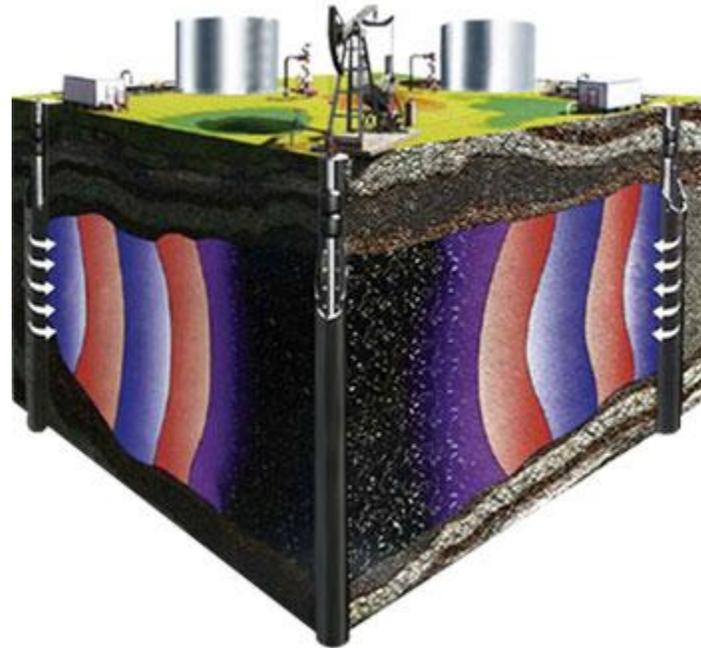


Химические методы воздействия на призабойную зону пласта



Обработка скважин соляной кислотой

Обработка скважин соляной кислотой нашла наиболее широкое распространение вследствие своей сравнительной простоты, дешевизны и часто встречающихся благоприятных для ее применения пластовых условий. В нефтесодержащих породах нередко присутствуют в тех или иных количествах известняки, доломиты или карбонатные цементирующие вещества. Такие породы соляная кислота хорошо растворяет

Однако в кислоте всегда присутствуют примеси, которые при взаимодействии с ней могут образовать не растворимые в растворе нейтрализованной кислоты осадки. Выпадение этих осадков в порах пласта снижает проницаемость ПЗС. К числу таких примесей относятся следующие.

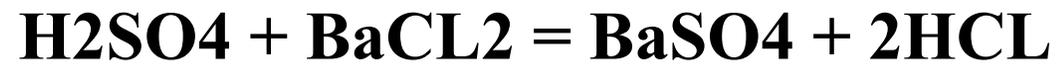
1. Хлорное железо (FeCl_3), образующееся в результате гидролиза гидрата окиси железа $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$, выпадающего в виде объемистого осадка.
2. Серная кислота H_2SO_4 в растворе при ее взаимодействии с хлористым кальцием CaCl_2 образует гипс ($\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$), который удерживается в растворе лишь в незначительных количествах. Основная масса гипса выпадает в осадок в виде волокнистой массы игольчатых кристаллов.
3. Некоторые реагенты, вводимые в раствор кислоты в качестве антикоррозионных добавок (например, ингибитор ПБ-5).
4. Фтористый водород и фосфорная кислота, которые при некоторых технологических схемах производства соляной кислоты в ней присутствуют и при реагировании с карбонатами образуют в пласте нерастворимые осадки фтористого кальция (CaF_2) и фосфорнокислого кальция $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$.

