

На правах рукописи

Солодовников Антон Олегович

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ РАСТВОРОВ
КИСЛОТООБРАЗУЮЩИХ РЕАГЕНТОВ
С КАРБОНАТНЫМИ ПОРОДАМИ
И ИХ ФИЛЬТРАЦИЯ В МОДЕЛИ ПЛАСТА**

02.00.04 – физическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Тюмень – 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Тюменский государственный университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Андреев Олег Валерьевич

Официальные оппоненты: **Нестеров Анатолий Николаевич**
доктор химических наук, старший научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт криосферы Земли Сибирского отделения Российской академии наук, заместитель директора по науке

Абдрахманов Эльдар Салимчанович
кандидат химических наук,
ООО «Тюменский нефтяной научный центр»,
заведующий лабораторией

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук

Защита состоится «23» декабря 2013 г. в 11 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д212.274.11 при Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Тюменский государственный университет» по адресу: 625003, г. Тюмень, ул. Перекопская, 15а, аудитория 410.

С диссертацией можно ознакомиться в информационно-библиотечном центре Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Тюменский государственный университет».

Автореферат разослан «22» ноября 2013 года.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат химических наук

Нестерова Н.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Месторождения со сложным геологическим строением являются наиболее перспективным резервом повышения объемов добываемой нефти. Основным фактором, сдерживающим достижение высоких приростов добычи нефти от проведения кислотной обработки карбонатных коллекторов, является высокая скорость реакции растворов концентрированной соляной кислоты (12-24 мас. %) с породообразующими минералами. Преждевременная отработка растворов в непосредственной близости от забоя скважин вызывает образование массивных по размерам пустот растворения в виде промоин. В результате, как правило, отмечается невысокая успешность от проведения обработок скважин, которая вызвана слабой проникающей способностью традиционно применяемых кислотных растворов вглубь пласта.

Понижение химической активности кислотных растворов и повышение их проникающей способности может быть достигнуто применением кислот менее реакционных, чем HCl по отношению к карбонатным минералам. Перспективны сыпучие реагенты-образователи кислот (сульфаминовая кислота, азотнокислая мочеви́на, хлорид аммония+параформ), которые обладают рядом преимуществ: удобство транспортировки и хранения, низкая коррозионная активность и относительная безопасность для окружающей среды. Малоизучены физико-химические основы применения реагентов, а также условия фильтрации растворов на их основе на моделях нефтесодержащих пород-коллекторов. Не установлены кинетические характеристики процессов взаимодействия кислотных реагентов с карбонатными породами, особенности протекания процессов в условиях высокой минерализации пластовых вод. Не определены параметры закачки кислотных растворов в пласт (концентрация, линейная скорость фильтрации) для создания протяженных флюидопроводящих каналов [1].

Необходимость проведения экспериментов по определению физико-химических параметров растворов кислотообразующих реагентов, кинетических характеристик их взаимодействия с карбонатной породой, условий фильтрации в пустотном пространстве определяет актуальность данной работы.

Цель работы состоит в установлении физико-химических параметров растворов кислотообразующих реагентов, характеристик их взаимодействия с карбонатной породой; условий фильтрации растворов через образцы керна в условиях пластовых температур и давлений.

Задачи исследования:

1. Установление влияния минерализации пластовых вод на гидродинамику процесса фильтрации соляной кислоты различной концентрации в порах карбонатной породы. Определение граничных значений минерализации для наиболее эффективного применения кислотных растворов для образования каналов фильтрации.

2. Определение температурной зависимости растворимости кислотообразующих реагентов (сульфаминовой кислоты, азотнокислой мочевины, смеси хлорида аммония и параформа) в дистиллированной и минерализованной водах. Установление закономерностей взаимодействия кислотообразующих реагентов с карбонатной породой. Аппроксимация экспериментальных зависимостей с использованием уравнения Аврами-Ерофеева с поправкой Саковича и уравнения Левича.

3. Проведение фильтрационных испытаний растворов соляной кислоты и растворов сухокислот на составных колонках из образцов керна карбонатного состава при соблюдении термобарических условий, моделирующих пластовые.

4. Исследование влияния расхода прокачки растворов кислотообразующих реагентов на структуру фильтрационных каналов. Вычисление чисел Дамкелера для систем кислота-карбонатная порода. Выявление оптимального расхода фильтрации кислотных растворов для получения протяженных в объеме породы пласта высокопроницаемых каналов фильтрации (червоточин).

5. Определение стабильности характеристик водных растворов кислотообразующих реагентов с неионогенными ПАВ в пресной и минерализованной водах. Определение межфазного натяжения на границе раздела нефть-кислотный раствор с привнесением в минерализованную воду ПАВ.

Научная новизна работы:

1. Установлены кинетические зависимости убыли массы образцов карбонатных пород, находящихся в недостатке растворов соляной (3 мас. %), сульфаминовой (12 мас. %) кислот, азотнокислой мочевины (15 мас. %), параформа и хлорида аммония (40 мас. %, вес. отн. 3:4). Зависимости аппроксимированы по уравнениям Аврами-Ерофеева и Левича. Отношение констант скоростей растворения керна в кислотном растворе в дистиллированной и минерализованной водах составило для: соляной – 1,00; сульфаминовой – 1,07; смеси параформа и хлорида аммония – 1,08; азотнокислой мочевины – 1,76.

2. Исследованы характеристики фильтрации растворов кислотообразующих реагентов на кернах моделей карбонатного пласта в условиях его залегания ($P_{пл}=10$ МПа, $P_{гор}=27$ МПа, $t_{пл}=25^{\circ}\text{C}$). При использовании значений констант рассчитаны числа Дамкелера, характеризующие процессы фильтрации. Определены условия соизмеримости расхода прокачки реагентов и их взаимодействия с карбонатной породой, которые обеспечивают образование червоточин – каналов, приближенных по форме к линейным. Оптимальный расход составил: $q_{\text{HCl}}=0,30$, $q_{\text{NH}_2\text{HSO}_3}=0,25$, $q_{\text{NH}_4\text{Cl}+\text{HCOOH}}=0,15$, $q_{\text{H}_2\text{NCONH}_2\cdot\text{HNO}_3}=0,10$ см³/мин.

3. При воздействии в пластовых условиях соляной кислотой ($C_{\text{HCl}}=3-24$ мас.%) на карбонатные породы, насыщенные минерализованной водой ($C_{\text{NaCl}}=300$ г/л), превышает растворимость NaCl, кристаллизация NaCl вызывает кольматацию порового пространства.

4. Привнесение в минерализованные растворы ($C_{\text{NaCl}}=150$ г/л) кислотообразующих реагентов неионогенных поверхностно-активных веществ ($C_{\text{ПАВ}}=0,5$ мас. %) снижает межфазное натяжение на границе с нефтью от значений 27 мН/м до значений менее, чем 1 мН/м. Константа скорости растворения образцов керна в растворах реагентов, содержащих ПАВ, снижается на 1-2 порядка.

Практическая значимость. Определен оптимальный расход прокачки растворов кислотообразующих реагентов в разрезы пластов с карбонатными коллекторами, позволяющий получать высокопроводящие фильтрационные каналы со структурой червоточины, на формирование которых расходуется наименьший объем кислотного раствора.

Предложена технология воздействия на призабойную зону пласта растворами кислотообразующих реагентов. Данная технология рекомендована к применению при планировании мероприятий по интенсификации притока нефти на промысловых объектах. Предложенная модель может служить основой для создания универсальной методики кислотных обработок скважин, позволяющей определить параметры закачки раствора кислоты для достижения максимальной эффективности воздействия на пласт.

Достоверность результатов обеспечивается использованием физико-химических методов анализа, выполненных на современном поверенном оборудовании, воспроизводимостью экспериментальных данных в пределах заданной точности, согласованностью с известными литературными данными.

Положения, выносимые на защиту:

1. Кинетика взаимодействия растворов кислотообразующих реагентов с минералами пород карбонатного состава. Аппроксимация кинетических зависимостей кислотного растворения слагающих горные породы минеральных разностей по уравнениям Авраами-Ерофеева и Левича.

2. Результаты экспериментальных исследований по изучению фильтруемости растворов кислотообразующих реагентов на моделях карбонатных пластов при термобарических условиях их залегания.

