

Новые кислотные составы для селективной обработки карбонатных порово-трещиноватых коллекторов



А.И. Шипилов, к.х.н., Е.В. Крутихин, к.х.н., Н.В. Кудреватых,
А.И. Миков, к.т.н. (ЗАО «Полиэкс»)

New acid compositions for selective treatment of carbonate reservoir

A.I. Shipilov, E.V. Krutihin, N.V. Kudrevatich, A.I. Mikov (Polyex JSC)

The article is devoted to perspective direction of carbonate reservoir acid treatment by non-polymeric self-diverting acid compositions. Non-polymeric self-diverting acid compositions on the basis of the viscoelastic surfactants and the specially designed acid composition are offered. These acid compositions provide a uniform stimulation of all areas of the reservoir, the creation of high-conducting dominant wormhole maximum length and do not cause colmatation of bottom-hole formation zone.

Ключевые слова: кислотный состав с авторегулируемой скоростью реакции, поверхностно-активное вещество, высокопроводящие каналы, карбонатный коллектор.

Адреса для связи: ais@polyex.perm.ru, shipilov@perm.ru

Высокая эффективность кислотной обработки карбонатного коллектора добывающей скважины обеспечивается при максимальном охвате кислотным воздействием нефтенасыщенной части коллектора. Для поровых и порово-трещиноватых коллекторов, как правило, это достигается образованием высокопроводящих каналов максимальной протяженности в нефтенасыщенной части пласта [1-3]. Реакция соляной кислоты с известняком происходит в диффузионной области, с доломитом – лимитируется поверхностной химической кинетикой, однако при повышении температуры процесс также переходит в диффузионную область [3]. Существует несколько вариантов расчета длины высокопроводящего канала. Так, согласно работе [4] глубина проникновения кислоты в коллектор с учетом диффузионной кинетики реакции определяется по формуле

$$L=(V \cdot \omega / S \cdot \beta) \cdot \ln (2,5 C_0), \quad (1)$$

где V – объем раствора на элементарном по длине участке канала; ω – средняя скорость движения раствора соляной кислоты в канале; S – площадь поверхности канала на этом участке; β – коэффициент массопередачи; C_0 – начальная концентрация кислоты.

Коэффициент массопередачи находится из выражения [5]

$$\beta=0,33 \cdot (D^{2/3} / \nu^{1/6}) \cdot (\omega / x)^{1/2}, \quad (2)$$

где D – коэффициент молекулярной диффузии для раствора HCl; ν – кинематическая вязкость раствора.

Таким образом, образование высокопроводящего канала максимальной протяженности зависит от начальной концентрации, скорости закачки кислоты и скорости ее реакции с карбонатной породой. Диапазон изменения двух первых параметров ограни-

чен, скорость реакции за счет изменения начальной концентрации кислоты и скорости ее подачи в пласт можно изменить не более чем в 2 – 5 раз. Скорость реакции кислоты с карбонатной породой регулируется несколькими способами: изменением активности катиона гидроксония за счет применения различных соразтворителей (например, спиртов) или, что значительно эффективнее, за счет изменения коэффициента массопередачи.

Применяемое в настоящее время регулирование скорости реакции за счет увеличения вязкости кислотного состава за счет использования полимеров недостаточно эффективно и имеет серьезные недостатки. Повышение вязкости исходного кислотного состава, с одной стороны, приводит к уменьшению коэффициента массопередачи, что положительно влияет на образование высокопроводящего канала, с другой стороны, снижается скорость закачки, вследствие повышения гидравлического сопротивления. Еще одним недостатком является кольматация призабойной зоны пласта (ПЗП) остающимся после кислотной обработки полимером. Таким образом, поиск новых способов регулирования скорости реакции кислоты с карбонатным коллектором имеет важное значение для повышения эффективности кислотной обработки.

В последнее время ряд зарубежных и российских компаний предлагает реагенты на основе ПАВ, изменяющие вязкость кислотного состава в зависимости от степени снижения концентрации кислоты во время ее взаимодействия с карбонатным коллектором или увеличивающие вязкость при контакте с пластовой водой в водонасыщенной части коллектора [6, 7]. Изменение вязкости кислоты либо водно-минерального раствора связывают с преобразованием сферических мицелл ПАВ в палочкообразные по мере снижения концентрации кислоты и повышения минерализации раствора. Локальное повышение вязкости резко снижа-

