. Физико-химические основы кислотных обработок¹

Проектирование *кислотной обработки* включает основные знания обо всех происходящих процессах при обработке пласта. Эти процессы включают в себя:

- Химическая реакция между кислотой и различными минералами, слагающими породу пласта;
- Фильтрация кислотного состава внутри порового пространства. Для описания процесса фильтрации должны быть известны — минералогический состав пород, распределение проницаемости, водо- и нефтенасыщенность пласта;
- Осложнения при проведении *кислотной обработке*, такие как — несовместимость пластовой жидкости с кислотным составом, разность между вязкостью кислотного состава и пластовых флюидов, а также образование в пласте постоянных каналов растворения.

Осложнения при *кислотной обработке* могут быть вызваны:

¹ Физико-химические основы кислотных обработок // [Электронный ресурс:
<http://www.neftepro.ru/publ/4-1-0-41>]

- Естественной неоднородностью проницаемости породы (зона кольматации пласта обычно сконцентрирована в призабойной зоне);
- Гидродинамическими и/или капиллярными силами (вязкостной неоднородностью маловязкой кислоты и высоковязкой нефти и/или предпочтительным проникновением кислоты в водонасыщенную породу).
- Неравномерностью растворения пород пласта.

В большинстве случаев имеет место комбинирование данных явлений.

Уравнения реакции кислота-порода в статических условиях (без движения жидкости)

Химическая реакция между двумя молекулами имеет место, если они вошли в прикосновение и энергия превышает энергию активации реакции. В двух крайних случаях это может быть описано следующим образом:

- Энергия активации реакции низкая и каждое соприкосновение молекул приводит к реакции между ними. Общая скорость реакции в данном случае ограничивается только числом контактов молекул.
- В случае высокой энергии активации реакции, только небольшое количество молекул контактирующие между собой будут вступать в реакцию. Кинетика реакции в данном случае будет в значительной степени ограничена энергией активации.

Первый случай применим в большинстве реакций между газовыми

фазами, это вызвано тем, что Броуновская энергия молекул достаточно высокая. Молекулярная диффузия в данном случае определяет кинетику и данные реакции называются диффузионно-или конвективно-ограниченными.

Большинство реакций имеющих место между жидкими фазами имеют очень высокую энергию активации.

Гетерогенные реакции (реакция между жидкостью и твердым телом) имеют некоторые различия это вызвано тем, что только одна из реагирующих молекул может двигаться. Общая кинетика в таком случае может как конвективно-ограниченой (когда имеет место низкое значение энергии активации) или реакционно-ограниченой. Последняя кинетика имеет место на поверхности между твердым телом и жидкостью, этот второй тип реакции обычно называют поверхностно-реакционно-ограниченной.

A. Поверхностно-реакционно-ограниченная кинетика

Скорость реакции:

$$q_s = k_j A C^m$$

где:

q_s — число молей вступающие в реакцию за единицу времени, моль·сек⁻¹;

k_j — константа скорости реакции.

A — площадь реакции, м²;

C — концентрация кислоты в растворе, моль/м³;

m — показатель реакции, д.е.

Это уравнение является основным при условии не значительной диффузии, что значит равенство концентраций в любой точке. В типичных реакциях показатель m равен единице, т.е. скорость реакции обычно прямопропорциональна концентрации. Показатель реакции отличный от единицы указывает на сложный механизм реакции.

Некоторые сложности связаны с тем, что многие реакции являются обратимыми. Это значит, что продукты реакции могут возвращаться к исходным продуктам в процессе реакции. Это играет значительную роль при реакции карбонатов с органическими кислотами (для примера, уксусная кислота):



В. Конвекционно-ограниченная кинетика

Уравнение конвекционно-ограниченной кинетики при гетерогенной реакции (закон Нернста):

$$q_d = \frac{DAC}{\delta}$$

где:

q_d — число молей вступающие в реакцию за единицу времени, моль·сек⁻¹;

D — константа диффузии кислоты, $\text{м}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$;

A — площадь реакции, м^2 ;

C — концентрация кислоты в растворе, $\text{моль}/\text{м}^3$;

d — константа характерной длины, м .

Закон Нернста допускает, что на поверхности концентрация кислоты равна 0. Константа d представляет собой толщину слоя жидкости на поверхности твердого тела распределение концентрации в котором изменяется от C (в объеме) до 0 (на поверхности). В этом слое главную роль играет явления диффузии.

C. Смешанная кинетика

В большинстве случаев имеют место оба вида кинетики реакции. В этом случае усредненная или смешанная кинетика может характеризоваться с помощью параметра P , который находится как отношение скорости реакции при молекулярной диффузии (q_d) к скорости поверхностной реакции (q_s):

$$P = \frac{q_d}{q_s} = \frac{D}{k_j \delta C^{m-1}}$$

Диффузационная кинетика преобладает при $P \rightarrow 0$, а поверхностная кинетика при $P \rightarrow \infty$.

D. Реакция с реальными породами

Реальные породы имеют достаточно большой интервал

по реакционной способности с кислотами. С одной стороны константа молекулярной диффузии (D) всегда примерно одинакова (около $10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$ в воде). Поэтому P в значительной степени зависит от k_j . В таблице даются значения P для различных систем порода-кислота, вычисленные в зависимости от значений k_j и m , и для поры радиусом 1 мм с равномерной кислотной растворимостью.

Таблица значений P для различных систем порода-кислота

(температура 25°C , $D=5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$, $d=1 \text{ мм}$, $C=1\text{H}$)

Система	m	k_j	P
Карбонат/соляная кислота	0,2	$7 \cdot 10^{-6}$	0,07
	0,63	$9,4 \cdot 10^{-5}$	0,005
Доломит/соляная кислота	0,44	$1,25 \cdot 10^{-7}$	4
	0,5	$3 \cdot 10^{-8}$	13
Полевой шпат/фтористоводородная кислота	1	$1,5 \cdot 10^{-9}$	300
Кварц/фтористоводородная кислота	1	$1,5 \cdot 10^{-10}$	3000

Из таблицы можно сделать следующие выводы:

- Реакция с карбонатами идет в основном на поверхности — конвенционно - ограниченная реакция ($P < 1$).
- Для доломитов, ограниченная кинетика поверхностной реакции, но увеличение температуры приводит к ограничению диффузионной кинетики.
- Для глин и кварца, кинетика в большинстве случаях имеет ограничения по поверхностной реакции.

