

А. М. Насырова, Д. А. Куряшов, Н. Ю. Башкирцева,
А. Р. Идрисов

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ СОЛЯНОКИСЛОТНЫХ ОБРАБОТОК НЕФТЯНЫХ СКВАЖИН В КАРБОНАТНЫХ КОЛЛЕКТОРАХ

Ключевые слова: соляная кислота, поверхностно-активные вещества, межфазное натяжение, скорость реакции.

В работе разработаны кислотные составы на основе раствора 12-24%-ной ингибированной соляной кислоты и композиции ПАВ, обладающие низкими значениями межфазного натяжения на границе с углеводородами, сниженной скоростью реакции с карбонатной породой, не вызывающие вторичного осадкообразования, а также осадков и эмульсий при контакте с пластовыми флюидами. Применение разработанных составов, за счет вышеперечисленных свойств, позволит увеличить эффективность кислотных обработок.

Keywords: hydrochloric acid, surfactants, interfacial tension, response speed, micelles.

Acid compositions based on 12-24% inhibited acid and surfactant, that have low values of interfacial tension to hydrocarbons, low reaction speed with carbonate rock, do not cause secondary sedimentation and precipitation and emulsion upon contact with the formation fluids was developed. Due to these properties application of developed compositions allows to increase effectiveness of acid treatment.

Необходимость совершенствования методов интенсификации добычи нефти на нефтяных месторождениях Республики Татарстан приуроченных к карбонатным отложениям обусловлена несколькими причинами. Среди них, низкие темпы отбора нефти, высокая скорость обводнения добывающих скважин и невысокие значения коэффициента извлечения нефти. С учетом того, что доля залежей нефти в карбонатных коллекторах в структуре запасов месторождений Татарстана постоянно увеличивается в связи с выработкой запасов из терригенных коллекторов, вопрос увеличения коэффициента нефтеизвлечения и интенсификации добычи нефти из карбонатных коллекторов является одним из наиболее актуальных [1].

В случае, когда речь идет об интенсификации добычи нефти из карбонатных коллекторов технологии, как правило, базируются на солянокислотных составах, которые способны растворять карбонаты — известняки, доломиты, доломитизированные известняки, слагающие продуктивные горизонты нефтяных и газовых месторождений. Эффективность солянокислотных обработок в первую очередь зависит от глубины проникновения кислоты в пласт, полноты растворения в кислоте зерен коллектора, охвата пласта воздействием кислотного раствора и особенно от обводненности скважин [2-4]. При использовании растворов соляной кислоты, могут возникнуть проблемы, связанные с высокими значениями коррозии стали, межфазного натяжения на границе с углеводородами, вторичным осадкообразованием, повышенной скоростью реакции с водонасыщенной породой, а также с образованием осадков и эмульсий при контакте с пластовыми флюидами. Всё это приводит к снижению эффективности кислотных обработок [5].

Поэтому разработка эффективных добавок для растворов соляной кислоты, применяемых при обработке карбонатных коллекторов,

предотвращающих вышеуказанные проблемы, является практически важной задачей.

В качестве образцов для создания многофункциональных добавок, вводимых в ингибированные кислотные составы, в настоящей работе были рассмотрены образцы катионных, анионных и цвиттер-ионных ПАВ, а также их смеси.

Первоначальной задачей при разработке композиции ПАВ явилось исследование их поверхностно-активных свойств и определение закономерностей изменения скорости растворения карбонатной породы. Основное назначение ПАВ в кислотном растворе — снижение межфазного натяжения на границе раздела с углеводородами [6].

Результаты исследований межфазного натяжения водных растворов ПАВ представлены на рисунке 1. Из рисунка видно, что наиболее эффективными ПАВ являются КатаПАВ, БетаПАВ и Сульфенол, так как они обладают наименьшими значениями межфазного натяжения в интервале исследуемых концентраций (0,1-1,0 мас.% содержания основного вещества). Наименьшие значения межфазного натяжения наблюдаются при концентрации этих ПАВ в водных растворах более 0,5 мас.%. При выборе ПАВ также учитывалось то, что катионные и цвиттер-ионные ПАВ способны при взаимодействии с анионными ПАВ образовывать межмолекулярные комплексы, что может позволить получить синергетический эффект снижения межфазного натяжения. Действительно, из рис.1 видно, что смешенные растворы КатаПАВ и КарбоксиПАВ обладают меньшим межфазным натяжением по сравнению с индивидуальными растворами. Поэтому для дальнейших исследований был выбран состав КатаПАВ/КарбоксиПАВ (0,75/0,25).