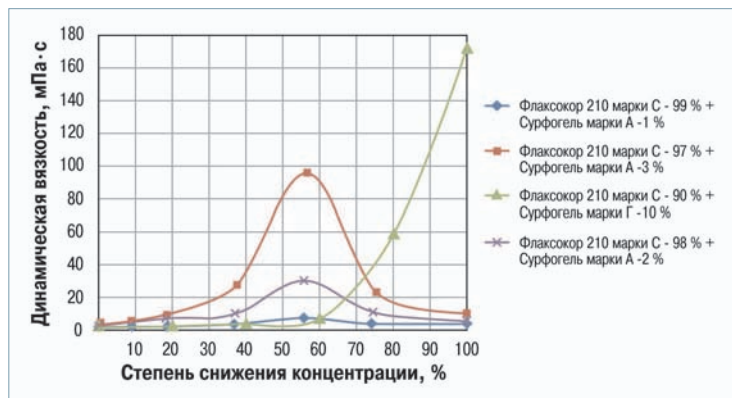


Рис. 1. Зависимость динамической вязкости кислотных составов от степени снижения концентрации HCl

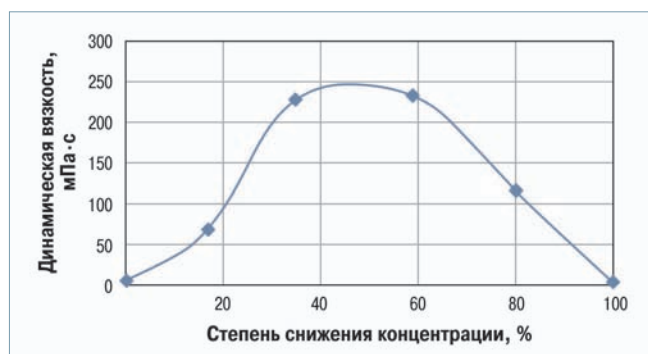


Рис. 2. Зависимость динамической вязкости кислотного состава «Флаксокор» с начальной концентрацией 11 % и содержанием «Сурфогеля» марки А 6 % от степени снижения концентрации HCl

ет скорость реакции, что ведет к перенаправлению последующих порции кислоты на необработанные участки коллектора, таким образом стимулируя образование высокопроводящих каналов.

Предлагаемый ЗАО «Полиэкс» реагент «Сурфогель» на основе ПАВ обладают аналогичными свойствами. «Сурфогель» выпускается двух марок: марки А на основе неионогенного ПАВ и марки Г на основе катионного ПАВ. При введении в кислотный раствор до 4 % «Сурфогеля» марки А вязкость раствора не превышает 6 мПа·с и сравнима с вязкостью исходной кислоты.

Как показали исследования, специально подобранные ингибитор коррозии и стабилизатор железа, входящие в состав кислотного состава «Флаксокор», не ухудшают его реологические характеристики при введении в кислотный состав ПАВ «Сурфогель». На рис. 1 приведены зависимости вязкости кислотного состава «Флаксокор» от степени снижения концентрации кислоты для двух марок ПАВ «Сурфогель». Концентрация соляной кислоты в композиции «Флаксокор» составляла 20 %. В зависимости от марки «Сурфогеля» (природы ПАВ) вязкость при снижении концентрации кислоты изменится по-разному. При использовании марки Г она постепенно возрастает, достигая максимума при 100%-ном снижении концентрации кислоты. «Сурфогель» марки А обеспечивает максимальные значения при снижении концентрации HCl в составе «Флаксокора» на 50–60 %. Последующее уменьшение концентрации кислоты при использовании ПАВ «Сурфогель» марки А снижает вязкость, которая практически принимает исходное значение при степени уменьшения концентрации, близкой к 100%.

Снижение вязкости после уменьшения концентрации кислоты облегчает освоение скважины после кислотной обработки. При использовании меньших начальных концентраций соляной кислоты в кислотном составе «Флаксокор» вид реологических кривых сохраняется, однако вязкость в этом случае увеличивается более существенно (рис. 2). Оба ПАВ (А и Г) хорошо растворяются в нефти, не увеличивая ее вязкость, поэтому не препятствуют продвижению нефти в ПЗП после кислотной обработки.

Степень замедления реакции соляной кислоты с карбонатом кальция при использовании разработанных кислотных композиций и реагентов экспериментально определялась по двум вариантам. Измерения интегральной скорости реакции проведены с использованием методики, основанной на определении уменьшения массы кусочка мрамора (кубик с ребром длиной около 1 см) при его растворении в кислотном растворе при температуре 25 °С. Скорость растворения вычисляли на начальном этапе реакции по формуле

$$V = \Delta m / (t \cdot s), \tag{3}$$

где Δm – потеря массы; t – время; s – площадь поверхности.

