

ДЕЯКІ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ПРОВЕДЕННЯ ТЕРМОКИСЛОТНИХ ОБРОБЛЕНЬ ПРОДУКТИВНИХ ПЛАСТІВ

Я. Б. Тарко, канд. техн. наук (Національний технічний університет нафти і газу, м. Івано-Франківськ)

Выполнены расчеты термодимических эффектов ряда реакций, на которых основаны термокислотные обработки продуктивных пластов. Исследовано влияние разных расходных соотношений реагентов на остаточную концентрацию кислотных растворов, результаты которых позволяют более достоверно определять технологические параметры процесса и усовершенствовать технологию увеличения проницаемости горных пород.

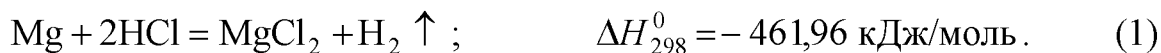
Під час розкриття продуктивних пластів бурінням та проведення у свердловинах ремонтних робіт відбуваються значні зміни природного стану гірських порід. Це має місце в усіх гірничих виробках, однак особливо сильно проявляється в нафтогазонасичених пластах. Охолодження привибійної зони буровим розчином та іншими технологічними рідинами призводить до збільшення в'язкості нафти та кристалізації високомолекулярних парафінових вуглеводнів, наслідком чого є кольматація колектора і зниження його продуктивності. В процесі експлуатації ці негативні процеси інтенсифікуються через зниження пластової температури під час дроселювання вільного газу в привибійній зоні [1–3]. Зменшенню проникності пластів сприяє і адсорбція полярних компонентів нафти на поверхні фільтраційних каналів та випадання різноманітних осадів, які утворюються при змішуванні пластових вод з закачаними технологічними розчинами та продуктами корозії підземного обладнання.

Найбільш перспективним методом відновлення проникності порід в цих умовах є здійснення внутрішньопластового термохімічного та термокислотного впливу на пористе середовище і пластовий флюїд, у процесі якого досягається підвищення температури в пласті, розплавлення твердих органічних компонентів нафти і одночасно хімічне розчинення продуктів кольматації та гірських порід кислотними розчинами. Оскільки кислотний розчин під час таких оброблень має високу температуру, то інтенсивність розчинення порід та продуктів їх забруднення значно зростає.

Однак зараз застосування цих технологій обмежено, в першу чергу через їх низьку ефективність, пов'язану з неякісним обґрунтуванням технологічних параметрів оброблень та недостатніми тепловими ефектами. В статті розглянуті деякі хіміко-технологічні аспекти термокислотних оброблень продуктивних пластів і обґрунтовані рекомендації щодо підвищення

ефективності цих робіт за рахунок уточнення розрахункових параметрів процесу та удосконалення технологій.

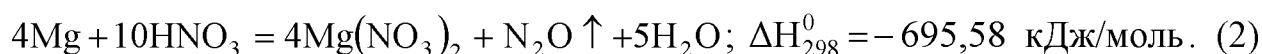
У промисловій практиці широке застосування знайшла технологія термокислотного оброблення з використанням реакції між дрібнодисперсним магнієм та соляною кислотою, яка відбувається за рівнянням [1–3]:



Ця реакція є екзотермічною, і згідно з законом Гесса її тепловий ефект становить 19,0 МДж на 1 кг магнію. Оскільки реакції, які розглядаються, відбуваються в присутності водних розчинів, то термохімічні розрахунки проводилися з використанням стандартних ентальпій утворення іонів ΔH_{298}^0 [4, 5].