Для солянокислотных составов, приготовленных на основе указанной композиции, были определены межфазное натяжение на границе с толуолом, показатели растворимости карбонатной породы и вторичное осадкообразование в кислотных составах.

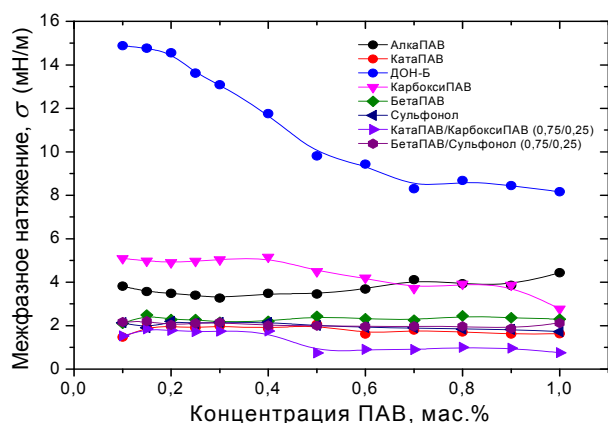


Рис. 1 - Межфазное натяжение водных растворов ПАВ на границе с толуолом

Из рис. 2 видно, что добавление композиции ПАВ позволяет снизить межфазное натяжение 15 мас.-%й соляной кислоты более чем в 20 раз.

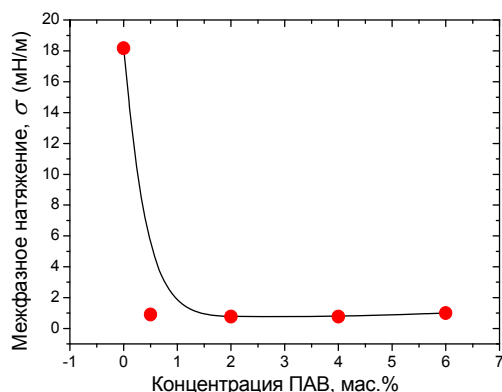


Рис. 2 - Зависимость межфазного натяжения 15 мас.-%й соляной кислоты от концентрации композиции ПАВ

Далее проводились исследования влияния добавки композиции ПАВ на скорость реакции кислотных растворов с карбонатной породой. В экспериментах использовалась 15 мас.-%ая ингибированная соляная кислота. Результаты исследования приведены на рис. 3.

Из приведенных кинетических зависимостей видно, что введение ПАВ в соляную кислоту приводит к снижению скорости растворения образца в начале кислотного воздействия (10 мин) и последующему увеличению скорости реакции через 30, 90 и 300 мин. Первоначально (в первые 10 минут) исследуемые ПАВ снижают скорость реакции соляной кислоты с карбонатной породой в следующей последовательности: 0,5%-ный раствор (2,1 раза), 2%-ный раствор (3,5 раза), 4%-ный раствор (3,8 раза), 6%-ный раствор (4 раза).

ПАВ снижают скорость реакции соляной кислоты с карбонатной породой в следующей последовательности: 0,5%-ный раствор (2,1 раза), 2%-ный раствор (3,5 раза), 4%-ный раствор (3,8 раза), 6%-ный раствор (4 раза).

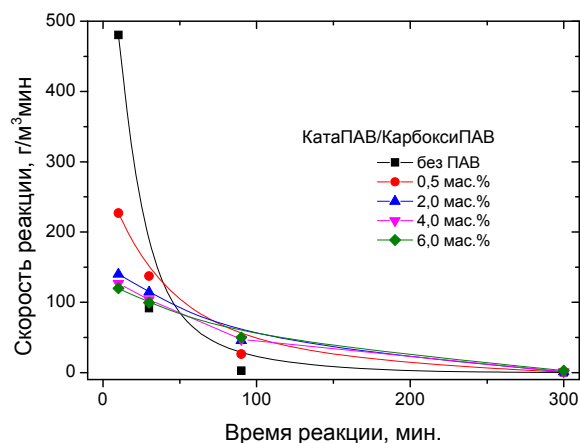


Рис. 3 - Кинетика растворимости карбонатной породы в кислотных растворах на основе ингибированной соляной кислоты и растворов ПАВ разной концентрации

В течение 90 мин, исследуемые ПАВ увеличивают скорость реакции соляной кислоты с карбонатной породой в следующей последовательности: 0,5%-ный раствор (12 раз), 2%-ный раствор (22 раза), 4%-ный раствор (23 раза), 6%-ный раствор (24 раза).