Полученные результаты приведены в табл. 1, из которой видно, что введение ПАВ «Сурфогель» в кислотный состав «Флаксокор» существенно уменьшает интегральную скорость реакции соляной кислоты с мрамором.

Таблица 1

Кислотный состав (концентрация соляной кислоты, %)	Марка ПАВ (концентрация, %)	Скорость растворения, г/м ² ч
Синтетическая, неингибированная соляная кислота (10)	-	13174
«Флаксокор 210» марки С (10)	-	3078
	«Сурфогель» марки Г (5)	1785
	«Сурфогель» марки Г (10)	1414
	«Сурфогель» марки А (3)	1536

По другому варианту исследование проводили с использованием дезинтегрированного карбонатного ядра по методике, основанной на анализе кинетических кривых выделения углекислого газа. Рассчитывалась дифференциальная скорость реакции. В реактор помещали навеску десятикратного избытка дезинтегрированного образца горной породы (известняка) по отношению к соляной кислоте, затем добавляли кислотный состав «Флаксокор» с 20%-ной концентрацией соляной кислоты. На рис. 3 показано изменение скорости реакции водо- и нефтенасыщенной карбонатной горной породы с кислотным составом при температуре 25 °С. Результаты экспериментов подтвердили замедляющую способность этих составов, особенно реагента «Сурфогель» марки А. Например, в случае образца карбонатной горной породы, насыщенный нефтью, скорость реакции в присутствии «Сурфогеля» марки А в количестве 9 % уменьшается в 7,6 раз по сравнению с кислотным составом без ПАВ. Увеличение содержания «Сурфогеля» марки А в кислотном составе «Флаксокор» уменьшает скорость реакции как с водонасыщенной, так и с нефтенасыщенной карбонатными породами. Скорость реакции кислотных составов, содержащих ПАВ «Сурфогель» марки Г, достигает максимума раньше, чем кислотных составов с ПАВ «Сур-

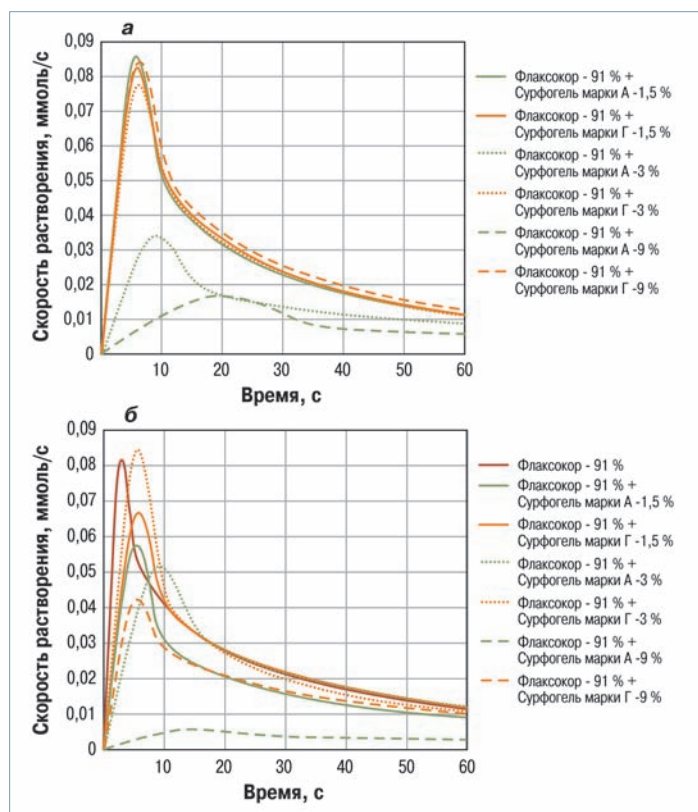


Рис. 3. Изменение скорости растворения кислотными составами водонасыщенной (а) и нефтенасыщенной (б) горной породы

фогель» марки А. Это хорошо согласуется с реологическими данными, поскольку увеличение вязкости кислотных составов по мере снижения концентрации кислоты происходит раньше при использовании «Сурфогеля» марки А (см. рис. 1). Важно отметить, что при концентрации ПАВ «Сурфогель» марки А, равной 3 %, скорость реакции кислотного состава с породой меньше в водонасыщенной и больше в нефтенасыщенных горных породах, что может обеспечить хорошую селективность кислотной обработки, т.е. лучшую выработку нефтенасыщенной части коллектора.