3. Условия формирования фильтрационных каналов со структурой червоточины. Расчет чисел Дамкелера для систем кислотный раствор – горная порода.

4. Влияние добавок ПАВ на межфазное натяжение кислотных растворов на границе с нефтью, на скорость взаимодействия кислотных растворов с породой.

Апробация работы. Основные результаты работы представлены на: Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы» (Екатеринбург, 6-10 февраля 2012); VII Всероссийской конференции «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем (Крестовские чтения)» (Иваново, 12-16 ноября 2012); VII Всероссийской конференции молодых ученых с международным участием «Менделеев-2013» (Санкт-Петербург, 1-5 апреля 2013); II Всероссийской (XVII) Молодежной научной конференции «Молодежь и наука на севере» (Сыктывкар, 22-26 апреля 2013); XVII Международном научном симпозиуме «Проблемы геологии и

освоения недр» (Томск, 1-5 апреля 2013), XXIII Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 23-26 апреля 2013), Республиканской научно-практической конференции «Актуальные инженерные проблемы химических и нефтехимических производств» (Нижнекамск, 19 апреля 2013); Всероссийской научно-практической конференции «Новые технологии – нефтегазовому региону» (Тюмень, 14-19 мая 2013); IX Всероссийской научно-технической конференции «Молодежь и наука» (Красноярск, 15 апреля – 15 мая 2013); Международной научно-практической конференции «Современные проблемы освоения недр» (Белгород, 13-24 мая 2013).

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг., ГК № 6к/ 143 – 09 (П 646), НИР государственного задания (шифр 3.3763. 2011 (7-12). Автор является лауреатом стипендии президента РФ 2012-2013 гг.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 15 научных работ, в том числе 4 статьи в рецензируемых научных журналах, тезисы докладов на региональных, всероссийских и международных конференциях.

Личный вклад автора. Автором проведен критический анализ литературных данных по теме диссертационной работы, совместно с научным руководителем поставлена цель работы и определены задачи исследования. Самостоятельно написаны все главы диссертационной работы и автореферата, которые обсуждены с научным руководителем. Экспериментальные исследования, представленные в работе, выполнены самим автором, либо при его непосредственном участии.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 143 страницах, включая 54 рисунка и 28 таблиц. Список литературы насчитывает 157 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели, задачи и практическая значимость проведенных исследований.

Первая глава представляет собой аналитический обзор научной и технической литературы по теме исследования. Рассмотрены физико-химические характеристики кислотообразующих реагентов и обобщены литературные данные по их промышленному применению для кислотной обработки карбонатных пород-коллекторов. На основании данных опытных работ описаны процессы формирования высокопроводящих фильтрационных каналов, образующихся при кислотном воздействии на нефтяной пласт. Многочисленными теоретическими и экспериментальными исследованиями установлено, что путем подбора скорости фильтрации кислотных растворов и их концентрации возможно создавать каналы со структурой, наиболее оптимальной для притока пластовых флюидов к забоям добывающих скважин.

Во второй главе приведено описание приборов и методики проведения экспериментальных исследований. Представлены следующие методики: подготовка образцов керна горной породы к фильтрационным испытаниям, включающая в себя отбор и экстрагирование керна перед определением фильтрационно-емкостных свойств; определение проницаемости, полной и открытой пористости образцов керна; создание и расчет остаточной водонасыщенности образцов керна; определение растворимости кислотообразующих реагентов в дистиллированной и минерализованной водах; установление растворяющей способности растворов кислотообразующих реагентов по отношению к минералам горных пород.

Фильтрационные испытания растворов кислотообразующих реагентов проводили на составных колонках из образцов керна на фильтрационной системе ACRS-831Z в соответствии с МВИ 11-11-2003 и ОСТ 39-235-89. Основными функциональными блоками лабораторной установки являются: блок хранения жидкостей; кернодержатель высокого давления с гидростатической нагрузкой до 69 МПа; печь с вентиляцией, обеспечивающая нагрев модели пласта до 150°C; насосная система Quizix QX-6000 для нагнетания флюидов с расходом от 0,001 до 50 см³/мин; блок ТВPR-6 для создания противодействия на выходе из модели пласта; блок автоматического контроля проведения опыта, осуществляющий управление системой и сбор данных. Фильтрационная установка оборудована кварцевыми линейными датчиками с точностью до 0,01% от определяемой величины давления, находящимися на входе и выходе кернодержателя. Пределы измерения проницаемости от 0,001 до 10 мкм².

Описаны следующие методики выполнения физико-химического анализа растворов кислотообразующих реагентов и продуктов их взаимодействия с минералами карбонатных пород: измерение плотности кислотных растворов (плотномер DE40); определение межфазного натяжения на границе нефть – кислотный раствор (тензиометр IFT-820-P). Содержание минералов в образцах керна определяли рентгенофазовым анализом на дифрактометрах Дрон-7 и Rigaku Ultima IV в Cu K_α-излучении, Ni-фильтр, для обработки рентгенограмм использованы программные комплексы РФА – PDWin 4.0, Powder 2.0. Микроструктурный анализ проводили для установления фазового состава сколов образцов до и после кислотного воздействия с использованием растровой электронной микроскопии (TOPCON SM-150).

В третьей главе представлены результаты изучения процессов взаимодействия горной породы карбонатного состава с растворами кислотообразующих реагентов, определения характеристик фильтрации кислотных растворов через составные колонки породы карбонатного состава, определения межфазного натяжения на границе раздела нефть – кислотный раствор с добавлением в растворы кислот неионогенных поверхностно-активных веществ.

Эффективность проводимых кислотных обработок определяется при лабораторном моделировании процесса восстановления (повышения)

ухудшенных коллекторских свойств пород в ближней от скважины зоне пласта. Критерием оценки эффективности кислотного воздействия является изменение значений фазовой проницаемости модели пласта по нефти до и после ее обработки растворами кислот.

Важной задачей является установление возможности проведения кислотных обработок карбонатных пластов трещинно-кавернозно-порового типа с аномально высокой минерализацией пластовых вод ($C_{NaCl} = 300$ г/л).

Модель пласта представляет собой колонку, состоящую из 3 и более образцов керна карбонатного состава со схожими литологическими и фильтрационно-емкостными свойствами, характеристики которых представлены в таблице 1.

Таблица 1

Характеристики образцов керна карбонатного состава

№ образца	Литологическое описание	Газопроницаемость, $\text{мкм}^2 \cdot 10^{-3}$	Пористость, %	Содержание минералов в образце		
				доломит	кальцит	галит
1	Доломит мелкозернистый с крупными порами	113,25	21,68	81	15	4
2	Доломит обломочный кавернозно-поровый	109,11	15,27	83	12	5
3	Доломит обломочный поровый	107,84	15,25	87	9	4
4	Доломит обломочный кавернозно-поровый	119,41	13,81	84	10	6
5	Доломит обломочный кавернозно-поровый	116,63	12,31	86	7	7

Проницаемость модели пласта по нефти снижается в 3 и более раз после кислотной обработки соляной кислотой с концентрацией 3-24 мас. %. Основной причиной снижения проницаемости модели пласта является обильное осадкообразование в пустотной среде породы. Процесс образования осадков вызван превышением растворимости солей хлоридов в результате дополнительного привнесения в исследуемую систему ионов Cl^- . На рис. 1 представлены микрофотографии скола образца, подвергнутого кислотной обработке 24 мас. % HCl . В местах протекания химических реакций отмечены образовавшиеся кубические кристаллы $NaCl$. Кристаллы можно разделить на две группы: мелкие – размерами от 2,3 до 4,0 мкм – и крупные – размерами от 6,6 до 20,0 мкм. Наряду с этим нельзя исключить возможность кольматации проводящих каналов в местах сужения пор нерастворенными частицами породы, которые в силу своего минералогического состава не успели прореагировать с кислотным раствором.

