

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 $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + 4\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$. 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: $\text{SiO}_2 + 4\text{HF} = \text{SiF}_4 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$, а в случае алюмосиликатов: $\text{H}_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9 + 14\text{HF} = 2\text{SiF}_4 + 2\text{AlF}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$. 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 достаточно быстро, хотя и значительно медленнее, чем реакция HCl с карбонатами. Образовавшийся фтористый кремний реагирует с водой: $2\text{SiF}_4 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Si}(\text{OH})_4 + 2\text{H}_2\text{SiF}_6$. По мере снижения кислотности раствора $\text{Si}(\text{OH})_4$ может превратиться из золя в студнеобразный гель, прочно закупоривавший 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 взаимодействии глинокислоты с песчаником или песчаноглинистой породой растворяются глинистые фракции и, частично, кварцевый песок. Кроме того, при воздействии глинокислоты глины утрачивают 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 глиноукислоты, 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 которой 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 смола 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 глиноукислоты [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 Cl₂ 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 недостатка 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 рецептур состава термоисточника

Состав	HF	HCl	Cl	Cl ₂	N ₂	CO	CO ₂
Состав №1	0,1	6,40	10,09	1,11	0,86	4,12	2,65
Состав №2	0,1	6,00	11,41	1,04	0,11	4,37	1,37
Состав №3	0,1	5,60	11,55	0,81	0,30	4,62	0,69

В результате образуется дополнительное количество молекул HCl за счет взаимодействия хлора и Cl₂ 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

Вода	H ₂ O	% HF	моль/кг HCl	моль/кг Cl	моль/кг Cl ₂
0	6	11,41	1,04	0,11	5
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 остающегося 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 50МПа. Результаты выполненных расчетов представлены в таблице 4. Таблица 4 – Расчетные значения галогеносодержащих продуктов сгорания термоисточника с 5%-м добавлением воды при различных давлениях Р, МПа

моль/кг HCl, моль/кг Cl, моль/кг Cl₂, моль/кг O₂ 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 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.