У багатьох випадках кількість тепла, що виділяється внаслідок цієї реакції, недостатня для повного розплавлення органічних продуктів кольматації, тому з метою підвищення ефективності впливу на привибійну зону пласта було розроблено технологію термокислотного оброблення, яка ґрунтується на використанні екзотермічної реакції розбавленої азотної кислоти з дисперсним магнієм [6]. Азотна кислота HNO_3 входить до числа найбільш сильних кислот, ступінь окиснення азоту тут дорівнює +5, і у розбавлених розчинах вона повністю розпадається на H^+ та NO_3^- . Характерною властивістю азотної кислоти є її яскраво виражена окисна здатність, вона діє на всі метали (за виключенням благородних та рідких), перетворюючи їх у нітрати, а окремі – в окисли. В той же час концентрована азотна кислота має здатність до пасивації деяких металів, в тому числі заліза та алюмінію. Магній, як і всі метали підгрупи II А, є сильним відновником.

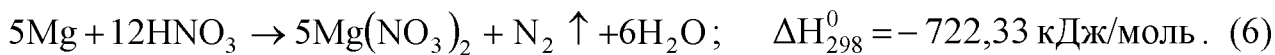
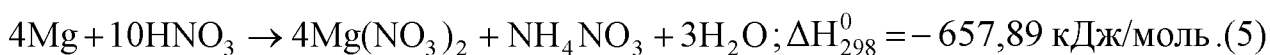
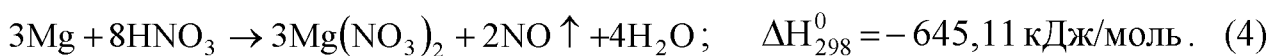
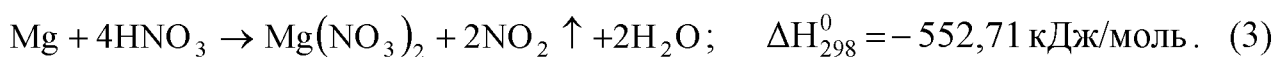
Найбільш поширеною є схема реагування магнію з азотною кислотою, в якій азот відновлюється до закису азоту:



Тепловий ефект цієї реакції у 1,5 рази більший, ніж реакції (1), і становить 28,6 МДж на 1 кг магнію. В результаті взаємодії магнію з азотною кислотою за цією схемою утворюється нітрат магнію $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, який, як усі нітрати, при високій температурі є енергійним окисником; у водному ж розчині окисні властивості майже не проявляються. Закис азоту N_2O – безбарвний газ, який також проявляє сильні окисні властивості і з органічними речовинами при певних умовах може утворювати вибухові суміші.

У залежності від умов реакції, в першу чергу від концентрації кислоти, температури та ступеня подрібнення магнію характер взаємодії розбавленої азотної кислоти змінюється. Азот у нітрогрупі може відновлюватися до NO_2 , NO , N_2O , N_2 або NH_3 , причому аміак з надлишком кислоти утворює нітрат амонію. Чим більший ступінь розбавлення азотної кислоти, тим глибший процес відновлення азоту. Концентрована кислота, як правило, відновлюється до NO_2 , розбавлена кислота відновлюється до сполук з більш низьким ступенем окиснення азоту, і активні метали, такі як магній, відновлюють її до

N₂O, а ще більш розбавлена кислота – до вільного N₂ і навіть аміаку NH₃. Тому взаємодія магнію з азотною кислотою може проходити і за такими схемами:



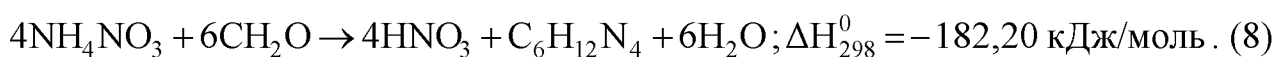
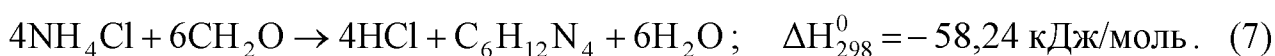
Як впливає з реакцій, незалежно від особливостей протікання реакції між магнієм та азотною кислотою взаємодія цих реагентів відбувається з виділенням значної кількості тепла – від 22,74 до 29,72 МДж на 1 кг магнію.

Теоретичні масові співвідношення реагентів (витратні коефіцієнти) визначають з урахуванням молекулярних мас речовин та стехіометрії реакцій з розрахунку, наприклад, на одиницю маси магнію.