Кольматационное повреждение флюидопроводимости породы-коллектора устранимо предварительной промывкой образцов керна оторочками дистиллированной воды. Через модель пласта профильтровывали 38-40 поровых объемов дистиллированной воды. Содержание солей в объеме

пустотного пространства снижалось до 1-2 г/л. Последующая закачка от 2,0 до 10,0 поровых объемов соляной кислоты в зависимости от концентрации приводила к снижению градиента давления, который в конечном итоге достигал своего полного отсутствия. Во всех опытах с прокачкой оторочки дистиллированной воды выявлено образование сквозных фильтрационных каналов в моделях пласта. Оценочные расчеты показывают, что после кислотной обработки проницаемость горной породы по нефти увеличилась от 5 до 42 мкм².

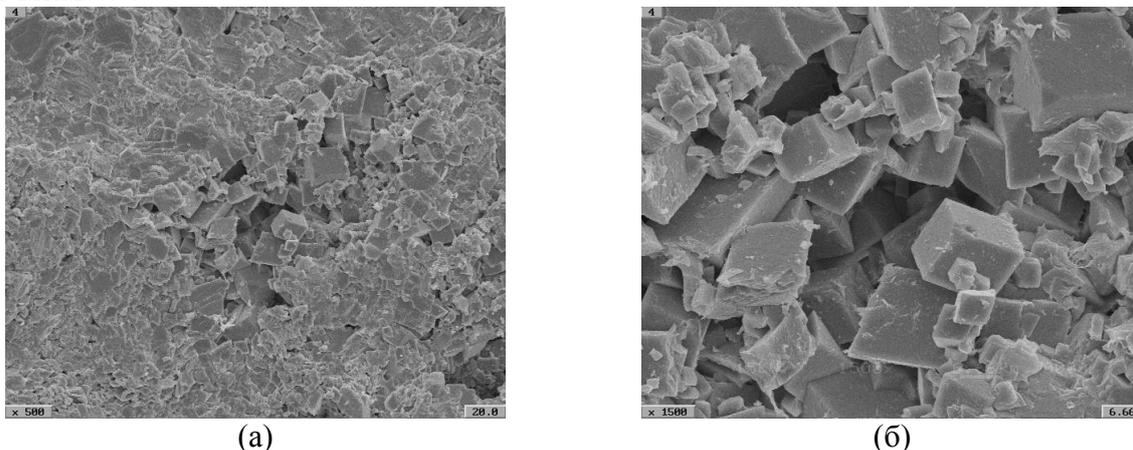


Рисунок 1. Микрофотографии скола образца горной породы после обработки 24 мас. % HCl. Увеличение: а) 500 раз, б) 1500 раз

Для установления граничных значений эффективного применения кислотной обработки в условиях залегания засоленных карбонатных коллекторов проведены фильтрационные испытания на моделях пласта с остаточной водой ($C_{\text{NaCl}}=150$ г/л). Профиль кривой зависимости градиента давления от количества прокачанного поровых объемов раствора полностью соответствует кривым, полученным при испытании кислотных растворов на моделях пласта, подвергшихся предварительной водной обработке.

В качестве кислотообразующих реагентов выбраны следующие вещества, которые могут быть доставлены на промышленные объекты в твердом состоянии: композиционная смесь параформа и хлорида аммония ($\text{НСНО} + \text{NH}_4\text{Cl}$), сульфаминовая кислота ($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$), азотнокислая мочевины ($\text{H}_2\text{NCONH}_2 \cdot \text{HNO}_3$), являющиеся товарными продуктами.

При растворении в воде параформ переходит в раствор формальдегида, который при контакте с хлоридом аммония приводит к образованию соляной кислоты:



В интервале 0-40°С растворимость композиции реагентов возрастает от 1,4 г до 12,2 г на 100 г воды. С ростом температуры растворимость значительно увеличивается – до 63,4 г смеси при 100°С (рис. 2).

При 20°С растворимость азотнокислой мочевины составляет 7,4 г/100 г. Повышение температуры до 100°С приводит к увеличению растворимости до 21,8 г реагента на 100 г дистиллированной воды.

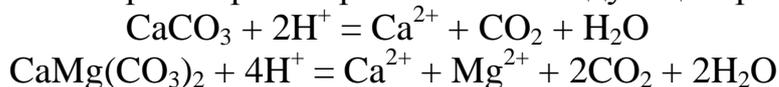


Рисунок 2. Зависимость растворения сухокислотных композиций в дистиллированной (а) и минерализованной ($C_{NaCl}=150$ г/л) (б) воде от температуры

Результаты растворимости сульфаминовой кислоты соответствуют справочным данным в интервале от 0 до 100°C. Наибольшая растворимость наблюдается в интервале температур 20-50°C.

Ход кривых растворения твердых реагентов в минерализованной воде качественно подобен кривым растворения в дистиллированной воде (рис. 2), при этом растворимость сухокислот уменьшается на 20-40%. Величины растворимости достаточны для создания кислотных композиций с использованием вод повышенной солености.

Исследована кинетика растворения цилиндрических образцов карбонатной породы в растворах кислот при температуре 25°C и давлении 0,1 МПа. Образцы породы предварительно насыщались моделью пластовой нефти при остаточной воде в порах ($K_{вс}=33\%$). Взаимодействие породы, образованной кальцитом и доломитом, с кислотными растворами протекает по следующим реакциям:



Все кислоты взяты в недостатке, убыль массы образца составляла 7-14%. Изменение массы образца, выраженное в процентах, представлено в виде кинетической зависимости (рис. 3).

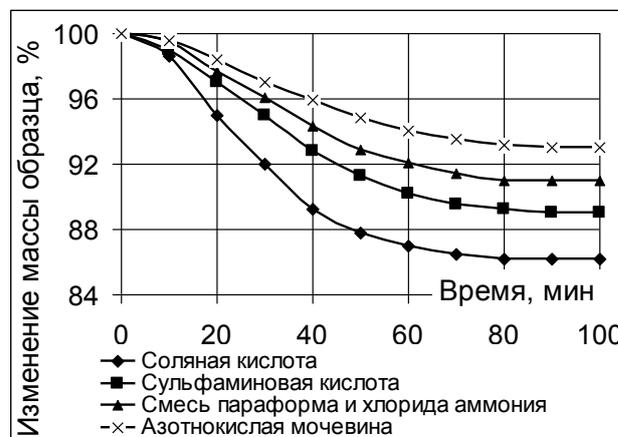
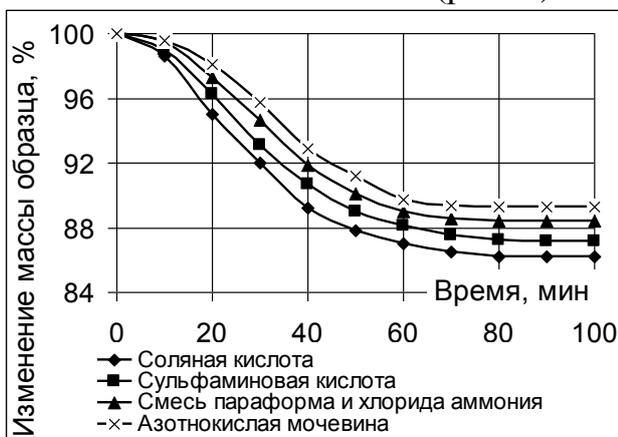


Рисунок 3. Изменение массы образцов ядер карбонатной породы при растворении в кислотных растворах в дистиллированной (а) и минерализованной ($C_{NaCl}=150$ г/л) (б) воде

При растворении образца можно выделить две последовательных стадии. На первой стадии процесс растворения лимитируется диффузией кислоты к поверхности породы, на второй происходит проникновение кислоты в поровое пространство образцов и взаимодействие с минералами. Уменьшение массы системы за счет выделения CO_2 показывает, какое количество породы в процентах растворилось за определенный промежуток времени. После 80 минут обработки массы всех образцов в пределах ошибок измерений не изменялись.

Если лимитирующей стадией растворения является процесс массопереноса (подвод ионов водорода из раствора к породе или отведение продуктов реакции), тогда увеличение скорости вращения диска будет увеличивать скорость массопереноса, тем самым увеличивая скорость реакции. Превышение скорости массопереноса относительно скорости растворения породы приводит к тому, что скорость растворения становится независимой от скорости вращения.