E. Влияние температуры

Температура может значительно влиять на коэффициент P в связи с тем, что он пропорционален отношению D/k_j . Обе константы описываются уравнением Аррениуса. Однако энергия активации в данных явлениях различна, так для химической реакции она составляет от 10 до 20 ккал/моль, в то время как для молекулярной диффузии значительно ниже (несколько ккал/моль). Поэтому отношение D/k_j снижается при увеличении температуры. Так при низких температурах кинетика поверхностно-ограниченная, а при повышенных кинетика может быть конвекционно-ограниченной. Лучшим примером является система доломит/соляная кислота, для которой $P>1$ при комнатной температуре и $P<1$ при высоких температурах.

F. Стехиометрия

Стехиометрия позволяет найти число молекул, которые участвуют в растворении минерала. Стехиометрические коэффициенты могут быть легко определены лишь в случае, когда минерал и кислота хорошо известны, как например реакция между карбонатом или доломитом и соляной кислотой:



Известно, что молекулярные веса CaCO_3 и HCl составляют 100 и 36,5 соответственно. Отсюда легко вычислить, что 1 литр 15% соляной кислоты (по весу) может растворить 220 г чистого карбоната.

Для более сложных минералов, таких как глинистые минералы, при реакции с фтористоводородной кислотой, могут иметь различные значения стехиометрических коэффициентов. Для примера, можно рассмотреть основную реакцию для каолинита, которая запишется как:



Уравнения реакции кислота-порода при движении жидкости

При обработке пласта, кислота нагнетается с конечной скоростью в поровое пространство пласта. На два крайних случая, когда $P \rightarrow 0$ и $P \rightarrow \infty$, может в значительной степени влиять средняя скорость (u_{cp}) движения кислоты в пласте. Основное влияние скорость движения оказывает на снижение толщины граничного слоя (приблизительная зависимость $d \sim u_{cp}^{-n}$ при $0,5 < n < 1$).

A. Поверхностно - реакционно-ограниченная кинетика

Экспериментальные исследования кислотных обработок песчаников на линейных кернах, не могут выявить каких либо отклонений. Это связано с тем, что поток кислоты происходит преимущественно по определенным постоянным каналам (каналам растворения). Ввиду того, что кинетика ограничена поверхностно, константа скорости реакции не зависит от скорости потока кислоты. Эти два факта не возможны в реальном пласте.

Некоторые физические модели созданные из особых материалов, на которые воздействуют особыми кислотами, предназначены для изучения профиля проницаемости после обработки.

Основные принимаемые допущения:

1. Пористость изменяется незначительно и в условиях постоянства массы допускается, что пористость постоянна и равна начальной пористости.
2. Несколько разных химических реакций протекают независимо друг от друга. Это относится к реакциям с высокореакционными минералами (глинами) и с низкореакционными минералами (кварцевый песок). Каждая кинетика поверхностно-ограниченная, так как константа скорости реакции k_i не зависит от скорости фильтрации.
3. Локальная проницаемость зависит от локальной пористости. Данную зависимость можно описать следующими эмпирическими зависимостями:

$$k = k_i \exp\left(\beta \frac{m}{m_i}\right)$$

$$k = k_i \left(\frac{m}{m_i} \right)^\beta$$

где

k_i — начальная проницаемость, м^2 ;

k — проницаемость после KO , м^2 ;

m_i — начальная пористость, д.ед.;

m — пористость после KO , д.ед.;

β — коэффициент, д.ед.

Данные уравнения применимы для изменений порового пространства пласта (уменьшения или увеличения порового пространства) и могут не подходить для других типов изменений происходящих в поровом пространстве (таких как полная закупорка пор в результате миграции частиц).

Уравнение изменения концентрации кислоты зависит от скорости переноса и реакции кислоты и может быть выражено как:

$$m \frac{\partial C}{\partial t} + v \frac{\partial C}{\partial x} = - \sum_j k_j v_j C_j C$$

где

v — средняя скорость (функция x и t);

Σ — сумма скоростей реакции со всеми минералами j ;

v_j — стехиометрический коэффициент для минерала j ;

C_j — концентрация минерала в породе j ,

- Число Дамхолера выражает кинетику реакции между кислотой и минералом j . Это отношение скорости реакции к скорости переноса:

$$Da_j = \frac{k_j v_j C_j L}{v}$$

где

L — макроскопическая длина (обычно равна длине образца породы);

u - средняя скорость (функция x и t);

v_j — стехиометрический коэффициент для минерала j ;

C_j — концентрация минерала в породе j ,

k_j — константа скорости реакции.

- Число насыщенности кислоты (Ac_j) для некоторого минерала выражает стехиометрическую реакцию между кислотой и минералом .

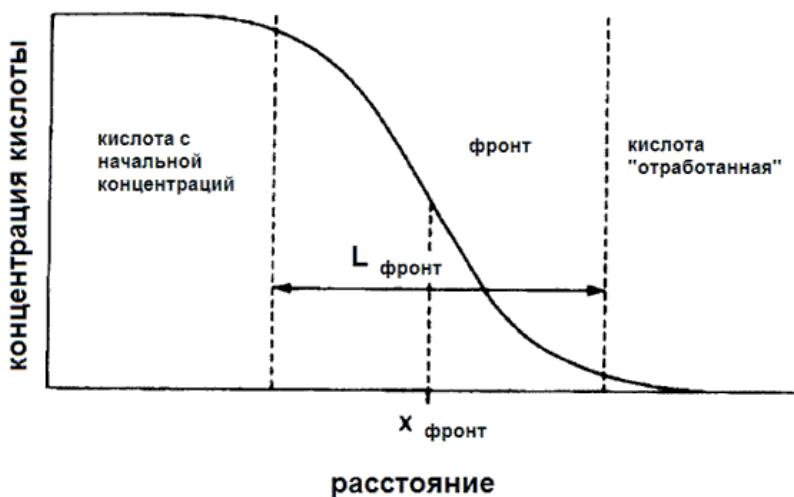
$$Ac_j = \frac{mC}{v_j C_j}$$

Влияние данных чисел на профиль проницаемости пласта можно быть качественно показан следующим примером. Допустим, что порода содержит один реагирующий минерал (глинистый цемент) и не реагирующие зерна породы (кварцевый песок). Проницаемость непрерывно изменяется от максимального значения на стенке скважине (где $C_{\text{глины}} = 0$) до начального значения вдали от стенки скважины (где $C_{\text{глины}} = C_{\text{нач. глины}}$). Таким образом фронт продвижения кислоты имеет толщину $L_{\text{фронт}}$ с среднем положением фронта $x_{\text{фронт}}$. Кислота имеет начальную концентрацию в левой части, где глина полностью растворена, и кислота полностью «отработана» (т.е. не способна реагировать с глиной) в правой части от фронта (см. рис. ниже).