Для обработки скважин обычно готовится раствор соляной кислоты с содержанием чистой HCl в пределах 10 - 15%, так как при большом ее содержании нейтрализованный раствор получается очень вязким, что затрудняет его выход из пор пласта. Температура замерзания 15 %- ного раствора HCl равна минус 32,8 °С. Рецептуру приготовления раствора отработывают либо в промышленных лабораториях, либо в исследовательских институтах. К раствору HCl добавляют следующие реагенты:

Ингибиторы - вещества, снижающие коррозионное воздействие кислоты на оборудование, с помощью которого раствор HCl транспортируют, перекачивают и хранят. Обычно ингибиторы добавляются в количестве до 1 % в зависимости от типа ингибитора и его исходной концентрации. В качестве ингибиторов используют: формалин (0,6%), снижающий коррозионную активность в 7 - 8 раз; уникол - липкую темно-коричневую жидкость (например, уникол ПБ-5) (0,25 - 0,5%), снижающую коррозионную активность в 30 - 42 раза. Однако поскольку уникол не растворяется в воде, то из нейтрализованной (отреагированной) кислоты он выпадает в осадок, поэтому его концентрацию уменьшают до 0,1 %, что снижает коррозионную активность только до 15 раз. Для высоких температур и давлений разработан ингибитор - реагент И-1-А (0,4%) в смеси с уротропином (0,8%), снижающий коррозионную активность (при $t = 87\text{ °C}$ и $P = 38\text{ МПа}$) до 20 раз. Ингибитор катапин А считается одним из лучших. При дозировке 0,1 % от объема рабочего кислотного раствора он в 55 - 65 раз снижает коррозионную активность раствора, при 0,025% (0,25 кг на 1 м³ раствора) - в 45 раз. Однако его защитные свойства сильно ухудшаются при высоких температурах. Поэтому при $t = 80 - 100\text{ °C}$ его дозировка увеличивается до 0,2 % с добавкой 0,2 % уротропина. Кроме того, катапин А является хорошим катионоактивным ПАВ. Имеются и другие реагенты, используемые для снижения коррозионной активности раствора HCl.

2. Интенсификаторы - поверхностно-активные вещества (ПАВ), снижающие в 3 - 5 раз поверхностное натяжение на границе нефти - нейтрализованная кислота, ускоряющие и облегчающие очистку призабойной зоны от продуктов реакции и от отреагировавшей кислоты. Добавка ПАВ увеличивает эффективность кислотных обработок. Некоторые ингибиторы, такие как катапин А, катамин А, мервелан К (0), одновременно выполняют роль интенсификаторов, так как являются и активными ПАВами. В качестве интенсификаторов используют также такие ПАВы, как ОП-10, ОП-7, 44 - 11, 44 - 22 и ряд других. Учитывая потерю ПАВ на поверхности породы в результате абсорбции в головной части нагнетаемого раствора HCl, концентрацию реагента увеличивают примерно в 2 - 3 раза

3. Стабилизаторы - вещества, необходимые для удерживания в растворенном состоянии некоторых продуктов реакции примесей раствора HCL с железом, цементом и песчаниками, а также для удаления из раствора соляной кислоты вредной примеси серной кислоты и превращения ее в растворимую соль бария



В этом случае раствор HCL перед закачкой в скважину обрабатывают раствором хлористого бария (BaCl₂). Образующийся сернокислый барий (BaSO₄) легко удерживается в растворе и удаляется из пор пласта в жидком состоянии вместе с другими продуктами реакции. Соляная кислота, взаимодействуя с глинами, образует соли алюминия, а с цементом и песчаником - гель кремниевой кислоты, выпадающие в осадок. Для устранения этого и используют стабилизаторы - уксусную (CH₃COOH) и плавиковую (HF) (фтористоводородную) кислоты, а также ряд других (лимонная, винная и др.).

Добавление плавиковой кислоты (HF) в количестве 1 - 2 % предупреждает образование геля кремниевой кислоты, закупоривающего поры коллектора, и способствует лучшему растворению цементной корки. Уксусная кислота (CH₃COOH) удерживает в растворенном состоянии соли железа и алюминия и сильно замедляет реакцию раствора HCl с породой, что позволяет закачать концентрированный раствор HCl в более глубокие участки пласта. Рабочий раствор кислоты готовят на центральных промысловых кислотных базах или редко у скважины. Существует строгая последовательность операции приготовления кислоты. Точный рецептурный состав компонентов и их количества определяют по соответствующим руководствам или расчетным таблицам в лабораториях или НИИ