Для проведення термокислотних оброблень кількість кислоти у наведених реакціях потрібно брати з таким розрахунком, щоб частина кислотного розчину пішла на взаємодію з магнієм, а надлишок, разом з тим об'ємом, що нейтралізувався, мав залишкову концентрацію, достатню для взаємодії з породами пласта та продуктами його кольматації. Конкретні величини об'єму кислоти та її залишкової концентрації вибирають залежно від ступеня карбонатності породи, забруднення пласта, хімічного складу кольматанту в свердловинах конкретних родовищ.

Важливою проблемою, що виникає під час реалізації цих технологій, є корозія кислотними розчинами підземного обладнання свердловин, яка значно підсилюється зі збільшенням температури. Особливо високу хімічну активність має розбавлена азотна кислота. Через це у високотемпературних свердловинах цей метод інтенсифікації продуктивності пластів не застосовують. Крім того, азотнокисле залізо, що утворюється у нейтралізованому розчині, гідролізується з випаданням нерозчинної у воді основної солі, яка закупорює поровий простір.

У зв'язку з цим були розроблені методи, що ґрунтуються на закачуванні нейтральних по відношенню до металу реагентів, які взаємодіють у пласті з утворенням відповідних кислот. Для утворення, наприклад, соляної кислоти закачують хлорид амонію та формалін [7], для утворення азотної кислоти – азотнокислий амоній та формалін [7] або азотнокислий карбамід та воду [8]. Під час реалізації першого способу, в якому використовується хлорид амонію NH₄Cl або нітрат амонію NH₄NO₃ та формалін CH₂O, який є звичайно 37–40 %-ним водним розчином формальдегіду, утворення відповідних кислот проходить за такими рівняннями:

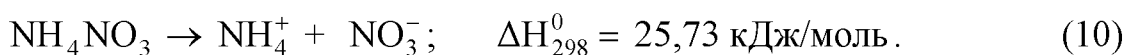
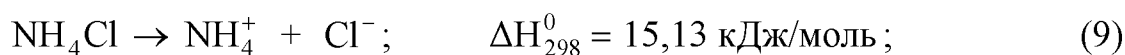


Теоретичні витратні коефіцієнти реагентів у цих реакціях, визначені з розрахунку на одиницю маси солі амонію, наведено в таблиці.

Реакції	Витратні масові коефіцієнти реагентів													
	до реакції					після реакції								
	Mg	HCl	HNO ₃	NH ₄ Cl	NH ₄ NO ₃	CH ₂ O	HCl	HNO ₃	MgCl ₂	Mg(NO ₃) ₂	C ₆ H ₁₂ N ₄	H ₂ O	N ₂ O	H ₂
1	1	3						3,917						0,083
2	1		6,481						6,102		0,926	0,453		
7				1	0,842	0,682					0,655	0,505		
8				1	0,563		0,787				0,438	0,338		

Другий продукт реакції – уротропін C₆H₁₂N₄ є ефективним інгібітором корозії. Хоча в кислому середовищі уротропін нестійкий і в сильних кислотах може розпадатися на NH₄⁺ і CH₂O, синтезовані таким чином кислотні розчини мають значно нижчу корозійну активність. Крім того, азотна кислота та продукти її реакції знижують в'язкість нафти з великим вмістом асфальтово-смолистих речовин, а також діють як деемульгатор на обводнену нафту [8].

Процес утворення кислот цим способом відбувається з виділенням тепла. Однак перший етап реакцій (7) і (8) супроводжується зниженням температури за рахунок ендотермічного ефекту, який проявляється під час гідратації, розчинення та дисоціації солей амонію у воді. Інтегральна ентальпія розчинення хлориду та нітрату амонію становить:



Експериментальні дослідження показали, що зниження температури в реакційному середовищі на цьому етапі сягає 10–12 °С і подальший процес утворення кислоти приводить лише до відновлення початкової температури. За цих умов застосування таких методів отримання кислотних розчинів у свердловинах, які продукують парафіністу нафту з високою температурою кристалізації парафінів, може призвести до випадання високомолекулярних парафінових вуглеводнів і закупорення ними порового простору. Тут слід відмітити, що для парафінових вуглеводнів характерні гістерезисні явища при фазових переходах і температура розплавлення парафінів на 15–20 °С вища, ніж температура їх кристалізації.

