

И. Ф. Садыков, А. А. Марсов, А. А. Мокеев

УНИВЕРСАЛЬНЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ РЕАГЕНТ ДЛЯ КИСЛОТНОЙ ОБРАБОТКИ ПРИЗАБОЙНОЙ ЗОНЫ НЕФТЯНЫХ ПЛАСТОВ ИЗ КАРБОНАТНЫХ И ТЕРРИГЕННЫХ ПОРОД

Ключевые слова: химически реагент, кислоты, горение, нефтяной пласт.

Разработана универсальная рецептура сгораемого химического реагента для обработки терригенных и карбонатных пластов. Установлены закономерности выхода активных кислот в зависимости от содержания компонентов. Получено оптимальное соотношение компонентов для универсального состава.

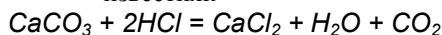
Keywords: Chemically a reagent, acids, burning, an oil layer.

The universal compounding of a combustible chemical reagent is developed for processing terrigenous and carbonate layers. Laws of an exit of active acids depending on the maintenance of components are established. The optimum parity of components for universal structure is received.

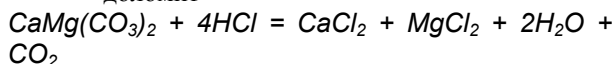
Одним из эффективных способов повышения производительности нефтяных скважин является кислотная обработка призабойной зоны пласта. При этом в качестве химических реагентов используется соляная кислота для обработки пластов, сложенных из карбонатных пород, и, так называемая, глинокислота для обработки пластов из терригенных пород.

Соляно-кислотная обработка основана на способности соляной кислоты химически разлагать карбонатные породы – известняки, доломиты, доломитизированные известняки [1,2]. Химические реакции, происходящие при этом выражаются уравнениями:

известняк

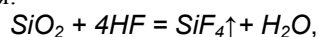


доломит

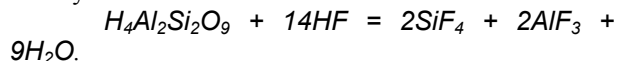


Продукты реакции соляной кислоты с карбонатами, вследствие их высокой растворимости не выпадают в осадок. Под действием соляной кислоты образуются кавернообразные каналы и расширяются естественные трещины продуктивного пласта. Обработку пласта производят 8 – 20%-ным раствором соляной кислоты, в котором на 100 весовых частей воды приходится от 8 до 20 весовых частей соляной кислоты. Для химического воздействия на терригенные породы на практике применяют смесь плавиковой (фтористоводородной) кислоты HF с соляной кислотой HCl . Такую кислотную смесь называют глинокислотой или грязевой кислотой. При этом плавиковая кислота обладает исключительно высокой способностью взаимодействовать

с песками, песчаниками, глиной и глинистым цементом, основу которых составляет диоксид кремния:

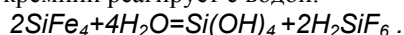


а в случае алюмосиликатов:



Первая реакция не представляет интереса при обработке призабойной зоны (ОПЗ), т.к. протекает очень медленно. Вторая реакция с алюмосиликатами является наиболее важной для ОПЗ и протекает доста-

точно быстро, хотя и значительно медленнее, чем реакция HCl с карбонатами. Образовавшийся фтористый кремний реагирует с водой:



По мере снижения кислотности раствора $\text{Si}(\text{OH})_4$ может превратиться из золя в студнеобразный гель, прочно закупоривающий часть порового пространства пласта. Для предупреждения образования в поровом пространстве пласта геля кремневой кислоты, а так же для обеспечения более полного завершения реакции разложения силикатов, плавиковая кислота применяется для обработки только в смеси с соляной кислотой.

При взаимодействия глинокислоты с песчанником или песчаноглинистой породой растворяются глинистые фракции и, частично, кварцевый песок. Кроме того, при воздействии глинокислоты глины утрачивает пластичность и способность к разбуханию, а взвесь их в воде теряет свойства коллоидного раствора.

В практике обработки скважин используется массовое отношение в глинокислоте соляной и плавиковой кислот, составляющие около 2:1, чтобы содержание (в %) HF было от 3 до 5 и содержание HCl от 8 до 10.

Известно, однако, что в призабойной зоне пласта, сложенного как из терригенной, так и карбонатной породы, содержится достаточное количество загрязняющих терригенного типа силикатных отложений, которые создаются практически во всех скважинах как в процессе бурения с глинистым раствором, так и при последующем цементировании скважин цементным раствором, растворение которых протекает эффективно в присутствии плавиковой кислоты в смеси с соляной кислотой.