Кислотные ванны

Кислотные ванны применяются во всех скважинах с открытым забоем после бурения и при освоении, для очистки поверхности забоя от остатков цементной и глинистой корки, продуктов коррозии, кальцитовых выделений из пластовых вод и др. Для скважин, забой которых обсажен колонной и перфорирован, кислотные ванны проводить не рекомендуют. Объем кислотного раствора должен быть равен объему скважины от забоя до кровли обрабатываемого интервала, а башмак НКТ, через который закачивают (раствор, спускается до подошвы пласта или забоя скважины. Применяется раствор HCl повышенной концентрации (15 - 20%), так как его перемешивания на забое не происходит. Время выдержки для нейтрализации кислоты для данного месторождения устанавливается опытным путем по замерам концентрации кислоты в отработанном и вытесненном на поверхность через НКТ растворе.

Простые кислотные обработки - наиболее распространенные, осуществляются задавкой раствора HCl в ПЗС. При многократных обработках для каждой последующей операции растворяющая способность раствора должна увеличиваться за счет наращивания объема закачиваемого раствора, повышения концентрации кислоты, а также и за счет увеличения скорости закачки. Исходная концентрация раствора - 12 %, максимальная - 20 %. Простые кислотные обработки, как правило, осуществляются с помощью одного насосного агрегата в тщательно промытой и подготовленной скважине без применения повышенных температур и давления. При парафинистых и смолистых отложениях в НКТ и на забое их удаляют промывкой скважины соответствующими растворителями: керосином, пропан-бутановыми фракциями и другими нетоварными продуктами предприятий нефтехимии. При открытом забое кислотная обработка проводится только после кислотной ванны. После закачки расчетного объема раствора кислоты в НКТ закачивают продавочную жидкость в объеме, равном объему НКТ.

В качестве продавочной жидкости обычно используется нефть для добывающих скважин и вода с добавкой ПАВ типа ОП-10 **(Смачиватели ОП-10 применяются в качестве смачивающих и эмульгирующих поверхностно-активных веществ в различных технологических процессах. для нагнетательных скважин.)** В процессе закачки раствора НСЛ уровень кислоты в межтрубном пространстве поддерживается у кровли пласта. Время выдержки кислоты зависит от многих факторов. Лабораторные опыты показывают, что кислота реагирует с карбонатами очень быстро, особенно в пористой среде. Повышенная температура ускоряет реакцию, а, следовательно, сокращает время выдержки кислоты на забое. При низких температурах, открытом забое и сохранении объема кислоты в пределах обрабатываемого интервала выдержка продолжается от 8 до 24 ч, при задавливании всей кислоты в пласт при пластовой температуре 15 - 30 °С - до 2 ч, при температуре 30 - 60 °С - 1 - 1,5 ч. При более высоких температурах выдержка не планируется, так как перевод скважины на режим эксплуатации потребует больше времени, чем это нужно для полной нейтрализации кислоты.

Кислотная обработка под давлением. При простых солянокислотных обработках (СКО) кислота проникает в хорошо проницаемые прослойки, улучшая их и без того хорошую проницаемость. Плохо проницаемые прослойки остаются неохваченными. Для устранения этого недостатка, связанного со слоистой неоднородностью пласта, применяют кислотные обработки под повышенным давлением. При этом четко выраженные высокопроницаемые прослойки изолируются пакерами или предварительной закачкой в эти прослойки буфера - высоковязкой эмульсии типа кислота в нефти. Таким способом при последующей закачке кислотного раствора можно значительно увеличить охват пласта по толщине воздействием кислоты. СКО под давлением обычно является третьей операцией после ванн и простых СКО.