Обработка кинетических зависимостей с использованием уравнения Аврами-Колмогорова-Ерофеева для гетерогенных реакций позволяет определить значения констант реакций:

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

где α – изменение массы карбонатной породы при взаимодействии с соляной кислотой; τ – продолжительность реакции; k – коэффициент, характеризующий константу скорости реакции кислотных растворов с породой; n – коэффициент при временном параметре в кинетическом уравнении.

Константу скорости реакции взаимодействия кислотных растворов с породой определяли с помощью поправки Саковича:

$$K = n \cdot k^{1/n} \quad (2)$$

Кинетика растворения породы в растворах кислот также исследована методом вращающегося диска. Для определения константы анализируется ход реакции в области смешанной кинетики. По мнению Левича, для определения константы скорости реакции и порядка реакции достаточно измерить два значения скорости реакции при различных скоростях вращения диска [2]. Скорость реакции определяется по формуле [3]:

$$V = k \cdot C^p, \quad (3)$$

где V – скорость реакции; k – константа скорости реакции; C – концентрация кислоты; p – порядок реакции.

Сравнение констант позволяет определить влияние минерализации раствора на скорость взаимодействия кислот с горной породой карбонатного состава (таблица 2). Константа скорости реакции соляной кислоты с породой не изменяется в присутствии хлорида натрия в растворе. Сопоставимые результаты получены при растворении породы в сульфаминовой кислоте и кислоте, полученной при взаимодействии параформа и хлорида аммония. Наибольшее влияние высокая минерализация раствора оказала на константу скорости взаимодействия мочевины с породой. Полученный результат можно

объяснить подавлением диссоциации азотнокислой мочевины на азотную кислоту и карбамид в присутствии значительного количества NaCl.

Таблица 2

Значения констант скоростей реакции взаимодействия карбонатной породы с кислотами в дистиллированной и минерализованной ($C_{\text{NaCl}}=150$ г/л) воде

Кислотный раствор	Кинетические уравнения			
	Константа, рассчитанная по уравнению Аврами-Ерофеева, 10^{-4} см/сек		Константа, рассчитанная по уравнению Левича, 10^{-4} см/сек	
	$\alpha = 1 - \exp(-k\tau^n)$		$p = \frac{\ln \frac{V_1}{V_2}}{\ln \frac{C_1}{C_2}}, k = \frac{V_1}{C_1^p}$	
	1	2	1	2
HCl	3,2	3,2	4,5	4,5
NH ₂ HSO ₃	3,1	2,9	4,2	4,0
NH ₄ Cl + HCHO	2,6	2,4	3,7	3,1
H ₂ NCONH ₂ · HNO ₃	2,8	1,6	3,8	2,2

1 – в дистиллированной воде; 2 – в минерализованной воде

С целью установления реакционной способности растворов кислотообразующих реагентов с горной породой карбонатного состава и определения структуры образующихся при этом каналов фильтрации проведены потоковые испытания на моделях пласта.

Методика испытаний воспроизводит методику определения фазовых проницаемостей. Фильтрационные испытания проводятся следующим образом: на первом этапе прокачивается модель пластовой нефти и определяется проницаемость по нефти (K_1), затем в модель пласта закачивается фильтрат бурового раствора и определяется фазовая проницаемость по нефти после обработки фильтратом бурового раствора (K_2). На следующем этапе проводится кислотная обработка, после чего определяется проницаемость модели пласта по нефти (K_3) и рассчитывается коэффициент повышения проницаемости относительно фильтрата бурового раствора $(K_3/K_2-1) \cdot 100\%$.

В начале прокачки испытуемого кислотного раствора через модель пласта наблюдается повышение градиента давления, что свидетельствует о снижении проницаемости породы. Это объясняется осаждением в пустотном пространстве мелких частиц карбонатов, отделяющихся от скелета породы в процессе протекания химической реакции. По мере продвижения оторочки кислоты в пустотной среде породы происходит расширение и удлинение образующегося фильтрационного канала, приводящее к резкому снижению градиента давления и увеличению проницаемости породы.

Гидродинамика последовательной фильтрации нефти – бурового раствора – нефти – соляной кислоты на основе параформа и хлорида аммония – нефти через модель пласта представлена на рис. 4.

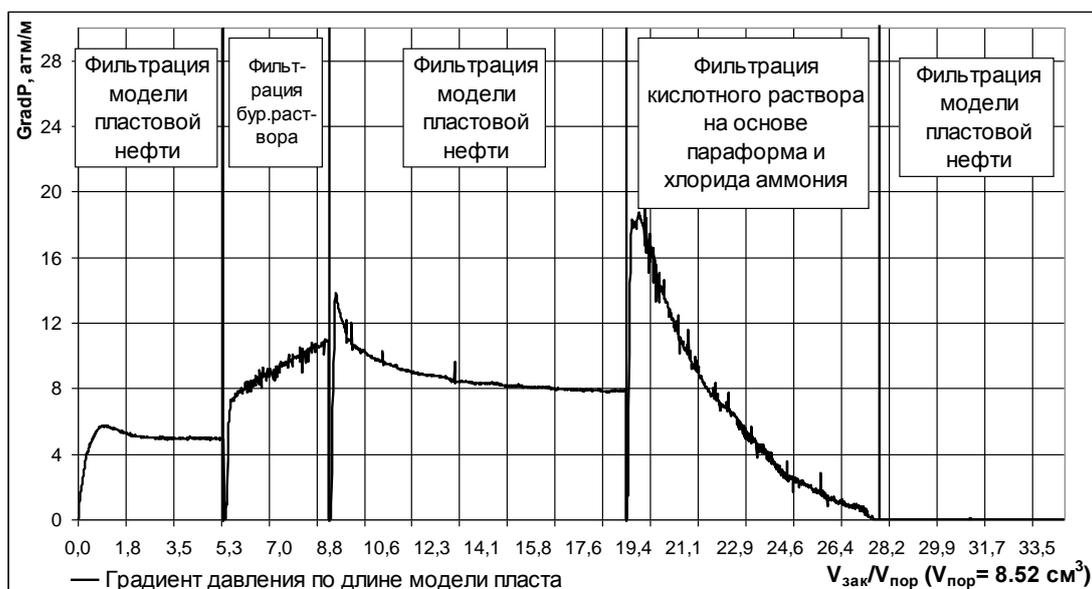


Рисунок 4. Изменение градиента давления на торцах модели карбонатного пласта при прокачке нефти, фильтрата бурового раствора и комплексного реагента на основе параформа и хлорида аммония

Пониженное содержание активных ионов водорода в кислотном растворе на основе параформа и хлорида аммония не обеспечивает высокую растворяющую способность карбонатных минералов. Максимальный эффект от обработки горной породы пласта выражается в появлении высокопроницаемых (более 1 мкм²) каналов фильтрации при абсолютном равенстве градиента давления на торцах составной колонки из образцов керна и наблюдается после прокачки более 8,6 объемов пор.

При фильтрации через породу раствора азотнокислой мочевины градиент давления выполаживается после прокачки 10,6 объемов пор раствора, что позволяет увеличить проницаемость модели пласта более чем в 1000 раз по сравнению с ее начальной величиной.

В случае испытания солянокислотного раствора (C_{HCl}=3 мас. %) выявлено образование сообщающихся по всей длине модели пласта каналов фильтрации при прокачке 7,8 поровых объемов кислоты.

Для получения сопоставимого с предыдущими опытами повышения проницаемости породы для нефти при апробировании сульфаминовой кислоты требуется значительно меньший объем раствора в сравнении с остальными кислотными растворами, который составляет 6,5 объемов пор (таблица 3).

После кислотного воздействия образцы керна продольно расколоты или распилены для изучения структуры фильтрационных каналов.

Кислотная обработка карбонатной породы 3 мас. % HCl приводит к образованию конического канала без существенного разветвления. Визуальный осмотр торцевой поверхности образца, через которую нагнетался раствор кислоты, показывает значительное поверхностное растворение, т.е. часть HCl не успевает проникнуть в поровое пространство породы, в результате чего реакция взаимодействия протекает на границе раздела фаз.