Другим требованием, предъявляемым к кислотным составам, является способность удерживать осадки гидрата окиси трехвалентного железа образующегося в ходе нейтрализации соляной кислоты. Результаты определения предельного содержания FeCl_3 при котором отсутствует осадкообразование представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Предельное содержание FeCl_3 в 12 мас.-% соляной кислоте, при котором отсутствует осадкообразование

Концентрация ПАВ, мас.-%	Предельное содержание FeCl_3 , при котором отсутствует осадкообразование, г/л
-	0,001
0,5	4,81
2,0	5,77
4,0	10,12
6,0	11,87

Из приведенных результатов видно, что наибольшее количество осадков гидроокиси железа удерживают кислотные композиции, содержащие 6,0 мас.-%.

На основе проведенных исследований по межфазному натяжению, замедлению скорости реакции лучшими можно признать кислотные составы содержащие композицию ПАВ КатаПАВ/КарбоксиПАВ (0,75/0,25) при концентрации 6,0 мас.-%.

Таким образом, в работе было установлено, что композиции, включающие катионноактивные и анионоактивные ПАВ обладают синергетическим эффектом в отношении снижения межфазного

натяжения на границе с углеводородами и скорости реакции с карбонатной породой за счет образования межмолекулярного комплекса. Были разработаны кислотные составы на основе раствора 12-24%-ной ингибированной соляной кислоты и полученной композиции ПАВ, обладающие низким значением межфазного натяжения на границе с углеводородами, сниженной скоростью реакции с карбонатной породой, не вызывающие вторичного осадкообразования, а также осадков и эмульсий при контакте с пластовыми флюидами и позволяющие, за счет вышеперечисленных свойств, увеличить эффективность кислотных обработок карбонатных коллекторов.

Литература

1. *Хисамов, Р.С.* Концепция развития и рационального применения солянокислотных обработок скважин / Р.С. Хисамов, Г.А. Орлов, М.Х.

Мусабинов // Нефтяное хозяйство. – 2003. - № 4. – С. 43-45.

2. *Курышов Д.А. и др.* Интенсификация добычи нефти из неоднородных карбонатных коллекторов. Вестник Казанского технологического университета. 2011. № 10. С. 155.

3. *Козин В.Г., Башкирцева Н.Ю., Габидуллин Р.И.* Применение гидрофобизаторов в технологиях интенсификации добычи нефти на различных стадиях разработки месторождения. Вестник Казанского технологического университета. 2003. № 2. С. 289-294.

4. *Сучков Б.М.* Добыча нефти из карбонатных коллекторов. – Москва – Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2005. – 688 с.

5. *Сладовская О.Ю., Башкирцева Н.Ю., Курышов Д.А., Лахова А.И., Мингазов Р.Р., Исмаилов И.Ф., Вагапов Б.Р.* Применение коллоидных систем для увеличения нефтеотдачи пластов. Вестник Казанского технологического университета. 2010. № 10. С. 585-591.

6. *Ибрагимов Г.З. и др.* Применение химических реагентов для интенсификации добычи нефти: справочник. М: Недра, 1991 - С. 384.

© **А. М. Насырова** – студ. КНИТУ; **Д. А. Курышов** – канд. хим. наук, асс. каф. химической технологии переработки нефти и газа КНИТУ, vavilon9@gmail.com; **Н. Ю. Башкирцева** – д-р техн. наук, проф., зав. каф. химической технологии переработки нефти и газа КНИТУ, Bashkircevan@bk.ru; **А. Р. Идрисов** – сотр. ИОФХ КазНЦ РАН, idrisovairat@gmail.com.