$$Ac_j = \frac{mC}{v_j C_j}$$

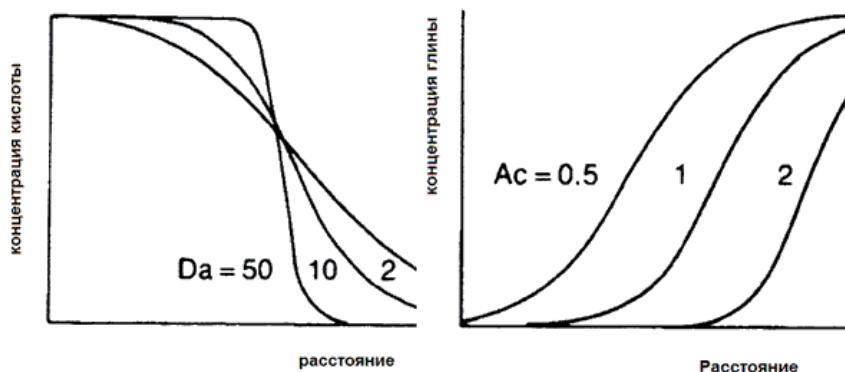
Профиль концентрации кислоты в песчанике при линейной фильтрации. Скелет породы не реагирует с кислотой.

Уравнение изменения концентрации кислоты показывает, что время контакта (t) обратно пропорционально константе скорости реакции (k_j) при условии полностью завершенного процесса растворения. Расстояние, которое пройдет кислота в пласте также зависит от времени контакта и может быть выражено как — ut . Это расстояние прямо пропорционально толщине фронта реакции $L_{\text{фронт}}$:



При высоких скоростях реакции (большое значение Da) фронт имеет не значительную толщину, при более низких скоростях фронт более «размыт» по пласту.

Среднее положение фронта $x_{\text{фронт}}$ не зависит от числа Дамхолера Da , но зависит от числа насыщенности кислоты Ac . В общем случае при данном значении Da кислота низкой концентрации имеет меньшую глубину проникновения по сравнению с кислотой высокой концентрации. Фактически положение $x_{\text{фронт}}$ в большинстве случаев имеет различные значения, потому что совпадает с размером призабойной зоны обработанной кислотой.



Профиль концентрации кислоты в песчанике при линейной фильтрации. Скелет породы не реагирует с кислотой. Изменение профиля в зависимости от числа Дамхолера.

Профиль концентрации глины в песчанике при линейной фильтрации. Скелет породы не реагирует с кислотой. Изменение в зависимости от числа насыщенности кислоты Ac .

Б. Конвекционно-ограниченная кинетика

В условиях ковекционно-ограниченной кинетики основную роль играет диффузия. В этом случае основное уравнение диффузии для поверхностных условий порода-кислота имеет вид:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + v \nabla C = D \nabla^2 C,$$

Уравнение определяет зависимость коэффициента диффузии от концентрации. Для решения данного уравнения необходимо знать отношение число молекул находящихся в потоке к числу молекул подверженных Броуновскому движению. Число, определяющее это отношение, называется числом Пеклета (Pe):

$$Pe = \frac{v\delta}{D},$$

Для изучения растворения в условиях конвекционно-ограниченной кинетики используются различные особые случаи, например движение кислоты в капилляре или вращение диска в растворе кислоты.

Анализ экспериментальных исследований

Исследования кислотного воздействия на образцы породы выявили некоторые явления, которые могут оказать значительное влияние на эффективность и понимания процесса кислотного воздействия.

Одним из таких явлений является то, что — большие поры при кислотном воздействии увеличиваются в размерах гораздо быстрее, чем малые. Это приводит к образованию каналов, по которым предпочтительно фильтруется кислота, так называемые «каналы растворения». Такое свойство характерно для карбонатных коллекторов.

Явление образования «каналов растворения» имеет две практические стороны:

- При кислотной обработке, поврежденная призабойная зона пласта за счет образования каналов растворения может быть обойдена и тем самым эффективно обработана зона значительно больше, чем при кислотной обработки терригенных коллекторов;
- При кислотном гидравлическом разрыве, образование каналов растворения приводит к потере жидкости разрыва (уходу ее в пласт по каналам). Следовательно, что данный эффект приводит к снижению длины трещины. Снижение длины трещины в значительной степени снижает эффективность, несмотря на то, что увеличивается проницаемость стенок трещины.

Экспериментальные наблюдения показали, что диаметр каналов растворения изменяется от размеров пор до макроскопических (несколько миллиметров). Следовательно, большие каналы являются результатом увеличения или слияния более мелких пор.

Математическое описание процесса

В последнее время *Даккорд* и *Ленорманд*, показали, что:

- Каналы растворения, образованные в модели образцов карбонатной породы имеют фрактальную структуру и характеризуются фрактальной величиной, $d_{\text{фрактал}}$.
- Когда принимается, что при кислотной обработке происходит образование каналов растворения, тогда эффективность можно оценить с использованием эквивалентного радиуса скважины. Эквивалентный радиус показывает, насколько

больше был бы дебит скважины, если бы ее радиус был бы увеличен до эквивалентного.

$$r_{\text{экв.скв}} = r_{\text{скв}} \cdot e^{-S},$$

где

$r_{\text{скв}}$ — радиус скважин, м;

$r_{\text{экв.скв}}$ — эквивалентный радиус скважин, м;

S — общий скин-фактор, д.е.

Похожим образом может быть определена эффективность и при кислотной обработке терригенного коллектора. Если проницаемость обработанной зоны много больше, чем поврежденной зоны, то эквивалентный радиус может быть приравнен к среднему положению фронтов $x_{\text{фронт}}$. Тогда общий скин-фактор можно найти как:

$$x_{\text{фронт}} = r_{\text{скв}} \cdot e^{-S},$$

Где

$r_{\text{скв}}$ — радиус скважин, м;

$x_{\text{фронт}}$ — среднее положение фронта кислоты, м;

S — общий скин-фактор, д.е.