Таблица 3

Результаты определения фазовой проницаемости по нефти при остаточной воде составной модели пласта до и после фильтрации оторочек фильтрата бурового и кислотных растворов (моделируемые условия проведения опыта: $P_{гор}=27$ МПа, $P_{пл}=10$ МПа, $T_{пл}=25$ °С)

Кислотный раствор	Характеристики фильтрации					
	ΔP , атм/м	Q, ед.	K_1 , мкм ² $\cdot 10^{-3}$	K_2 , мкм ² $\cdot 10^{-3}$	K_3 , мкм ² $\cdot 10^{-3}$	$\Delta(K_3/K_2)$, раз
Соляная кислота (3 мас. %)	43,4	7,6	20,41	8,60	>1 мкм ²	$\gg 1000$
	45,1	7,9	66,4	24,69	>1 мкм ²	$\gg 1000$
Параформ + хлорид аммония (40 мас. %)	18,5	8,8	43,72	28,42	>1 мкм ²	$\gg 1000$
	19,3	8,4	35,18	16,11	>1 мкм ²	$\gg 1000$
Сульфаминовая кислота (15 мас. %)	21,5	6,4	43,62	15,40	>1 мкм ²	$\gg 1000$
	22,1	6,6	46,25	17,63	>1 мкм ²	$\gg 1000$
Азотнокислая мочевина (12 мас. %)	13,6	10,7	48,07	23,28	>1 мкм ²	$\gg 1000$
	14,1	10,4	49,89	24,61	>1 мкм ²	$\gg 1000$

Примечание: $P_{гор}$ – всестороннее давление на скелет горной породы; $P_{пл}$ – пластовое давление; $T_{пл}$ – пластовая температура; ΔP – максимальный градиент давления на торцевых концах модели пласта при фильтрации раствора кислоты; Q – число прокачанных поровых объемов кислоты до образования сквозного канала фильтрации; K_1 – начальная проницаемость модели пласта до обработки; K_2 – проницаемость модели пласта после обработки фильтратом бурового раствора; K_3 – проницаемость модели пласта после кислотной обработки; K_3/K_2 – отношение проницаемостей K_3 и K_2 .

Взаимодействие 15 мас. % сульфаминовой кислоты с карбонатной породой в пластовых условиях приводит к образованию доминирующей червоточины без заметного разветвления ее структуры.

Фильтрация соляной кислоты на основе смеси параформа и хлорида аммония приводит к формированию канала с разветвленной структурой. Вероятнее всего, канал такой структуры образуется из-за объединения большого количества микроскопических каналов. Практически идентичная картина наблюдается при обработке породы азотнокислой мочевиной.

Геометрическая структура проводящих флюиды каналов определяется отношением скорости взаимодействия кислоты и породы к расходу прокачки раствора кислоты. Данное соотношение называют числом Дамкелера, которое позволяет подбирать условия для проведения наиболее эффективного кислотного воздействия за счет формирования каналов определенной структуры. Число Дамкелера рассчитывается по формуле [4]:

$$N_{Da} = \frac{\pi d l K}{q}, \quad (4)$$

где K – константа скорости реакции кислоты с карбонатной породой, см/сек; q – расход прокачки кислотного раствора, см³/сек; l – длина червоточины, см; d – диаметр червоточины, см.

В таблице 4 сведены результаты взаимодействия кислотных растворов с моделью пласта и использованные для расчета числа Дамкелера. Значение N_{Da} , для систем кислотный раствор – карбонатная порода изменяется от 0,09 до 0,88.

Результаты взаимодействия растворов кислотообразующих реагентов с керновой моделью карбонатного состава

Кислота	q , расход прокачки кислоты, см ³ /мин	d , диаметр червоточины, см	l , длина червоточины, см	N_{Da} , число Дамкелера
HCl, 3 мас. %	0,25	0,6	6,2	0,88
NH ₂ HSO ₃ , 15 мас. %	0,25	0,3	7,4	0,49
HCHO+NH ₄ Cl, 40 мас. %	0,25	0,1	7,4	0,13
H ₂ NCONH ₂ ·HNO ₃ , 12 мас. %	0,25	0,1	7,4	0,09

Анализ полученных результатов позволяет определить перспективность проведения потоковых испытаний с различными расходами прокачки кислотных растворов для получения каналов со структурой червоточины.

При фильтрации соляной кислоты при расходе прокачки 0,3 см³/мин затрачивается наименьший объем раствора, необходимый для образования сквозного канала, при этом расходуется около 6,3 поровых объемов кислоты. Снижение расхода фильтрации (от 0,2 до 0,01 см³/мин) приводит к увеличению объема кислоты, необходимого для прорыва, так как растворение преимущественно протекает на торцевой поверхности образца, что коррелирует с высокой скоростью реакции соляной кислоты с карбонатной породой. Увеличение расхода фильтрации от 0,5 см³/мин и выше также не позволяет уменьшить объем кислотного раствора (рис. 5).

Схожая картина наблюдается при апробировании кислот на основе сухих реагентов. Снижение растворяющей способности кислот в ряду HCl – NH₂HSO₃ – NH₄Cl + HCOOH – HNO₃ с породой приводит к постепенному увеличению объема раствора, необходимого для повышения проницаемости модели пласта в 1000 и более раз. В случае фильтрации сульфаминовой кислоты минимальный объем раствора составил 6,5 объемов пор при расходе фильтрации 0,25 см³/мин; кислоты на основе параформа и хлорида аммония – 8,1 поровых объемов, $q_{opt}=0,15$ см³/мин; кислоты на основе азотнокислой мочевины – 9,2, $q_{opt}=0,10$ см³/мин.

Проведенные серии экспериментов позволяют заключить, что увеличение константы скорости реакции кислоты с породой приводит к постепенному повышению расхода оптимальной прокачки кислотного раствора для получения каналов со структурой червоточины.

Червоточины в модели пласта образуются в том случае, если числа Дамкелера немного меньше единицы и составляют для: HCl – 0,38; NH₂HSO₃ – 0,49; NH₄Cl+HCOOH – 0,32; HNO₃ – 0,35. Очевидно, что для каждой системы путем проведения большего числа экспериментов возможно подобрать наиболее оптимальное N_{Da} , равное 0,29 (рис. 6).

На рис. 7 представлены структуры каналов, образовавшихся при фильтрации соляной кислоты на основе параформа и хлорида аммония. Образование канала с конической структурой ($q=0,01$ см³/мин, $N_{Da}=1,13$) объясняется превышением скорости химического взаимодействия породы и

кислоты по сравнению с расходом фильтрации кислотного раствора. Если скорость реагирования породы и кислоты ниже расхода – образуется канал со значительным разветвлением ($q=0,8 \text{ см}^3/\text{мин}$, $N_{Da}=0,01$). Оптимальная структура – червоточина – формируется при близких значениях расхода прокачки и скорости взаимодействия, число Дамкелера составляет 0,32.

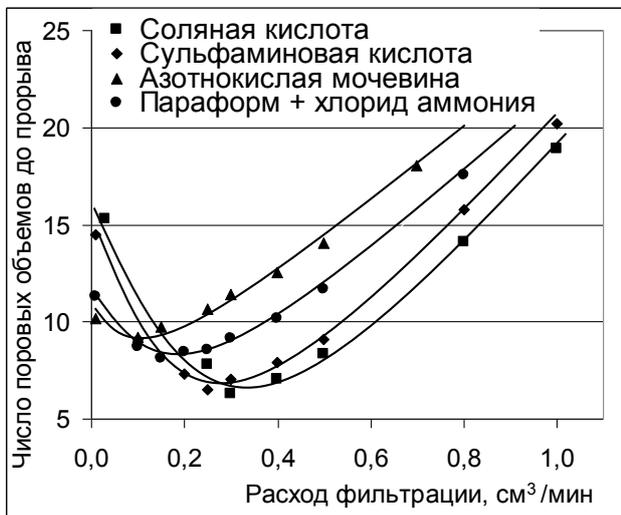


Рисунок 5. Зависимость числа прокачанных поровых объемов кислоты через карбонатный керн до образования сквозного канала от расхода фильтрации кислоты