Сначала на скважине проводятся обычные подготовительные мероприятия: удаление забойных пробок, парафиновых отложений, изоляция обводнившихся прослоев или создание на забое столба тяжелой жидкости в пределах обводнившегося низа скважины. Обычно перед проведением СКО под давлением продуктивный пласт изучается для выявления местоположения поглощающих прослоев и их толщины. Для предохранения обсадной колонны от высокого давления у кровли пласта на НКТ устанавливают пакер с якорем. Для изоляции или для снижения поглотительной способности высокопроницаемых прослоев в пласт нагнетают эмульсию. Затем спущенным на НКТ пакером герметизируют кольцевое пространство, и в пласт закачивается оставшийся объем эмульсии под меньшим давлением. После эмульсии закачивается рабочий раствор НСЛ объемом, равным внутреннему объему НКТ, также при умеренном давлении, а по достижении кислотой башмака НКТ закачка продолжается на максимальных скоростях для создания на забое необходимого давления. После рабочего раствора НСЛ без снижения скорости закачивается продавочная жидкость объемом равным объему НКТ и подпакерного пространства. Время выдержки раствора для полной нейтрализации такое же, как и при простых СКО. После выдержки пакер с якорем и НКТ извлекаются, и скважина пускается в эксплуатацию

Этот вид воздействия на ПЗС заключается в обработке забоя скважины горячей кислотой, нагрев которой происходит в результате экзотермической реакции соляной кислоты с магнием или некоторыми его сплавами в специальном реакционном наконечнике, расположенном на конце НКТ, через который прокачивается рабочий раствор HCl. При взаимодействии 73 г чистой HCl с 24,3 г Mg происходит полная нейтрализация раствора, при которой выделяется 461,38 кДж тепловой энергии. Легко подсчитать, что при взаимодействии 1000 г магния выделится 18987 кДж теплоты.

При взаимодействии 73 г чистой HCL с 24,3 г Mg происходит полная нейтрализация раствора, при которой выделяется 461,38 кДж тепловой энергии. Легко подсчитать, что при взаимодействии 1000 г магния выделится 18987 кДж теплоты.

Для растворения 1 кг Mg потребуется 18,61 л 15%-ного раствора HCL.

Необходимое количество 15%-ной соляной кислоты для получения различных температур раствора (на 1 кг Mg) приведено ниже.

Таблица 5.2

Количество HCL, л	50	60	70	80	100
Температура раствора, °C	120	100	85	75	60
Остаточная концентрация HCL, %	9,6	10,5	11	11,4	12,2

Из уравнения баланса теплоты

$$Q = V \cdot C_v \cdot \Delta t$$

следует что при реализации всей выделившейся теплоты Q кДж на нагрев V л раствора, имеющего теплоемкость C_v (кДж/л·°C), нагрев раствора произойдет на Δt °C или

$$\Delta t = Q / (V \cdot C_v)$$

Принимая приближенно теплоемкость раствора 15%-ной HCL, равной теплоемкости воды, т. е. $C_v = 4,1868$ кДж/л·°C, получим

$$\Delta t = \frac{18987}{18,61 \cdot 4,1868} = 243,2^\circ\text{C}$$

На столько градусов увеличится температура раствора при полном использовании теплоты на нагрев только продуктов реакции. (По некоторым данным температура раствора может достигать 300 °C).

При таком расчете получается только тепловой эффект и полностью нейтрализованная кислота. Чтобы сохранить активность раствора кислоты для взаимодействия с породой, его количество на 1 кг Mg надо брать не 18,61 л, а больше, однако при этом и температура раствора получится ниже, так как общий объем продуктов реакции увеличится.