Однако известны результаты, когда скин-фактор снижается более быстро при преобладании конвекционно-ограниченной кинетики,

чем при поверхностно-ограниченной кинетике. Поэтому можно записать:

$$S \sim \frac{1}{d_{\text{фрактал}}} \ln V ,$$

Где

V — объем кислоты закаченной в пласт, м^3 ;

$d_{\text{фрактал}}$ — фрактальная величина, ($\approx 1,6$ при конвекционно-ограниченной кинетике и ≈ 2 при поверхностно-ограниченной кинетике, при радиальной фильтрации);

S — общий скин-фактор, д.е.

Большое количество экспериментальных исследований на различных системах порода-кислота привели к следующему эмпирическому уравнению:

$$S = -\frac{1}{d_{\text{фрактал}}} \ln \left(1 + Ac \cdot Pe^{-1/3} \frac{bV}{\pi \cdot h \cdot m \cdot r_{\text{скв}}^{d_{\phi}}} \right) ,$$

Где

Ac — число насыщенности кислоты;

$d_{\text{фрактал}}$ — фрактальная величина, ($\approx 1,6$ при конвекционно-ограниченной кинетике и ≈ 2 при поверхностно-ограниченной

кинетике, при радиальной фильтрации);

S — общий скин-фактор, д.е.;

Pe — число Пеклета, для радиальной фильтрации определяется как:

$$Pe = \frac{q_{зак}}{Dh_{\phi}},$$

Где

$q_{зак}$ — скорость закачки, $m^3/\text{сек}$;

h_{ϕ} — эффективная толщина пласта, m ;

D — константа диффузии кислоты, $m^2 \cdot \text{сек}^{-1}$;

$r_{скв}$ — радиус скважин, m ;

b — константа равная $1,7 \cdot 10^4$.

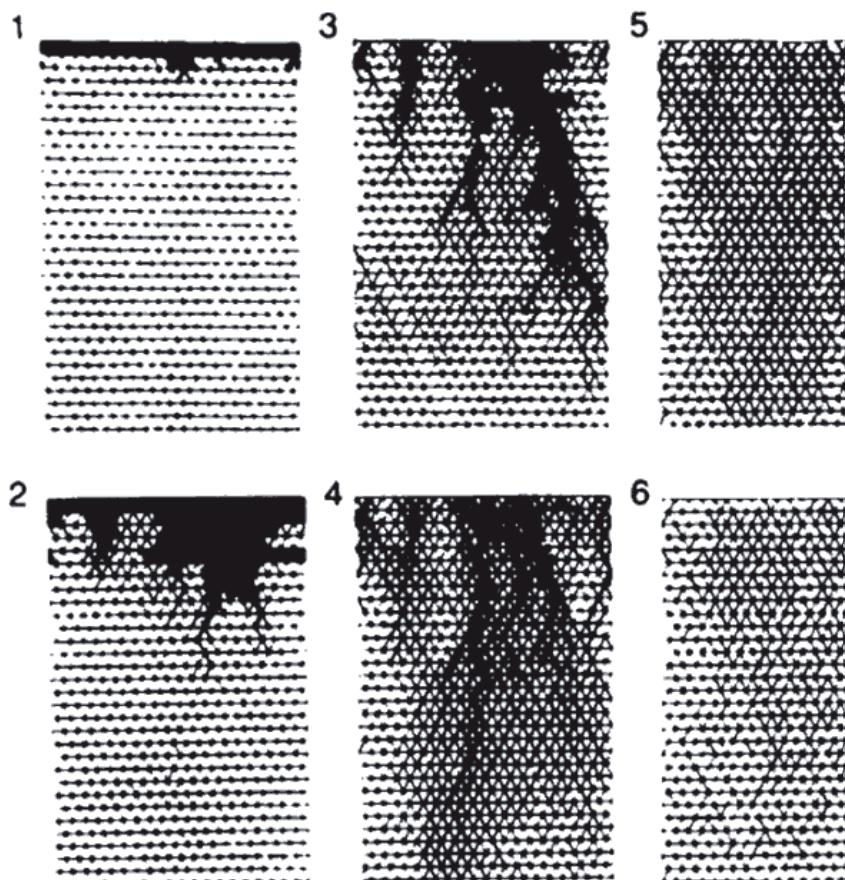
Ограничения фрактального поведения

Фрактальное поведение процесса растворения ограничивается некоторыми случаями:

- Низкая скорость фильтрации, молекулярная диффузия преобладает и растворение переходит в насыщение в некотором значительном объеме, который может составлять объем нескольких пор (количественно это означает, что $Pe \sim 1$).
- Высокая скорость, толщина пласта настолько мала, что

коэффициент P приближается к единице (кинетики пересекаются между собой, приводя к равномерному растворению породы).

Два данных крайних случая показаны на рисунке ниже:



Математические модели растворения породы. Различие растворения породы на представленных моделях обеспечивается различным значением числа Пеклета Pe от 1 до 6 с шагом 1.

Движение кислоты сверху вниз. Правая и левая стенки модели непроницаемые.

Смешанная кинетика

В большинстве случаев для того, что бы кинетика была полностью конвекционно-ограниченной необходимо крайне ограниченные условия.

На практике при кислотной обработке породы пласта существуют различные факторы, которые ограничивают применимость конвекционно-ограниченной кинетики. К таким факторам можно отнести — различные минералы, слагающие породу и неоднородность поровой структуры пространства.

Существование двух механизмов растворения породы (конвекционно-ограниченной и поверхностно-ограниченной кинетики) возможно при условии что параметр P равняется единице. Как хорошо видно из уравнения смешанной кинетики значительное влияние на параметр P оказывает значение d , которое представляет собой толщину слоя на поверхности твердого тела в котором преобладают силы молекуллярной диффузии. Данная толщина изменяется в процессе проведения КО (так в процессе роста каналов растворения величина d = радиусу канала растворения), P также изменяется и в начале обработке реакция может идти по поверхностно-ограниченной кинетики, а вследствие увеличения пор, кинетика может поменяться на конвекционно-ограниченную.

Характерная толщина d меняться от места к месту, так в конце канала растворения она оставляет размер поры (~ 1 мкм), в начале

канал — макроскопического размера (~ 1 мм). Таким образом P также является функцией расстояния и изменяется при движение кислоты от скважины в глубь пласта.

Таким образом, при проектировании кислотной обработки необходимо, кроме скорости растворения породы, учитывать изменчивость таких параметров как — размер, время и температура.