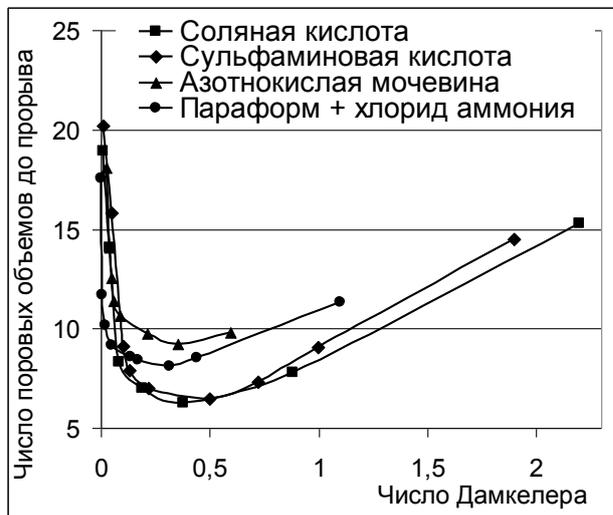
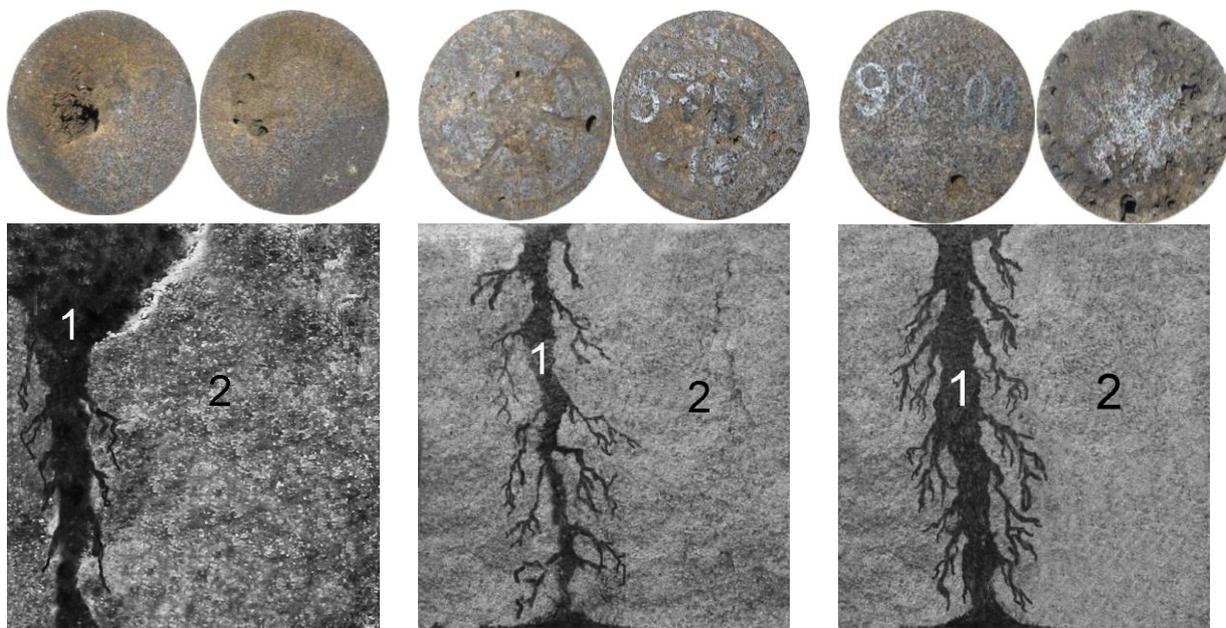


Рисунок 6. Зависимость числа прокачанных поровых объемов кислотного раствора через карбонатный керн от числа Дамкелера



Конический канал
 $q=0,01 \text{ см}^3/\text{мин}$
 $N_{Da}=1,13$

Червоточина
 $q=0,15 \text{ см}^3/\text{мин}$
 $N_{Da}=0,32$

Разветвленный канал
 $q=0,8 \text{ см}^3/\text{мин}$
 $N_{Da}=0,01$

Рисунок 7. Торцевые поверхности образцов керна после кислотного воздействия и каналы растворения, образовавшиеся при фильтрации соляной кислоты на основе параформа и хлорида аммония с различными расходами прокачки: 1 – канал растворения; 2 – объем породы

Скорость взаимодействия оказывает влияние на предельную величину градиента давления, возникающую на торцах модели пласта. Закачка кислотных растворов, быстро взаимодействующих с породой, является причиной высоких значений ΔP , что, вероятно, связано с высокой интенсивностью протекающих реакций. Такие растворы фильтруются по наиболее проницаемым участкам породы (трещинам и кавернам), не вовлекая в обработку малопроницаемые участки породы.

Для объяснения процессов кислотного взаимодействия с карбонатными минералами, приводящих к образованию сквозных каналов фильтрации, образцы керна до и после обработки растворами кислот подвергнуты литолого-физическим исследованиям. Комплекс экспериментальных работ базировался на рентгенофазовом анализе минералов, а также исследованиях структуры порового пространства посредством растровой электронной микроскопии керна. По данным рентгенофазового анализа установлено, что состав минералов после обработки кислотными растворами претерпевает существенные изменения. Наблюдается практически полное исчезновение галита, снижение массовой доли кальцита в среднем составляет 10%.

На снимках микрофотографий сколов образцов керна карбонатного состава после кислотной обработки выявлено образование объемных пустот за счет преимущественного растворения кальцита, что полностью согласуется с данными рентгенофазового анализа (рис. 8, 9).

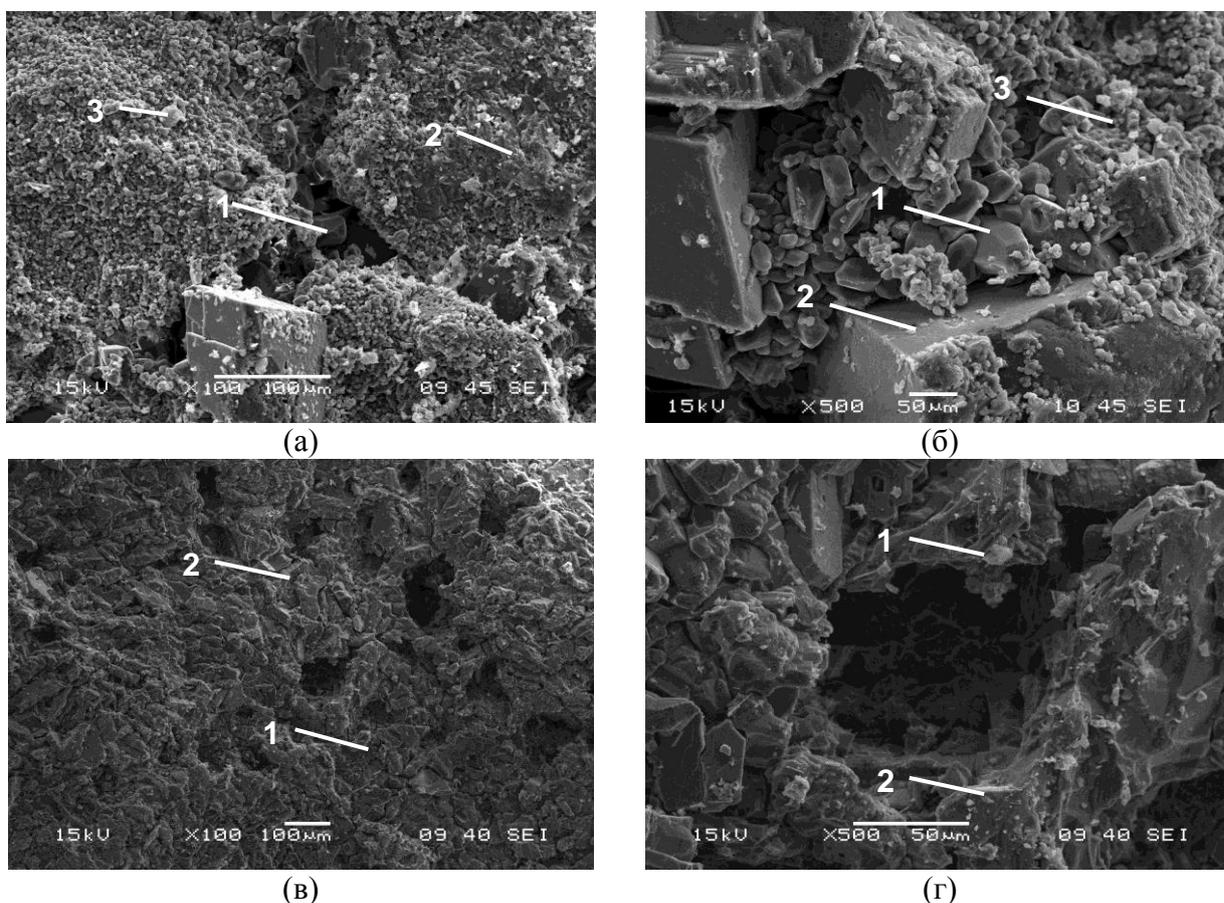


Рисунок 8. Микрофотографии сколов образцов карбонатной породы до (а, б) и после (в, г) обработки кислотным раствором. Примечание: 1 – кальцит, 2 – доломит, 3 – галит

