

## Висновки

1. Всі геотехнологічні процеси ймовірнісні, і для їх ефективного моделювання необхідно використовувати відповідні ймовірнісні математичні моделі.
2. Деякі геотехнологічні процеси можуть бути досить ефективно змодельовані більш простими детермінованими математичними моделями.
3. Такі детерміновані моделі можна отримати, використовуючи розглянуті класичні рівняння Гамільтона–Якобі (7), канонічні рівняння Гамільтона (9), рівняння Ньютона (10), рівняння Лагранжа (11).
4. Наведені рівняння по результатам моделювання еквівалентні і відрізняються тільки формою запису та шляхом розв'язання.

1. *Голдстейн Г.* Классическая механика. – 2-е изд.: Пер. с англ. – М.: Наука, 1975. – 328 с.

2. *Бутенин Н. В., Фуфаев Н. А.* Введение в аналитическую механику. – 2-е изд. – М.: Наука, 1991. – 256 с.

3. *Крючков А. І.* Рівняння Гамільтона–Якобі при моделюванні детермінованого руху // Вісник НТУУ „КПІ”. Серія „Гірництво”: Зб. наук. праць. – К., 1999. – Вип. 1. – С. 48–51.

УДК 622 (323+324)

## ФІЗИКО-ХІМІЧНІ АСПЕКТИ ІМПУЛЬСНИХ ТЕХНОЛОГІЙ АЦЕТИЛХЛОРИДНОЇ ОБРОБКИ КАРБОНАТНИХ КОЛЕКТОРІВ НАФТИ І ГАЗУ

*А. В. Михалюк, докт. техн. наук, М. О. Лисюк, канд. техн. наук (ННДІПБОП),  
В. А. Богатиренко, канд. хім. наук (НПУ ім. М. П. Драгоманова)*

*Показано, что при импульсном инъецировании ацетилхлорида в призабойную зону скважины тепловой эффект его взаимодействия с пластовой водой способствует превращению продуктов реакции в газообразное состояние с термодинамическими параметрами, достаточными для газо(гидро)динамического разрыва пород. Анализируется влияние вторичных реакций на развитие этого процесса, техника и технология выполнения работ.*

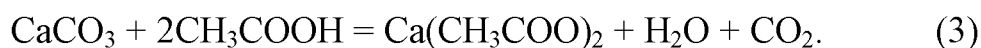
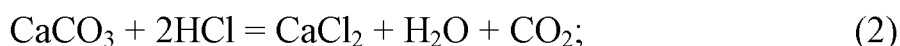
Серед численних методів інтенсифікації роботи нафтових і газових свердловин хімічна обробка привибійних зон з метою розширення існуючих або утворення нових фільтраційних каналів, зменшення в'язкості флюїда, що вилучається, керованої зміни фізико-механічних властивостей порідколекторів нафти і газу, розчинення, перетворення та модифікації кольматантів хімічного і механічного походження і т.п. займає важливе місце завдяки широким можливостям хімічного впливу на навколосвердловинне середовище

[1]. В карбонатних колекторах, де основними породоутворюючими мінералами є кальцит ( $\text{CaCO}_3$ ) і доломіт ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ), однією з найбільш перспективних технологій є ацетилхлоридна обробка привибійного простору [2].

Відомо, що підземний флюїд, який вилучається при розробці родовищ нафти й газу, найчастіше є сумішшю природних вуглеводнів з водою, наявність якої може бути пов'язана не тільки з наближенням контакту вода–нафта до продуктивного інтервалу, але й з проривом вод заводнення, міжпластовими перетоками тощо. При цьому вміст води може коливатись від кількох відсотків (на початковій стадії) до кількох десятків відсотків (на пізніх стадіях розробки родовищ). Якщо в таке середовище потрапляє інертний до мінерального скелета ацетилхлорид, він бурхливо реагує з пластовою водою, продукуючи ацетатну і хлоридну кислоти згідно з рівнянням хімічної реакції