Осложняющие факторы

- Вязкостная неоднородность***

При вытеснении высоковязкой жидкости с помощь жидкости менее вязкой возникает нестабильность, которая может быть описана законом Дарси при некоторых начальных изменениях.



Схемы вязкостной неоднородности

- Обратимость растворения
- Нестандартная область повреждения призабойной зоны пласта
- Капиллярная пропитка
- Комплексные осложняющие факторы

4. Исследования для составления проекта обработки скважин

Оптимальная рецептура кислотного состава и технологический регламент определяются на основании совокупных лабораторных

и промыслово-экспериментальных исследований, проводимых для конкретных геолого-промышленных исследований.

Полный комплекс лабораторных исследований включает [1] :

- анализы карбонатности породы и содержания в ней солей угольной кислоты, соединений железа, алюмосиликатов, сернокислого кальция ;
- анализ пластовых нефтей на содержание асфальтенов, смол, парафинов;
- анализ состава пластовых вод;
- выбор кислотного раствора;
- оценка скорости нейтрализации кислотного раствора в пластовых условиях;
- оценка коррозийной активности кислотного раствора и подбор ингибитора коррозии для пластовых условий;
- изучение совместимости состава раствора с пластовой водой.

При обработке карбонатных коллекторов время достаточной обработки контролируется временем нейтрализации кислотного раствора в пласте. При растворении карбонатных пород кислотным раствором происходит нейтрализация раствора по экспоненциальной зависимости :

$$C = C_0 e^{-\alpha t}$$

где C - концентрация кислоты (%) на момент времени τ (минуты) ; C_0 - исходная концентрация кислоты (%) ; α - коэффициент интенсивности растворения (мин⁻¹).

В ходе опытов с образцами карбонатных пород в термобарических условиях конкретного месторождения по изменению концентрации кислоты во времени определяют коэффициент интенсивности растворения по формуле:

$$\alpha = \ln (C\tau / C_0) : \tau,$$

где $C\tau$ - концентрация кислоты на момент времени τ , мин.

Время (мин.) практически полной нейтрализации кислоты (на 95 % от исходной концентрации) определяется соотношением $3 : \alpha$, что может быть принято за достаточное время нейтрализации кислотного раствора.

В общем случае за оптимальное время нейтрализации кислотного раствора при температуре до 1000 С принято считать 2 часа от момента реакции раствора с пластом. При температуре свыше 1000С продолжительность нейтрализации раствора не превышает одного часа.

Литература

Методическое руководство по освоению и повышению производительности скважин в карбонатных коллекторах: РД 39-1-442-80/Минтопэнерго; ВНИИ.- М.- 1980.- 243 с.

5. Технологии обработок скважин в карбонатном коллекторе

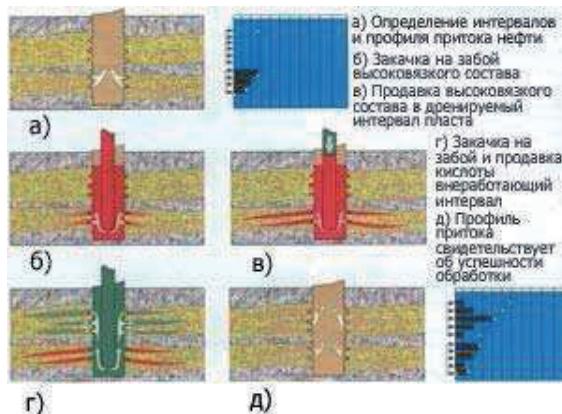
За последние годы в разных странах запатентованы десятки кислотных составов и технологий, основанных на увеличении дальности проникновения кислотного раствора в пласт. В общем

виде в известных технологиях увеличение охвата кислотным воздействием по толщине карбонатного пласта достигается за счет снижения скорости реакции кислотного раствора с карбонатами, использования блокирующих и адгезионных составов, инкрустации поверхности растворения.

В настоящее время в нефтедобывающих предприятиях получили промышленное внедрение следующие технологии, обеспечивающие увеличение проницаемости пород в удаленной зоне.

Направленная солянокислотная обработка (НСКО)[1] .

Технология предназначена для увеличения производительности нефтедобывающих скважинах в карбонатных слоисто-неоднородных по коллекторским свойствам путем вовлечения в эксплуатацию перфорированной толщи. Данный технический эффект достигается за счет управляемой направленно-циклической закачки в пласт временно блокирующего коллоидного состава с регулируемой вязкостью и раствора соляной кислоты. Количество циклов закачки реагентов определяется в зависимости от обрабатываемой толщины пласта и характера флюидоотдачи.



Технология широко внедряется на нефтепромыслах Татарстана, Удмуртии и других регионах России и СНГ.

Преимущества и эффективность

Простота и технологичность способа включения в эксплуатацию новых, ранее не работавших пропластков без применения пакерного хозяйства.

Универсальность и управляемость процессом обработки пластов в зависимости от различных геолого-технических факторов.

За счет вовлечения в эксплуатацию всей перфорированной толщины пластов дебит скважин увеличивается в 2-5 раз.

Технология классифицирована как один из методов увеличения нефтеотдачи в карбонатных пластах.

Новизна и высокий технический уровень разработки.

Технология обработки смесью кислотной медленного действия (СКМД) [2].

В этой группе технологий используют смесь раствора соляной кислоты 15 % - ной концентрации с добавкой технического лигносульфоната (20%). Технического лигносульфоната представлен упаренным моносульфитным черным щёлком, являющимся многотоннажным отходом целлюлозо - бумажного производства. Лигносульфонат, адсорбируясь на поверхности породы, образует ингибирующий слой по отношению к соляной кислоте. Введение его в раствор соляной кислоты 15 %-ной концентрации обеспечивает снижение скорости реакции кислоты с карбонатой породой в 20-50 раз по сравнению с водным раствором соляной кислоты той же концентрации, что обеспечивает значительную дальность проникновения раствора в пласт. Смесь такого рода получила название СНПХ-9010 и ее использование возможно при температуре до 122 0 F. Достаточный объем технологического раствора составляет 1-3 м³ на 1 метр продуктивной толщи. Технологический раствор задавливают в пласт водой или нефтью.

Известен также состав для вытеснения нефти из карбонатных коллекторов, основанный на использовании азотнокислого аммония (аммиачной селитры) по авторскому свидетельству №1572092 ТатНИПИнефть.