Поинтервальная или ступенчатая СКО

При вскрытии нескольких самостоятельных прослоев общим фильтром или общим открытым забоем, а также при вскрытии пласта большой толщины, в разрезе которого имеются интервалы с различной проницаемостью, одноразовая солянокислотная обработка всего интервала всегда положительно сказывается на наиболее проницаемом прослое. Другие прослой с ухудшенной гидропроводностью фактически остаются необработанными. В таких случаях применяют поинтервальную солянокислотную обработку, т. е. обработку каждого интервала пласта или пропластка. Для этого намечаемый для обработки интервал изолируется двумя пакерами, которые устанавливаются непосредственно у границ интервала или пропластка. При обсаженном и перфорированном забое используют обычные шлипсовые пакеры типа ПШ5 или ПШ6. Эффективность обработки существенно зависит от герметичности затрубного цементного камня, предотвращающего перетоки нагнетаемого раствора НСЛ по затрубному пространству в другие пропластки. При открытых забоях намеченный для СКО интервал также выделяют с помощью пакерных устройств, используемых в испытателях пластов. После обработки одного интервала и последующей его пробной эксплуатации для оценки полученных результатов переходят к СКО следующего интервала

Глинокислота

Глинокислота (4% HF + 8% HCl) как таковая употребляется для обработки пород, содержащих карбонатов не более 0,5%. Поскольку она растворяет цементирующее вещество терригенных коллекторов, ее количество для обработки подбирается опытным путем во избежание нарушения устойчивости породы в ПЗС. В связи с этим для первичных обработок ограничиваются объемами глинокислоты в 0,3 - 0,4 м³ на 1 м толщины пласта.

Как правило, терригенные породы содержат мало карбонатов. Поэтому применяют двухступенчатую кислотную обработку. Сначала обрабатывают ПЗС обычным раствором HCl (обычно 12 - 15 % состава), а затем закачивают глинокислоту. Соляная кислота растворяет карбонаты в ПЗС, что предотвращает при последующей закачке раствора HF образование в порах пласта осадков фтористого кальция и других фторидов, осложняющих процесс, и сохраняет довольно большое количество HF для растворения глин, аргиллитов, слюд и других породообразующих силикатных компонентов. Кроме того, удаление карбонатов из ПЗС позволяет сохранить на нужном уровне кислотность отреагированного раствора HF для предупреждения образования студнеобразного геля кремниевой кислоты, закупоривающего пласт.

Технология пенокислотной обработки

- ПКО направлена на обработку неоднородных по проницаемости коллекторов. Она позволяет оказывать селективное воздействие на пласт при любой литологии, дает возможность доставки рабочей жидкости к менее проницаемым или к наиболее загрязненным участкам пласта. Пена корректирует направление движения кислоты, ее реакция с породой и пластовыми флюидами не дает нежелательных последствий, и она легко вымывается из скважины. Наличие газовой фазы (азот) способствует лучшему удалению из призабойной зоны пласта продуктов реакции.
- Условия применения технологии:
 - карбонатный тип коллектора;
 - глубина залегания до 2 500 м;
 - обводненность до 90%;
 - расстояние до ВНК не менее 1 м;
 - приемистость не более 300 м³/сут
- Особенности технологии:
 - технология предусматривает обязательное наличие пакера;
 - последовательная закачка КС, пены, КС и т.д. (определяется дизайном на обработку);
 - суммарный вяжущий эффект пузырьков препятствует дальнейшему продвижению рабочей жидкости в высокопроницаемые зоны;
 - КС который, следует за пеной, направляется в низкопроницаемые, более загрязненные участки пласта

Обработка серной кислотой

Сильная двухосновная кислота с высшей степенью окисления серы (+6) Тяжелая маслянистая жидкость без цвета и запаха Применяют для водонагнетательных скважин у которых призабойная зона продуктивных пластов загрязнена механическими примесями приносимой водой. Так же заводнение серной кислотой относится к комплексным методам увеличения нефтеотдачи. Серная кислота растворяет минералы пород коллектора, повышая тем самым их проницаемость. Таким образом увеличивается охват дренируемой зоны, то есть части пласта, активно отдающей нефть. В то же время при взаимодействии серной кислоты с ароматическими углеводородами, содержащимися в нефти, образуются поверхностно-активные сульфокислоты. Их роль в вытеснении нефти аналогична воздействию ПАВов, специально закачиваемых в пласт с поверхности.