Розроблені комплексні технології з утворенням у пласті кислотних розчинів та їх подальшим реагуванням з магнієм запобігають цим негативним явищам, і їх застосування необхідне навіть у тих випадках, коли здійснюється лише кислотне оброблення. Для проведення термохімічної реакції, тобто для здійснення тільки теплового впливу на пласт, кількість реагентів визначають згідно з наведеними у таблиці витратними коефіцієнтами відповідних реакцій, і в цьому випадку відбувається повне розчинення магнію та нейтралізація кислот. Термокислотне оброблення здійснюють, взявши надлишкову кількість формаліну та солей амонію, що забезпечить залишкову концентрацію

синтезованого кислотного розчину. У результаті проходження екзотермічної реакції нагрітий кислотний розчин має задану залишкову концентрацію і здійснюється комплексна дія на гірські породи: теплова і кислотна, причому ефективність кислотної дії підвищується і за рахунок поліпшення контакту кислоти з породою після розплавлення високомолекулярних компонентів і очищення поверхні фільтраційних каналів.

На рис. 1 представлено теоретичні залежності концентрації синтезованих кислот від співвідношення реагентів за реакціями (7) і (8). Як видно, при взаємодії реагентів за теоретичними витратними масовими коефіцієнтами, максимальна концентрація утвореної азотної кислоти становитиме 32,7 %, а соляної – 22,0 %. При масі формаліну, меншій від маси, розрахованої за цими витратними коефіцієнтами, концентрація кислотного розчину буде постійною і максимальною, а частина солі амонію через недостатню кількість формаліну залишиться не прореагованою. Зі збільшенням співвідношення між формаліном та солями амонію вищевказаних витратних коефіцієнтів концентрація кислотних розчинів зменшується, але навіть за величини цього перевищення в 2,5–3 рази вона становить 10–15 %, що задовольняє вимогам кислотних оброблень.

Необхідність досліджень впливу співвідношень реагентів на концентрацію кислотних розчинів викликана тим, що під час практичної реалізації описаних технологій після введення в продуктивний пласт реагентів можливе неповне їх змішування у поровому середовищі і протікання реакцій за змінених співвідношень.