Разложение карбоната кальция под действием аммиачной селитры можно представить следующим уравнением реакции:



При этом происходит повышение давления и углекислый аммоний разлагается с выделением газообразного аммиака и углекислого газа:



Кроме того ионы кальция в составе Ca(NO₃)₂ вступают в реакцию с сульфат-ионами пластовой воды с образованием гипса, закупоривающего высокопроницаемые породы. Рекомендуемая концентрация аммиачной селитры 10-40 %.

Для замедления скорости реакции раствора азотнокислого аммония концентрацией 30-60 % в раствор вводят хлористое железа в пределах концентраций 0,1-1 % по авторскому свидетельству № 1562435 Северо-Кавказского научно-исследовательского института природных газов ПО "Астраханьгазпром".

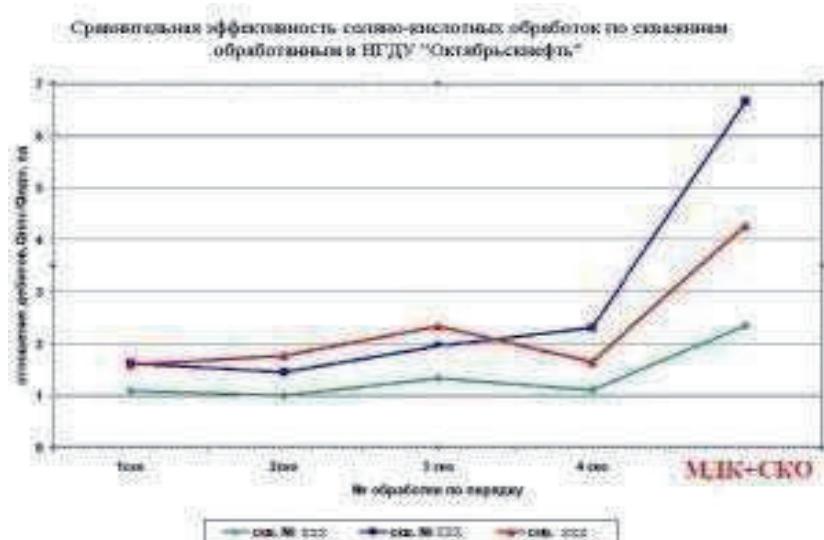
Компания "Халибартон" рекомендует применять для регулирования скорости реакции соляной кислоты с карбонатами модифицированную кислоту Мод Эсид 101, 202, 303, что позволяет снизить скорость реакции при температуре 1200 F в 3 раза. Этой же компанией разработаны замедлители скорости реакции на основе неоногенные ПАВ с товарным названием CR и CRA.

В качестве замедлителей скорости реакции соляной кислота с карбонатами используют также анионогенные гидрофобные ПАВ, например алкилфосфаты, сульфонататы. В Румынии разработаны неионогенные регуляторы скорости реакции типа блокополимеров S2 -350 для раствора соляной кислоты 15 %-ной концентрации. Использование этого реагента позволяет снизить скорость реакции в 3,5-4,5 раза.

**Технология глубоконаправленной солянокислотной обработки
нефтесодержащих карбонатных пластов (патент РФ №
2149989)**

Назначение: увеличение продуктивности призабойной зоны нефтесодержащего карбонатного пласта.

Технологический процесс: при проведении обработки скважины производится закачивание необходимого объема буферной жидкости, суспензии и (или) эмульсий МДК «Кварц» и соляной кислоты 12-15% концентрации в определенной последовательности, продавливание ее в пласт с последующей выдержкой на реагирование. Суспензию (эмulsionю) МДК «Кварц» готовят непосредственно на скважине перед закачиванием.



Механизм действия: последовательное воздействие на призабойную зону добывающих скважин сусpenзий (эмульсий МДК) и соляной кислоты позволяет гидрофобизовать поверхность поровых каналов в призабойной зоне пласта (ПЗП), замедлить скорость растворения карбонатной породы при воздействии на нее соляной кислоты и обеспечить глубокое проникновение кислоты в карбонатный нефтесодержащий пласт.

С одной стороны, предварительная обработка призабойной зоны кислото и водоотталкивающим гидрофобным материалом МДК «Кварц», способным снижать скорость растворения карбонатных пород, препятствует проникновению закачиваемой кислоты к зоне водонефтяного контакта и прорыву пластовой воды к забою добывающей скважины, а также кратно снижает вероятность разъединения цементного кольца за эксплуатационной колонной.

С другой стороны, способность МДК «Кварц» закрепляться на поверхности поровых каналов коллектора и существенно гидрофобизовать поверхность позволяет увеличить гидродинамическое сопротивление при фильтрации и движении воды из скважины, т.е. снизить обводненность продукции, что зачастую отмечается при анализе промысловых данных.

Эффективность: удельная технологическая эффективность – 400-900 тонн на 1 скв/обр. Среднесуточный прирост нефти за первые 3 месяца работы составляет, в среднем, 70% (с 1,6 до 2,3 т/сут), в течение всей продолжительности эффекта - 48%. Средняя продолжительность эффекта около 12 месяцев

Последовательная обработка раствором нефtekислотной эмульсии (НКЭ) и соляной кислотой [1].

Состав нефтекислотной эмульсии на 1 м³ : Нефть товарная-0.58 + 6-8 % соляная кислота-0.4 +Эмульгатор неонол-6-0.01 + пластовая вода-0.5. НКЭ выполняет две функции : при глубоком проникновении в наиболее дренированные , трещиноватые интервалы пласта она временно блокирует их от основного кислотного воздействия, в тоже время постепенно (медленно) обрабатывает фильтрационные каналы. Чистая соляная кислота, закачиваемая за НКЭ, не имея доступа в блокированный трещиноватый интервал, “ вскрывает “ неработающую матрицу пласта.

Глубокая солянокислотная обработка (ГСКО).

Данная технология включает последовательную обработку раствором нефтекислотной эмульсии (НКЭ), соляной кислотой и смесью раствора соляной кислоты с добавкой технического лигносульфоната. Технология ГСКО позволяет в 10 - 20 раз увеличить радиус кислотного воздействия по сравнению с обычной солянокислотной обработкой.

Технология ограничения водопритока в карбонатных коллекторах с использованием водонабухающих эластомеров

В "Татнефти" внедряется разработанная специалистами ТатНИПИнефть технология ограничения водопритока в карбонатных коллекторах с использованием водонабухающих эластомеров. Разработка основана на блокировании путей притока воды специальным эластомерным порошком, который, в отличие от используемого повсеместно водонабухающего полимера,

разбухает в воде ограниченно, тем самым сохраняя тампонирующую способность в течение более продолжительного времени. С целью удержания во взвешенном состоянии, данный порошок закачивают в растворе полиакриламида.