В этой связи возникает целесообразность создания химического реагента с единой универсальной рецептурой, способного к эффективному химическому взаимодействию на призабойную зону пласта, сложенного как из карбонатных, так терригенных пород. Для этого, очевидно, в существующей рецептуре глинокислоты, достаточно содержание соляной кислоты увеличить в 2 раза с тем, чтобы химический реагент можно было эффективно использовать не только для воздействия на терригенный, но и на карбонатные породы. В настоящее время, кроме существующей технологии, при кото-

рой закачка кислоты в пласт осуществляется через насосно-компрессорные трубы с устья скважины, используют новые, высокопроизводительные и рентабельные экспресс-технологии с применением устройств с термоисточником, твердое топливо в котором состоит из кислотообразующих компонентов, способных генерировать при сгорании топлива непосредственно в интервале обработки высокотемпературную и высокоактивную кислоту [3,4,5]. При этом для химического воздействия на карбонатную породу используется рецептура топлива термоисточника с генерацией соляной кислоты [3], состоящая (% масс): из нитрата аммония марки Б 32-33, гексахлорэтана 58-57, поливинилхлоридной смолы хлорированной марки ПСХ-ЛС 10. В этой композиции компонент смолы ПСХ-ЛС введена в основном как добавка повышающая прочностные характеристики топлива, хотя она содержит меньшее количество хлора (64%) по сравнению с гексахлорэтаном (90%). Для обработки терригенных пород рецептура с генерацией глиноуксусной кислоты [4,5,6,7] составляет (% мас.): нитрат аммония 50, гексахлорэтан 25, фторопласт-4 25. С учётом этих рецептов в качестве единого универсального состава исследовали композиции топлива термоисточника на основе нитрата аммония марки Б (NH_4NO_3), гексахлорэтана (C_2Cl_6) и фторопласта-4 ($[\text{C}_2\text{F}_4]_n$).

Соотношение кислотообразующих компонентов принималось таким образом, чтобы образующихся соляной и плавиковой кислот было достаточно для обработки как карбонатных, так и терригенных пород. С учётом этого исследовали 3 варианта рецептов состава с содержанием нитрата аммония 33, 35 и 37% (табл. 1), в пределах которых с одной стороны происходит достаточно устойчивое сгорание состава, а с другой – возможность выделения наибольшего количества хлоро- и фтороводородных продуктов горения.

Таблица 1 - Варианты рецептуры состава

№ варианта рецептуры состава	NH_4NO_3	C_2Cl_6	C_2F_4
1	33	51	16
2	35	50	15
3	37	49	14

Для выбора оптимальной рецептуры состава расчётным путём по программе «Thermo» (НИИПХ, г. Сергиев Посад) определяется состав их продуктов горения при Р от 0,1 до 50 МПа и коэффициенте избытка кислорода $\alpha=0$ (табл. 2).

Результаты расчетов показали, что наибольший выход хлоро- и фтороводородных продуктов горения достигается при сгорании состава №2 с соотношением компонентов 35/50/15. Следует отметить, что в результате сгорания состава помимо HCl и HF образуется некоторое количество хлора в виде Cl_2 и атомарного Cl . Очевидно, что это является следствием недостатка водорода в композиции для полного превращения хлора в HCl , т.е. реакция горения протекает в условиях незначительного недо-

статка водорода. Однако, поскольку выделяющиеся продукты горения находятся в среде скважинной жидкости с различным содержанием воды с образованием газовых пузырей, на границе жидкость-высокотемпературный газ будет происходить взаимодействие активного хлора с парами воды по механизму замещения.

Таблица 2 - Расчетные значения продуктов сгорания для рецептов состава термоисточника

Продукты сгорания состава, моль/кг							
Р, МПа	Состав №1						
	HF	HCl	Cl	Cl_2	N_2	CO	CO_2
0,1	6,40	10,09	1,11	0,86	4,12	2,65	4,86
1	6,39	10,10	0,55	1,14	4,12	2,65	4,86
10	6,29	10,13	0,22	1,28	4,12	2,62	4,86
20	6,20	10,17	0,16	1,29	4,12	2,60	4,86
30	6,11	10,20	0,14	1,28	4,12	2,58	4,86
50	5,96	10,25	0,11	1,26	4,12	2,55	4,86
Р, МПа	Состав №2						
	HF	HCl	Cl	Cl_2	N_2	CO	CO_2
0,1	6,00	11,41	1,04	0,11	4,37	1,37	5,85
1	6,00	11,45	0,64	0,29	4,37	1,35	5,87
10	5,95	11,46	0,29	0,46	4,37	1,35	5,88
20	5,89	11,46	0,22	0,49	4,37	1,34	5,88
30	5,84	11,46	0,19	0,51	4,37	1,34	5,88
50	5,75	11,47	0,15	0,52	4,37	1,34	5,88
Р, МПа	Состав №3						
	HF	HCl	Cl	Cl_2	N_2	CO	CO_2
0,1	5,60	11,55	0,81	0,30	4,62	0,69	6,25
1	5,59	11,80	0,48	0,07	4,62	0,59	6,38
10	5,56	11,95	0,23	0,12	4,62	0,48	6,46
20	5,51	11,97	0,18	0,13	4,62	0,47	6,47
30	5,47	11,98	0,15	0,14	4,62	0,46	6,48
50	5,39	12,00	0,12	0,15	4,62	0,45	6,48