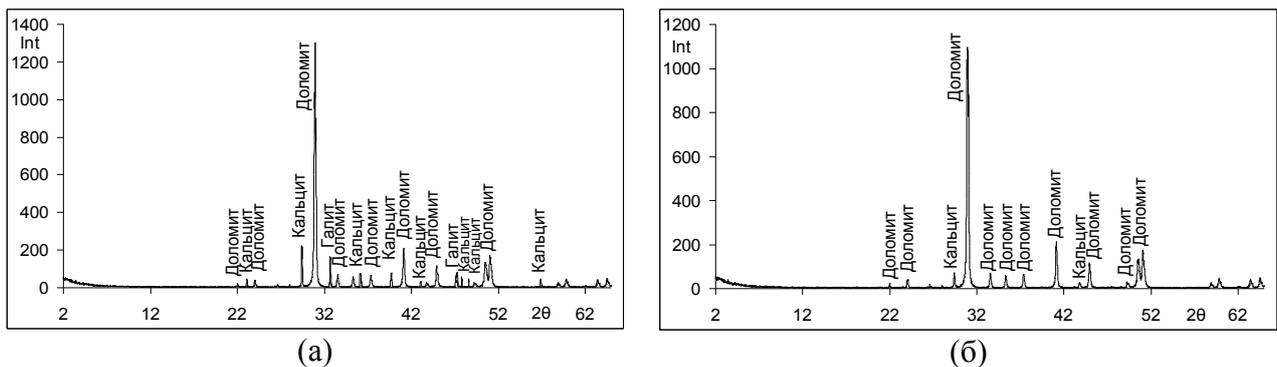


Рисунок 9. Дифрактограммы образцов горной породы карбонатного состава до (а) и после (б) кислотного воздействия

Добавление ПАВ в кислотный раствор снижает межфазное натяжение в системе нефть – кислота, что способствует увеличению проникающей способности кислоты в микроскопические поры пласта. Способность таких растворов разрушать водные барьеры и удалять рыхлосвязанную воду обеспечивает интенсификацию притока нефти.

В качестве добавок в кислотные растворы выбраны 7 товарных марок ПАВ: Неонол РХП-20, Алдинол-50, Бетанол №1, Синол АН-1, МЛ-81Б, Сульфанол СП, Нефтенол ГФ. Данные растворы приготовлены в двух вариантах – при использовании дистиллированной воды и модели пластовой воды с концентрацией соли 150 г/л. Растворы выдержаны при температуре 25°C в течение 3 суток, после чего сделаны заключения об их стабильности.

Исследованные ПАВ совместимы с растворами кислот в дистиллированной воде. Кислотные растворы, содержащие 1 мас. % Алдинол-50, Бетанол №1, Синол АН-1, МЛ-81Б также стабильны в минерализованной воде. Добавление соли в кислотные растворы, содержащие Неонол РХП-20, Сульфанол СП, Нефтенол ГФ приводит к образованию белого осадка, что указывает на невозможность их использования в условиях минерализованных сред из-за опасности блокирования проводимости порового пространства породы.

Величина критической концентрации мицеллообразования составляет 0,5 мас. % ПАВ, межфазное натяжение на границе нефть – водный раствор ПАВ снижается до 0,6 для Бетанол №1; 1,8 – МЛ-81Б; 2,7 – Синол АН-1; 3,2 мН/м – Алдинол-50 (рис. 10).

Увеличение содержания NaCl от 0 до 150 г/л в растворе приводит к уменьшению межфазного натяжения на границе нефть – водно-солевой раствор ПАВ (рис. 11). Так как исследуемые поверхностно-активные вещества являются неионогенными, то полученные результаты снижения межфазного натяжения при введении электролитов в их растворы обусловлены снижением сродства ПАВ к водной фазе, вследствие чего уменьшается растворимость поверхностно-активных веществ и возрастает поверхностная активность.

На практике наиболее важным параметром для кислотно-солевых растворов с добавками ПАВ является межфазное натяжение на границе раздела водной и нефтяной фаз. Привнесение ПАВ в количестве 0,5 мас. % в кислотно-

солевые растворы кратно снижает межфазное натяжение на границе с нефтью, достигая значений 0,4-0,8 мН/м.

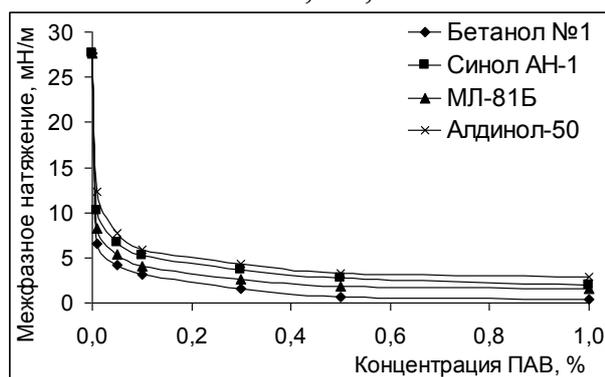


Рисунок 10. Зависимость межфазного натяжения от концентрации ПАВ в дистиллированной воде на границе водный раствор – нефть

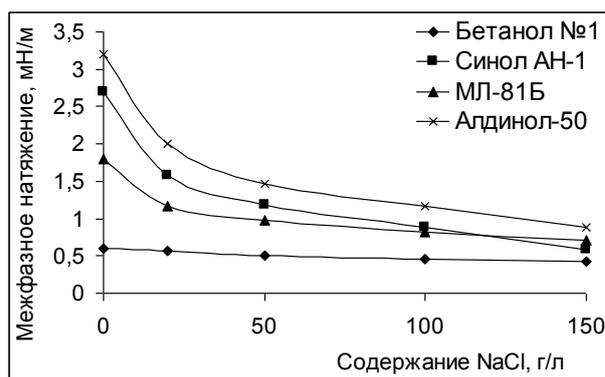


Рисунок 11. Зависимость межфазного натяжения от содержания NaCl в растворах ПАВ ($C_{ПАВ}=0,5$ мас. %) на границе нефть – водно-солевой раствор

Экспериментально установлено, что реакции растворов кислотообразующих реагентов, содержащих ПАВ, с карбонатной породой более продолжительны во времени, константы скорости реакции на 1-2 порядка ниже по сравнению с начальными значениями. Такие кислотные растворы будут глубже проникать в пласт и воздействовать на более удаленные участки породы.

В четвертой главе представлена технология применения растворов кислотообразующих реагентов для повышения нефтеотдачи пластов и интенсификации добычи нефти на месторождениях со сложным геологическим строением, разнообразием геолого-физических и эксплуатационных параметров работы скважин. Установлены требования к выбору, обустройству и эксплуатации объектов применения технологии. Технология кислотной обработки ПЗП добывающих и нагнетательных скважин представляет собой последовательность мероприятий, обеспечивающих качественное проведение работ по воздействию на ПЗП с целью повышения их производительности. Определены геолого-физические критерии эффективного проведения кислотных обработок нагнетательных и добывающих скважин.

ВЫВОДЫ

1. Воздействие на горную породу, насыщенную минерализованной водой ($C_{NaCl}=300$ г/л), в термобарических условиях залегания ($P_{пл}=10$ МПа, $P_{гор}=27$ МПа, $t_{пл}=25^{\circ}C$) растворами соляной кислоты приводит к снижению ее проницаемости от 3 и более раз в результате осаждения в пустотном пространстве кристаллов NaCl. Предварительная водная обработка с последующей кислотной позволяет получать флюидопроводящие каналы проницаемостью от 5 до 42 мкм².