Наиболее перспективно применение технологии в карбонатных порово-трещиноватых коллекторах, в том числе Ромашкинского месторождения. Ее использование снижает обводненность продукции не менее чем на 30 процентов при продолжительности эффекта не менее одного года и дополнительной добыче нефти не менее 450 т/скв. в год.

Среди основных преимуществ технологии - доступность реагентов отечественного производства, простота в применении и реализация с использованием типовой техники для ремонта скважин. В отличие от общепринятого водонабухающего полимера (ВНП), порошок из водонабухающих эластомеров размером 0,25-0,8 мм практически не растворяется и не разрушается в пластовых условиях под воздействием пластовых вод, температуры, от воздействия щелочей и кислот. Это позволяет многократно увеличить продолжительность эффекта от ремонтных работ. Специалистами ОАО "Татнефть" успешно проведены опытно-промышленные испытания технологии на 4-х скважинах. Ожидаемый 500 тыс. руб./скв.-опер.

Технология MaxCO₃ Acid System*

Разработана компанией Schlumberger. Обеспечивает селективность обработки продуктивного интервала, оптимальные размеры проницаемых каналов и отсутствие остаточного

загрязнения призабойной матрицы. В технологии используется комбинация механического и химического отклонения.

Проходит испытания на Астраханском ГКМ.

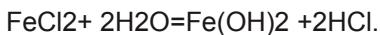
Технология циклической кислотной обработки скважин в карбонатных коллекторах с инкрustацией поверхности растворения (патент РФ № 2052086)

Технология обеспечивает увеличение охвата кислотным воздействием по всей толщине карбонатного пласта, что достигается за счет инкрустации поверхности растворения. Для инкрустации поверхности растворения используют экологически безопасные порошкообразные реагенты, удобны в хранении, при транспортировке и в приготовлении растворов непосредственно у скважины. Основные технологические операции реализуются при помощи стандартного оборудования, используемого при ремонте скважин. Циклическую кислотную обработку производят следующим образом.

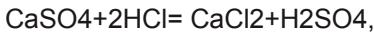
Первоначально в продуктивный пласт закачивают раствор соляной кислоты 15 % - ной концентрации. Соляная кислота взаимодействует с карбонатами на основе реакции нейтрализации:



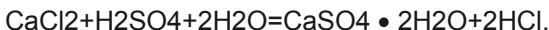
При растворении сидерита реакция гидролиза образовавшегося хлористого железа происходит по схеме:



При воздействии соляной кислоты на сульфатизированные карбонатные породы одновременно происходит и растворение сульфата кальция:



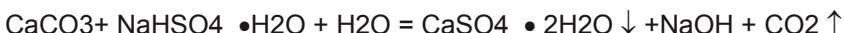
По мере нейтрализации соляной кислоты при температуре до 151 0 F возможно образование гипса:



Состав соляно-кислотного технологического раствора:

HCL, 15 % + ПАВ, 0,1 % (гидрофобизатор для добывающих скважин, гидрофилизатор для нагнетательных скважин) + ингибитор коррозии + вода.

Далее обработанную поверхность продуктивного пласта обрабатывают раствором бисульфата натрия $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 2 – 4 % -ной концентрации, образующим с карбонатными породами слаборастворимые и нерастворимые в кислоте соединения $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:



Состав инкрустирующего технологического раствора:



Объем второго раствора подбираются таким образом, чтобы пленка инкрустированных карбонатных пород занимала большую часть зоны, обработанной соляной кислотой в предыдущем цикле.

Затем по инкрустированной поверхности производят закачку соляно-кислотного технологического раствора в пласт, расширяя трещины в удаленной зоне.

На заключительном этапе производят освоение скважины, удаляя из пласта растворы и их продукты реакции.

Технология пенокислотной обработки скважин в карбонатных коллекторах

Особенности технологии: низкая плотность (300 – 800 кг/м³), повышенная вязкость и прочность кислотной пены способствуют проникновению активной кислоты в глубь пласта на большие расстояния и значительно увеличивает воздействие на пласт по мощности, снижение скорости реакции аэрированного кислотного раствора с карбонатами обеспечивает увеличение дальности проникновения раствора в пласт.

Основные технологические операции реализуются при помощи стандартного

оборудования, используемого при ремонте скважин.

Для приготовления кислотной пены используют раствор соляной кислоты концентрацией 25 – 33 %. В раствор по необходимости вводят различные добавки реагентов.

Основные добавки в раствор соляной кислоты

№	Добавки в раствор	Назначение добавок
1	ОП-10, 0,2 –0,5 %	Пенообразование
2	Марвелан (КО), 0,3 – 0,5 %	Пенообразование и ингибиование коррозии металла

2	Катапин – А , 0,1 %; И-1- А, 0,4 % + уротропин, (0,4 %); Уротропин, 0,8 %.	Ингибирование коррозии металла
3	Уксусная кислота 1,5 %	Предотвращение вторичного выпадения растворенных оксидов и гидроксидов железа
4	Карбоксиметилцеллюлоз а КМЦ, 1 –1,5 %; Сульфит-спиртовая барда КССБ.	Стабилизация пены
5	CaCl_2 , 1% + $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 0,2 %.	Предотвращение набухания глин
6	Метанол, 20 –30 %. Концентрацию ПАВ повышают до 1,5 –2 %.	Создание благоприятных условий извлечения проникшей в пласт воды

Объем исходного раствора соляной кислоты принимается в пределах от 1 до 2 м³ на 1 метр толщи продуктивного пласта. Единовременно закачиваемый раствор в пласт следует ограничить 80-100 м³.

Степень аэрации (отношение объема газа к объему кислотного раствора) в пластовых условиях принимается от 1,5 до 5, в зависимости от величины закрытой мощности пласта.

Виды обработок: пенокислотная, направленная пенокислотная обработка высокопроницаемых интервалов пласта,

Последовательная обработка раствором нефтекислотной эмульсии (НКЭ) и соляной кислотой [1].

Состав нефtekислотной эмульсии на 1 м3: Нефть товарная-0.58 + 6-8 % соляная кислота-0.4 +Эмульгатор неонол-6-0.01 + пластовая вода-0.5. НКЭ выполняет две функции : при глубоком проникновении в наиболее дренированные , трещиноватые интервалы пласта она временно блокирует их от основного кислотного воздействия, в тоже время постепенно (медленно) обрабатывает фильтрационные каналы. Чистая соляная кислота , закачиваемая за НКЭ, не имея доступа в блокированный трещиноватый интервал, “ вскрывает “ неработающую матрицу пласта.