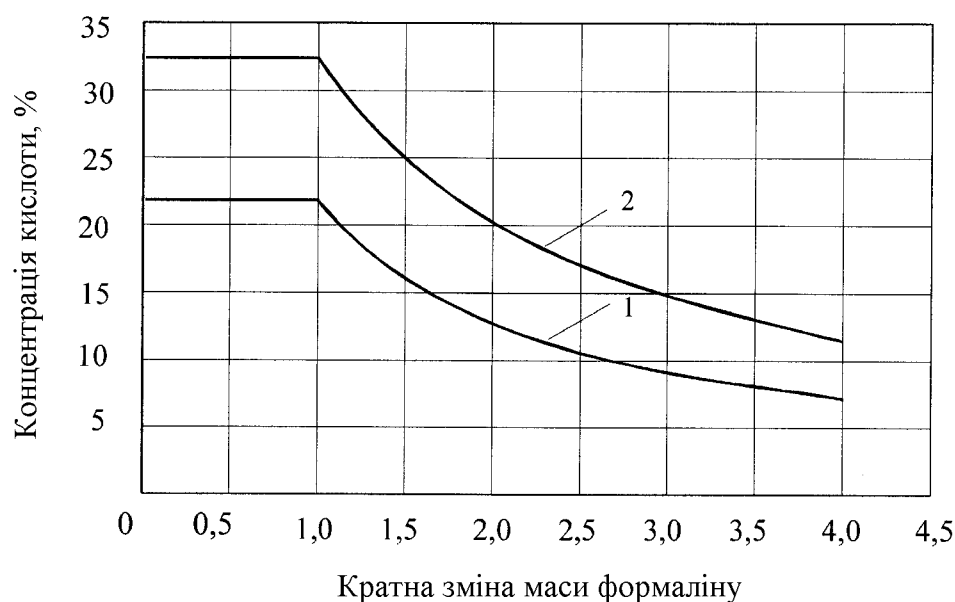


Рис. 1. Концентрація синтезованих кислот у залежності від зміни маси формаліну відносно маси солі амонію, визначеної за теоретичними витратними коефіцієнтами: 1 – соляна кислота; 2 – азотна кислота

Проведення термокислотного оброблення, тобто подальше реагування кислотного розчину з магнієм, залежить як від співвідношення цих реагентів (1) і (2), так і від співвідношення попередніх реагентів (7) і (8). На рис. 2

представлені графіки теоретичної залежності залишкової концентрації розчину азотної кислоти за реакцією (2) при кратній зміні маси магнію відносно маси, розрахованої за теоретичними витратними коефіцієнтами, та аналогічній зміні маси формаліну в попередньо проведеній реакції (8).

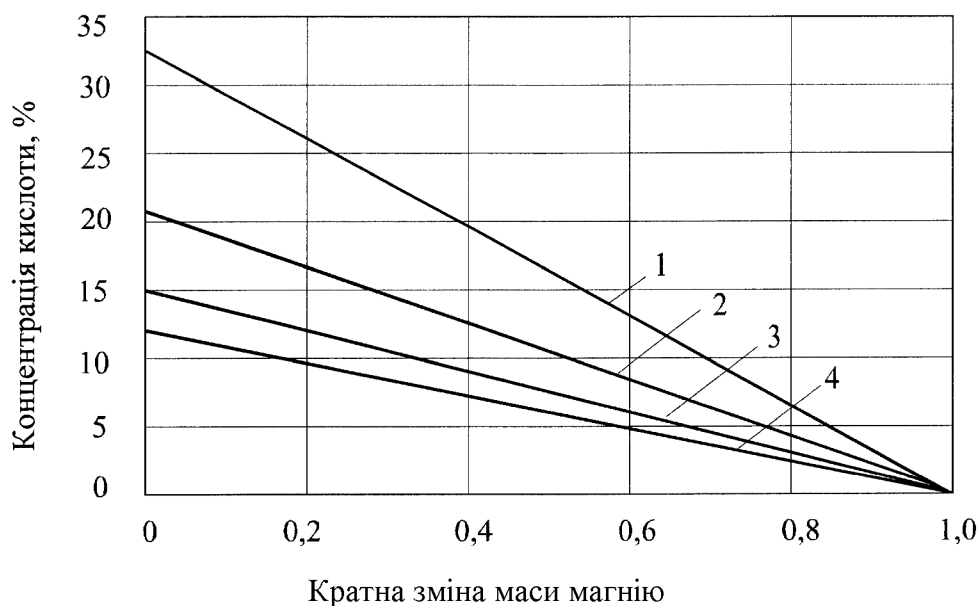


Рис. 2. Залежність концентрації азотної кислоти від зміни маси формаліну відносно маси нітрату амонію, визначеної за витратними коефіцієнтами (1 – 1:1; 2 – 2:1; 3 – 3:1; 4 – 4:1) та аналогічній зміні маси магнію відносно кислоти

Отримані результати показують, що широкий діапазон задовільних величин залишкової концентрації отриманих кислотних розчинів дає змогу використовувати багатоваріантність реалізації даних технологій в різних умовах свердловин.

Реалізація способу з закачуванням соляної кислоти та магнію відбувається за звичайною технологією, і лише у високотемпературних свердловинах необхідно застосовувати схему отримання кислотного розчину з нейтральних реагентів безпосередньо в пласті. Враховуючи значно більшу агресивність азотної кислоти, закачувати її по насосно-компресорних трубах звичайним способом не можна, тому необхідно застосовувати описаний вище або інші способи отримання кислоти в пластових умовах.