Эффективность использования предлагаемых реагентов проверялась физическим моделированием воздействия на керны кислотной композицией «Флаксокор» и ПАВ «Сурфогель». В этих экспериментах в качестве компонента, регулирующего скорость реакции, использовался только «Сурфогель» марки А, как наиболее перспективный, что следует из результатов кинетических опытов с поровыми и порово-трещиноватыми коллекторами. Линейные и фильтрационно-емкостные свойства образцов, использованных в качестве моделей пористых сред, представлены в табл. 2. Моделью жидкости служила пластовая вода минерализацией 200 г/л, плот-

Таблица 2

Номер опыта	Шифр образца	Длина, см	Диаметр, см	Пористость, %
1	1Б	3,12	2,83	13,60
2	2Б	3,15	2,84	16,20
3	3Б	3,78	2,84	14,19
4	4Б	3,52	2,82	17,21
5	5Б	4,13	2,83	16,48
6	6Б	3,91	2,92	17,05

ностью 1,126 г/см³ и вязкостью 1,476 мПа·с при температуре 25 °С. Для проведения фильтрационных опытов на образцах керна были приготовлены кислотные составы, представленные ниже.

Опыт 1: 18,2%-ная ингибированная HCl.

Опыт 2: нефтекислотная эмульсия (НКЭ), состоящая из 18,2 % ингибированной HCl, 72 % состава, включающего 25 % HCl, 0,2 % ИКУ-118, 4 % CaCl₂, 20 % дизельного топлива, 4 % РХП-60 А.

Опыт 3: «Флаксокор» – 91 % (18,2 % HCl).

Опыт 4: «Флаксокор» – 91 % (18,2 % HCl), «Сурфогель» марки А – 3 %.

Опыт 5: «Флаксокор» – 91 % (18,2 % HCl), «Сурфогель» марки А – 9 %.

Опыт 6: «Флаксокор» – 60 % (12 % HCl), «Сурфогель» марки А – 3 %.

Кислотные составы в первых двух опытах являлись базой для сравнения эффективности кислотной обработки. Для физического моделирования процесса кислотного растворения карбонатной породы проводилась фильтрация кислотного состава через водонасыщенные керны. Исследования выполнялись для определения следующих фильтрационных параметров:

- проницаемости модели для воды до и после воздействия кислотным составом;
- объема закачки кислотного состава до прорыва (момент прорыва определяли по более резкому снижению перепада давления);
- максимального градиента давления при закачке кислотного состава dp_{max} ;
- фактора максимального сопротивления $R_{max} = dp_{max} / dp_1$ (dp_1 – градиент давления до закачки агента);
- зависимости градиента давления от объема закачки;
- кратности увеличения проницаемости относительно количества прокачанного кислотного состава, выраженного в поровых объемах.

На первом этапе через подготовленную к опыту пористую среду со 100%-ным насыщением водой фильтровали модель пластовой воды до стабилизации перепада давления и определяли проницаемость среды для воды. Далее в керн закачивали кислотный состав с последующей стабилизацией перепада, определяли объем прокачанной жидкости до прорыва и максимальный градиент давления при закачке кислоты. Затем вновь фильтровали пластовую воду и определяли проницаемость пористой среды для воды после кислотной обработки. Все эксперименты проводились в одинаковых термобарических условиях, фильтрация агентов на всех стадиях осуществлялась с постоянным расходом 1 см³/мин. Полученные результаты приведены в табл. 3.

При обработке керна кислотным составом траектория его продвижения значительно зависит от структуры порового и порово-трещиноватого пространства керна и может сильно искривляться. Поэтому однозначно связать относительную эффективность кислотной композиции только с количеством поровых объемов, необходимых для ее прорыва через образец керна, или с кратностью увеличения проницаемости, по единичным фильтрационным опытам можно при визуальном рентгеновском контроле образования высокопроводящих каналов. Это должно стать предметом дополнительных исследований. Однако, как считают

Таблица 3

Номер опыта	Шифр образца	Проницаемость для воздуха, 10^{-3} мкм ²		Проницаемость для воды до воздействия, 10^{-3} мкм ²	dp_{\max} при закачке кислотного состава, МПа/м	R_{\max}	Объем закачки кислотного состава до прорыва, поровый объем	Кратность увеличения k_2/k_1 к общему количеству прокачанной кислоты, поровый объем
		до воздействия k_1	после воздействия k_2					
1	1Б	18,6	> 5000	14,84	4,47	1,79	0,4	165
2	2Б	18,5	2500	14,79	5,67	2,28	0,46	83
3	3Б	26,0	> 5000	18,91	4,32	2,22	0,24	186
4	4Б	23,1	> 5000	17,69	4,99	2,36	0,43	126
5	5Б	31,5	> 5000	20,08	6,96	3,76	0,38	314
6	6Б	13,0	> 5000	9,76	9,32	2,44	0,19	380