В результате образуется дополнительное количество молекул HCl за счет взаимодействия хлора и Cl_2 со скважинной жидкостью. Для расчета минимального количества воды в скважинной жидкости, необходимого для превращения хлора в HCl использовалась программа «Thermo», при этом учитывалось количество воды 5,10 и 15 % к массе топлива термоисточника. Результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Расчетные значения галогеносодержащих продуктов сгорания термоисточника при взаимодействии с водой при давлении 0,1 МПа

H_2O , %	HF, моль/кг	HCl, моль/кг	Cl, моль/кг	Cl_2 , моль/кг
0	6	11,41	1,04	0,11
5	6	12,53	0,13	0,0028
10	6	12,54	0,014	0,00024
15	5,95	12,56	0,00092	0,000016

Из результатов расчета установлено, что уже при наличии воды в скважинной жидкости в количестве 5 % по отношению к массе (10кг) термоисточника, содержание хлора при давлении 0,1 МПа снижается на порядок и количество остающе-

гося хлора по отношению к HCl составляет около 1%.

Поскольку 5%-ое количество воды, добавленное к массе топлива термоисточника при давлении 0,1 МПа, оказалось достаточным, проведено дальнейшее изучение содержания хлора с 5% воды в топливе при повышенном давлении до 50 МПа.

Результаты выполненных расчетов представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Расчетные значения галогеносодержащих продуктов сгорания термоисточника с 5%-м добавлением воды при различных давлениях

P, МПа	HF, моль/кг	HCl, моль/кг	Cl, моль/кг	Cl ₂ , моль/кг
0,1	6,00	12,53	0,1300	0,0028
1,0	5,99	12,62	0,0480	0,0035
10,0	5,96	12,65	0,0170	0,0038
20,0	5,88	12,66	0,0120	0,0038
30,0	5,85	12,66	0,0096	0,0038
50,0	5,74	12,66	0,0075	0,0038

С увеличением давления количество хлора падает в продуктах сгорания еще на порядок, что объясняется значительным возрастанием химической активности хлора по отношению к воде с увеличением давления (принцип Ле-Шателье).

Общее количество соляной и плавиковой кислот достигает максимума при давлении 10 МПа и составляет 18,61 моль/кг, из него 12,65 моль/кг – HCl и 5,96 моль/кг – HF , или в массовом отношении 58,2 %, из которых 46,2 % приходится на HCl и 12,0 % на HF . Соотношение $HCl : HF$, таким образом, составляет 3,9 %. В штатном составе рецептуры глиноукислоты соотношение HCl к HF достигает около 2:1 или в процентном соотношении 24:12.

Поскольку всего соляной кислоты в универсальной рецептуре состава 46,2 %, остальные 22,2 % будут способствовать обработке и карбонатной породы.

Таким образом, расчетно-теоретическим методом обоснована возможность создания универсального химического реагента как для существующей кислотной обработки, так и по экспресс-технологии с использованием термоисточника, продукты горения топлива которого включают до 58 % высокотемпературных и высокоактивных паров соляной и плавиковой кислот, при этом соотношение этих кислот, составляющее 4:1, является достаточным для обработки как терригенных так и карбонатных пород призабойной зоны пласта.

Литература

1. Сулейманов А. Б. и др. «Техника и технология капитального ремонта скважин». – М.: Недра, 1987, с. 288 – 297.
2. Муравьев В. М. «Спутник нефтяника». Справочная книга». – М.: Недра, 1977, с. 247 – 254.
3. «Способ обработки призабойной скважины». Садыков И. Ф., Марсов А. А. и др. //Патент РФ № 2386026, - 2010
4. Садыков И. Ф. и др. «Экспресс – технологии обработки призабойной зоны терригенного пласта с использованием термоисточника, генерирующего в забой глиноукислоту». – Материал научно – технической конференции «Современные проблемы технической химии», - Казань, КГТУ, 2004
5. «Способ обработки призабойной зоны скважин и устройство для его осуществления». – Патент РФ № 2173775, 2001.
6. А.А. Мокеев, С.В. Чипига, И.Ф. Садыков, А.А. Марсов, Устройство для комплексной перфорации и кислотной обработки призабойной зоны скважины. - «Вестник Казанского технологического университета». - 2012.- №6.- с. 174-178.
7. А.А. Мокеев, С.В. Чипига, И.Ф. Садыков, А.А. Марсов, Разработка состава топлива газогенератора для обработки нефтяных скважин.-«Вестник Казанского технологического университета». - 2012.-№7.- с. 168-171.