Зауважимо, що взаємодія магнію з азотною кислотою у реальних умовах відбувається за більш складними схемами і, як вже вказувалось, можливо її протікання і за реакціями (3)–(6), причому деякі з них можуть реалізовуватися одночасно. Крім того, в продуктивному пласті реакції можуть проходити не до кінця, і фактична концентрація утворених кислотних розчинів буде дещо нижчою від розрахованих величин. Однак загалом результати виконаних теоретичних розрахунків відображають основні закономірності протікання розглянутих реакцій і можуть бути використані для визначення необхідних мас реагентів. На практиці кількість реагентів можна збільшувати на 20–30 %, а для уточнення реальних витратних коефіцієнтів у вказаних вище реакціях необхідно проводити відповідні експериментальні дослідження цих процесів.

Преваги технології з використанням азотної кислоти полягають у підвищенні ефективності термокислотного оброблення пласта за рахунок більшого у 1,5 рази (порівняно з реакцією магнію з соляною кислотою) теплового ефекту і, відповідно, більш повного розплавлення парафінів та асфальтово-смолистих речовин і розчинення гірських порід та різних осадів, завдяки чому досягається збільшення проникності привибійної зони. Це означає, що взявши однакову кількість магнію та відповідні об'єми кислот, за рахунок використання азотної кислоти можна значно збільшити ступінь та розмір зони прогріву або, за умови однакового нагрівання, на 50 % зменшити масу необхідного магнію, що дозволить значно зменшити затрати на проведення оброблень.

Розроблені технології призначені для інтенсифікації припливу нафти, газу чи води в свердловинах та інших гірничих виробках, де необхідно збільшити фільтраційні властивості гірських порід. Для ефективного застосування описаних методів потрібне проведення коректних термохімічних і гідравлічних розрахунків параметрів технологічного процесу та їх дотримання під час практичної реалізації. Особливу увагу слід приділяти вимогам, які стосуються правил безпеки під час виконання робіт із зазначеними хімічними реагентами.

1. *Бойко В. С.* Розробка і експлуатація нафтових родовищ. – К.: Реал-Принт, 2004. – 695 с.

2. *Бойко В. С., Савенков Г. Д., Дорошенко В. М.* Технологические основы и опыт применения внутрипластовых термохимических обработок // Нефтяная и газовая промышленность. – 1982. – № 2. – С. 35–38.

3. *Инструкция по направленному термохимическому воздействию на призабойную зону пласта:* РД 39-1-140-80. Утв. зам. министра МНП СССР 4.09.80 / Ф. С. Абдулин, Я. Б. Тарко, В. И. Гусев, Н. П. Лесик. – М.: ОНТИ ВНИИ, 1981. – 43 с.

4. *Каратетьяну М. Х.* Химическая термодинамика. – М.: Химия, 1975. – 583 с.

5. *Краткий справочник физико-химических величин* / Под ред. А. А. Равделя и А. М. Пономаревой. – 8-е изд., перераб. – Л.: Химия, 1983. – 232 с.

6. *А. с. № 1527993 СССР.* Способ термокислотной обработки пласта / Я. Б. Тарко, Г. А. Лесовой, Р. В. Грибовский и В. В. Бантуш.

7. *Руководство по кислотной обработке скважин с образованием кислотных растворов в условиях скважины или пласта:* РД 39-2-999-84. Утв. зам. министра МНП СССР 12.01.84 / Ф. С. Абдулин, Р. С. Яремийчук, В. И. Гусев и др. – Ивано-Франковск: ИФИНГ УОП, 1984. – 39 с.

8. *А. с. № 1739014 СССР.* Способ термохимической обработки пласта / В. В. Бантуш, Ю. А. Зарубин, А. И. Акульшин, Ю. А. Балакиров, В. М. Светлицкий. – Опубл. в бюл. № 21, 1992.