Глубокая солянокислотная обработка (ГСКО).

Данная технология включает последовательную обработку раствором нефtekислотной эмульсии (НКЭ), соляной кислотой и смесью раствора соляной кислоты с добавкой технического лигносульфоната. Технология ГСКО позволяет в 10 - 20 раз увеличить радиус кислотного воздействия по сравнению с обычной солянокислотной обработкой.

Кислотный гидроразрыв пласта (КГРП) [1].

Непосредственный разрыв пласта осуществляют НКЭ с расчетными вязкостью и плотностью. Дальнейшее расширение образовавшейся трещины в пласте осуществляют закачкой СКМД. За счет неравномерной химической активности минералов, входящих в состав пород пласта, к кислоте на поверхности на поверхности трещины разрыва образуются произвольно ориентированные каналы растворения. При такой геометрии не требуется закрепления трещины твердыми закрепителями, поскольку стенки трещины смыкаются друг с другом уже не по всей поверхности, а по некоторым участкам, не подвергшимся

воздействию СКМД, или не реагирующими с кислотой. При смыкании трещины ее сечение имеет так называемый четочный профиль.

Литература

Муслимов Р.Х. и др. Комплекс технологий обработки призабойной и удаленной зон карбонатных пластов // Нефт. Хоз-во.-1995.-№3.-С.47-49.

Вердеревский и др. Состав и технология для глубокой обработки призабойной зоны скважин в карбонатных коллекторах // Нефт. Хоз-во.-1994.-№5.-С.44-45.

Заключение

Анализом эффективности различных вариантов солянокислотных обработок установлено, что успешность первичных обработок составляет 80 – 85 %, а последующих обработок 40-50 % [1].

По мнению специалистов компаний “Татнефть” и института “ТатНИПИнефть” в течение всего срока эксплуатации скважин в

карбонатных коллекторах рекомендуется следующая последовательность проведения солянокислотных обработок:

1. Кислотная обработка призабойной зоны скважины .
2. Циклическая кислотная обработка с инкрустацией поверхности растворения.
3. Направленная (НСКО) или циклическая солянокислотная обработка (ЦНСКО).
4. Глубокая солянокислотная обработка (ГСКО).
5. Кислотный гидроразрыв пласта (КГРП).

По нашему мнению, перед производством кислотного гидроразрыва пласта целесообразно произвести щелевую гидропескоструйную разгрузку прискважинной зоны [2]. Вторичное вскрытие продуктивного пласта производится при помощи гидропескоструйной перфорации за счет фиксированного перемещения специального перфоратора вдоль вертикальной оси скважины в интервале продуктивного пласта. В процессе работы вдоль оси скважины по обе стороны от ствола скважины в диаметрально противоположных направлениях на всю мощность продуктивного пласта создаются линейные горные выработки (щели) шириной каждая - диаметр скважины, длиной - 7-10 диаметров скважины.

Создаваемые щели преобразуют кольцевые сжимающие напряжения в прискважинной зоне в растягивающие напряжения. За счёт этого происходит разгрузка прискважинной зоны, обеспечивающей улучшение коллекторских свойств прискважинной зоны.

Отдельные результаты по дополнительно получаемой продукции за счёт проведения щелевой резки продуктивного пласта в скважинах различного назначения приведены в табл.1.

Таблица 1

**Эффективность применения технологии щелевой резки
пласта**

№	Месторождение, Коллектор	Кол-во скважин	Средний дебит скважины		Средняя ΔQ по скважине
			до обработки	после обработки	
Нефтяные скважины					
1	Ветлянское, Карбонатный	12	2,2 т/сутки	9,0 т/сутки	4653 тонн
2	Ельниковское, Карбонатный	4	0,9 т/сутки	3,5 т/сутки	2847 тонн
3	Киенгопское, Карбонатный	3	5,8 т/сутки	16,4 т/сутки	4876 тонн
4	Аяд, Амаль (Йемен) ,	9	0,4 т/сутки	1,9 т/сутки	1635 тонн
5	Чутырское, Карбонатный	5	2,3 т/сутки	7,3 т/сутки	3764 тонн

6	Манжурские (Китай), Карбонатный	6	0,9 т/сутки	3,0 т/сутки	2298 тонн
Газовые скважины					
7	Оренбургское, Карбонатный	2	6328 м ³ /сутки	38727 м ³ /сутки	83440000 м ³
Нагнетательные скважины					
8	Ельниковское, Карбонатный	6	43 м ³ /сутки	162 м ³ /сутки	107365 м ³
9	Киенгопское, Карбонатный	3	81 м ³ /сутки	338 м ³ /сутки	121913 м ³
10	Чутырское, Карбонатный	1	81 м ³ /сутки	306 м ³ /сутки	35493 м ³
11	Дудаширское, Карбонатный	4	43 м ³ /сутки	128 м ³ /сутки	99860 м ³

По данным ВНИИ горной геомеханики и маркшейдерского дела продолжительность действия такого рода обработок нефтяных скважин в карбонатных коллекторах находится в пределах 22-33 месяцев.

Литература

1. Кристиан М., Сокол С., Константинеску А. Увеличение продуктивности и приемистости скважин. М.: Недра.- 1985.-184 с.
2. Веселков С.Н., Гребенников В.Т. Прогнозная оценка щелевой разгрузки скважин/журнал «Рациональное освоение недр», 2012 год № 2 с.48-51



yes I want morebooks!

Покупайте Ваши книги быстро и без посредников он-лайн - в одном из самых быстрорастущих книжных он-лайн магазинов!

Мы используем экологически безопасную технологию "Печать-на-Заказ".

Покупайте Ваши книги на
www.morebooks.de

Buy your books fast and straightforward online - at one of the world's fastest growing online book stores! Environmentally sound due to Print-on-Demand technologies.

Buy your books online at
www.morebooks.de

OmniScriptum Marketing DEU GmbH
Bahnhofstr. 28
D - 66111 Saarbrücken
Telefax: +49 681 93 81 567-9

info@omniscriptum.com
www.omniscriptum.com

OMNIscriptum The logo for OMNIscriptum consists of the brand name in a stylized, rounded font next to a small circular icon containing a pen nib.