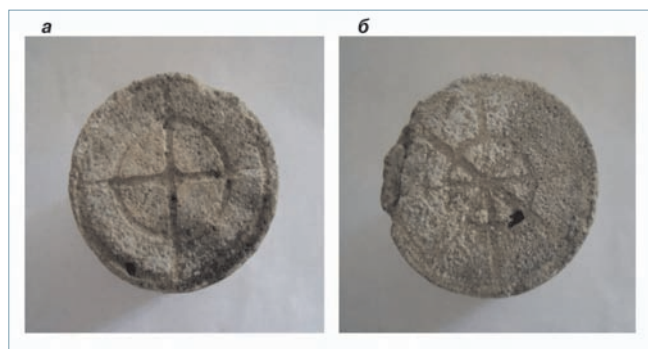


Рис. 4. Входной (а) и выходной (б) торцы керна 6Б после воздействия составом КС-6

авторы, некоторые выводы можно сделать исходя из результатов шести экспериментов, представленных в табл. 3.

В опыте 2 с использованием нефтекислотной эмульсии перепад давления при закачке состава и последующей фильтрации воды был выше, чем при фильтрации соляной кислоты (опыт 1), что может объясняться большей вязкостью эмульсии. Последняя замедляет процесс растворения породы, что в сочетании с большим перепадом давления может дать положительный эффект при обработке скважины. Однако в принятых условиях нефтекислотная эмульсия показала невысокие результаты по сравнению с ингибированной соляной кислотой. Кратность увеличения проницаемости, обеспеченная одним поровым объемом НКЭ, составила 83, а объем ее закачки до прорыва – 0,46 поровых объемов. Результаты опытов 3–6 показывают, что введение ПАВ увеличивает максимальное давление при закачке. При этом фактор максимального сопротивления R_{\max} остается таким же, как при использовании нефтекислотной эмульсии, существенно увеличиваясь только при применении «Сурфогеля» концентрацией 9 %. Отчетливо прослеживаются тенденции уменьшения количества кислоты, выраженного в поровых объемах, необходимого для прорыва кислотного состава через образец керна (от 0,4 для HCl в опыте 1 до 0,19 – в опыте 6) и существенное увеличение проницаемости после прокачки кислотного состава (см. табл. 3, опыты 4 – 6). От-

меченное, несомненно, свидетельствует об эффективности кислотной композиции «Флаксокор» с ПАВ «Сурфогель» марки А, применяемой для создания высокопроводящих каналов при проведении кислотной обработки скважин в карбонатных пластах. На рис. 4 представлены фотографии керна 6Б после воздействия на него составом, использованным в опыте 6 (см. табл. 3). На входном и выходном торцах отмечается образование одного высокопроводящего канала фильтрации.

Таким образом, бесполимерная кислотная композиция «Флаксокор» и ПАВ «Сурфогель» – это система, характеризующаяся авторегулируемой скоростью реакции кислоты с карбонатной породой. При ее использовании минимизируется кавернообразование, поступление свежих порций кислоты в еще не обработанные зоны способствует удлинению проводящего канала и образованию высокопроводящего канала.

Список литературы

1. Булгакова Г.Т., Байзагитова А.В., Шарифуллин А.Р. Модель матричной кислотной обработки карбонатов: влияние осадка на процесс растворения // Вестник УГАТУ. – 2009. – Т.13. – №2(35). – С. 256 – 264.
2. Факторы, влияющие на эффективность кислотной стимуляции скважин в карбонатных коллекторах / Р.Я. Харисов, А.Р. Шарифуллин, А.Г. Телин, А.Г. Загуренко // Научно технический вестник ОАО «НК «Роснефть». – 2007. – №1. – С. 18-24.
3. Экономидис М.Д., Нольте К.Г. Воздействие на нефтяные и газовые пласты (2 часть) Пер. с англ. под ред. А.И. Булатова. – Краснодар, 1992. – 543 с.
4. Мордвинов В.А. Механизм воздействия солянокислотных растворов на карбонатный коллектор // Нефтяное хозяйство. – 2011. – №1. – С.44–46.
5. Рудобашта С.П., Карташов Э.М. Диффузия в химико-технологических процессах. – М.: Химия, 1993. – 208 с.
6. Химические отклонители для повышения продуктивности и снижения обводненности скважин / С. Илясов, А. Мантров, А. Конченко (и др.) // Нефть и газ России. 2010. – №5. – С. 62-64.
7. Куряшов Д.А. Кислотный состав для направленной обработки призабойной зоны пласта // IV Всероссийская научно-практическая конференция «Нефтепромысловая химия». – М., 2008.