2. Построены кинетические зависимости убыли массы образцов карбонатного состава в растворах кислотообразующих реагентов. Отношение констант скоростей реакции кислот с породой, рассчитанных по уравнениям

Аврами-Ерофеева с применением поправки Саковича и уравнению Левича, в дистиллированной и минерализованной водах составило: для соляной – 1,00; для сульфаминовой – 1,07; для смеси параформа и хлорида аммония – 1,08; для азотнокислой мочевины – 1,76.

3. Определены характеристики фильтрации кислотных растворов на моделях карбонатных пластов. Взаимодействие кислот с карбонатными минералами приводит к повышению проницаемости керновых моделей для нефти более чем в 1000 раз, до 3-70 мкм². Оптимальный расход фильтрации кислотного раствора для получения канала со структурой червоточины составляет 0,10 см³/мин для H₂NCONH₂·HNO₃; 0,15 см³/мин для NH₄Cl + HClO; 0,25 см³/мин для NH₂HSO₃; 0,30 см³/мин для HCl (при q_{опт} N_{Da} близко к 0,5). При обработке керновых моделей кислотами ниже или выше оптимального расхода формируются конические или разветвленные каналы, числа Дамкелера находятся в интервалах 0,72-2,21 и 0,01-0,13 соответственно. За счет протекания реакции в поровом пространстве состав минералов претерпевает существенные изменения. Наблюдается практически полное удаление галита, снижение массовой доли кальцита в среднем составляет 10%.

4. Определены неионогенные ПАВ, совместимые с кислотными растворами в минерализованной воде (C_{NaCl}=150 г/л). Критическая концентрация мицеллообразования данных ПАВ составила 0,5 мас. %. Введение ПАВ в минерализованные растворы сульфаминовой кислоты, азотнокислой мочевины, соляной кислоты, полученной при взаимодействии параформа и хлорида аммония, позволяет снизить межфазное натяжение на границе нефть – кислотный раствор от 27 до 0,4-0,8 мН/м. Константа скорости реакции растворов кислот, содержащих ПАВ, с карбонатной породой ниже на 1-2 порядка по сравнению с начальными значениями.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Options for high-temperature well stimulation / S. Al-Harthy, O.A. Bustos, M.S. Still [и др.] // Oilfield review. – 2008. – №4. – P. 52-62.
2. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. – М.: Гос. изд. физико-матем. литературы, 1959. – С. 699.
3. Экспериментальное определение констант скорости реакции карбонатных пород с кислотными жидкостями для гидроразрыва пласта / Р.Р. Ибатуллин, В.Г. Салимов, А.В. Насыбуллин [и др.] // Нефтяное хозяйство. – 2013. – №2. – С. 66-69.
4. Fredd C.N., Fogler H.S. Optimum conditions for wormhole formation in carbonate porous media: influence of transport and reaction // SPE Journal. – 1999. – V.4. – №3. – P. 196-205.

Список публикаций по теме диссертации статьи в рецензируемых научных журналах

1. Солодовников А.О. Взаимодействие растворов кислотообразующих реагентов с минералами карбонатных коллекторов / А.О. Солодовников, О.В. Андреев, К.В. Киселев // Вестник Тюменского государственного университета. – 2011. – №5. – С. 149-156.

2. Солодовников А.О. Формирование червоточин кислотообразующими реагентами в модели карбонатного пласта / А.О. Солодовников, О.В. Андреев, К.В. Киселев // Известия вузов. Нефть и газ. – 2012. – №6. – С. 59-63.

3. Солодовников А.О. Влияние скорости закачки растворов кислотообразующих реагентов на структуру каналов фильтрации / А.О. Солодовников, О.В. Андреев, К.В. Киселев // Башкирский химический журнал. – 2013. – №1. – С.135-137.

4. Солодовников А.О. Влияние ПАВ на межфазное натяжение в системе нефть – кислотный раствор в пластовых условиях / А.О. Солодовников, К.В. Киселев, О.В. Андреев // Вестник Тюменского государственного университета. – 2013. – №5. – С. 148-155.

другие научные публикации

5. Солодовников А.О. Применение твердых реагентов-образователей соляной кислоты для обработки карбонатных коллекторов / А.О. Солодовников // Вопросы геологии, бурения и разработки нефтяных и газонефтяных месторождений Сургутского региона: Сб науч. тр. СургутНИПИнефть. – М.: ЗАО «Изд-во «Нефтяное хозяйство», 2012. – Вып. 12. – С. 138-145.

6. Солодовников А.О. Растворение карбонатных пород в растворах сухих кислот / А.О. Солодовников, О.В. Андреев // Химия твердого тела и функциональные материалы – 2012: Тез. докл. Всерос. конф. г. Екатеринбург 6-10 февраля 2012. – Екатеринбург, УрО РАН, 2012. – С. 169.

7. Солодовников А.О. Влияние ПАВ на межфазное натяжение на границе нефть – кислотный раствор // Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем (Крестовские чтения): Тез. докл. VII Всерос. школы-конф. молодых ученых г. Иваново 12-16 ноября 2012. – Иваново, ИХР РАН, 2012. – С. 109.

8. Солодовников А.О. Образование флюидопроводящих каналов при кислотном воздействии на карбонатные пласты / А.О. Солодовников, А.В. Елышев, О.В. Андреев // Менделеев-2013. Физическая химия.: Тез. докл. VII всерос. конф. молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам г. СПб. 1-5 апреля 2013. – СПб, Соло, 2013. – С. 232-234.

9. Солодовников А.О. Расчет числа Дамкелера для системы кислотный раствор – карбонатная порода / А.О. Солодовников, А.В. Елышев, О.В. Андреев // Проблемы геологии и освоения недр: Тез. докл. XVII Международ. научн. симпозиума г. Томск 1-5 апреля 2013. – Томск, 2013. – С. 788-789.

10. Солодовников А.О. Новые технологии кислотных обработок скважин карбонатных коллекторов / А.О. Солодовников, А.В. Елышев, О.В. Андреев // Молодежь и наука на севере: Тез. докл. II Всерос. (XVII) молодежной науч. конф. г. Сыктывкар, 22-26 апреля 2013. – Сыктывкар, 2013. – С. 61-62.

11. Солодовников А.О. Применение сульфаминовой кислоты при воздействии на призабойную зону пласта / А.О. Солодовников, А.В. Елышев, О.В. Андреев // Актуальные инженерные проблемы химических и нефтехимических производств: Тез. докл. Республиканской научно-практической конф. г. Нижнекамск 19 апреля 2013. – Нижнекамск, 2013. – С.69-71.

12. Солодовников А.О. Исследование совместимости кислотно-солевых растворов с поверхностно-активными веществами / А.О. Солодовников, А.В. Елышев, О.В. Андреев // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: Тез. докл. XXIII Российской молодежной науч. конф. г. Екатеринбург, 23-26 апреля 2013. – Екатеринбург, 2013. – С. 32-33.

13. Солодовников А.О. Повышение эффективности кислотных обработок призабойных зон скважин при высокой минерализации пластовых вод / А.О. Солодовников, О.В. Андреев // Новые технологии – нефтегазовому региону: Тез. докл. Всерос. научно-практической конф. г. Тюмень, 14-19 мая 2013. – Тюмень, 2013. – С. 39-41.

14. Солодовников А.О. Кинетика взаимодействия растворов кислот с карбонатной породой [Электронный ресурс] / А.О. Солодовников, О.В. Андреев // «Молодежь и наука»: Тез. докл. IX Всерос. научно-технич. конф. г. Красноярск, 15 апреля – 15 мая 2013. Систем. требования: Adobe acrobat reader. – URL: <http://conf.sfu-kras.ru/sites/mn2013/thesis/s041/s041-041.pdf> (Дата обращения: 25.09.2013).

15. Солодовников А.О. Способ создания сквозных каналов фильтрации в карбонатных породах для интенсификации добычи нефти / А.О. Солодовников, О.В. Андреев // Современные проблемы освоения недр: Тез. докл. Международ. заочной научно-практической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов г. Белгород 13-24 мая 2013. – Белгород, 2013. – С. 96-99.