які активно розчиняють карбонатні мінеральні утворення, сприяючи утворенню нових фільтраційних каналів і загальному збільшенню фільтраційної проникності привибійної зони. Перебіг цих вторинних реакцій покажемо на прикладі обробки кальцитових покладів:



Цим, власне, і обмежується корисний ефект ацетилхлоридної обробки колекторів в режимі стаціонарного ін'єктування, оскільки розміри розширених чи заново створених каналів, їх п'єзопровідність і, як наслідок, зміна фільтраційної проникності породного масиву під впливом обробки визначаються лише кількістю мінеральної речовини, що прореагувала.

Якісно інша ситуація виникає при застосуванні імпульсних (ударних, вибухових) технологій ін'єктування ацетилхлориду в породний масив, коли тривалість процесу не перевищує кількох мілісекунд. Такі технології відзначаються рядом суттєвих особливостей, серед яких зазначимо лише ті, що безпосередньо впливають на результати обробки.

1. При стаціонарному нагнітанні реагента в породний масив (в режимі фільтрації чи гідророзриву) через відносно невеликі градієнти тиску фронт насичення переміщується досить повільно, тому, потрапляючи в зону реакції, активна речовина контактує не безпосередньо з об'єктом впливу, а з деякою сумішшю проміжних і кінцевих продуктів усього комплексу хімічних взаємодій. Це означає, що за існуючих технологій ін'єктування ацетилхлорид попадає не у водне середовище, а в суміш води і розчинів хлоридної і ацетатної кислот, хлоридів і ацетатів металів карбонатних мінеральних утворень, насичених карбон (IV) діоксидом в присутності нафти і природного газу. В результаті швидкість технологічної операції зменшується, мають місце перевитрата і марні втрати активних компонентів.

При імпульсному ін'єктуванні реагентів градієнти тиску значні (наприклад, при нагнітанні за допомогою енергії вибуху градієнти тиску можуть

становити сотні МПа/м), тому насичення масиву відбувається зі швидкістю, що значно перевищує швидкість вторинних реакцій з мінеральною речовиною, і ймовірність безпосереднього контакту ацетилхлориду з пластовим флюїдом (а, відповідно, і ефективність обробки) зростає. Більше того, при імпульсних режимах нагнітання збільшується кількість каналів фільтрації залежно від швидкості навантаження [3], тому насичення порід набуває характеру не локального, а об'ємного поглинання реагентів, що сприяє прискоренню реакцій у масиві.

2. Фільтраційне масоперенесення в поровому просторі гірських порід відзначається відносно невеликою швидкістю через те, що їхня проникність рідко перевищує кілька десятків мілідарсі. Наприклад, для нафтогазових родовищ Західного Сибіру характерна проникність колекторів становить близько  $9,5 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2$ , варіюючись від  $3,2 \cdot 10^{-14}$  до  $1,38 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2$ . На родовищах України проникність колекторів змінюється від близької до нуля величини до величин порядку  $10^{-13} \text{ м}^2$ . В таких умовах при швидкоплинних імпульсних процесах продукти реакції не встигають поширитись по тріщинно-поровому простору порід і протягом деякого часу займають об'єм зони реакції.

3. Поширення тепла є одним з найповільніших фізичних процесів, тому при короткочасних взаємодіях теплота хімічних реакцій, не встигаючи дисипувати в навколишньому середовищі, поглинається продуктами реакції, змінюючи термодинамічний стан останніх.

Ці особливості імпульсних технологій ін'єктування хімічних реагентів у природний масив свідчать про те, що при оцінці їх ефективності необхідно враховувати не тільки хімізм взаємодій, що відбуваються, а й зміну термодинамічного стану продуктів реакцій. Спробуємо хоча б наближено кількісно проаналізувати їх вплив на результат хімічної обробки колекторів.

З теплового балансу реакції за рівнянням (1) видно, що реакція між ацетилхлоридом і водою супроводжується виділенням тепла  $Q_p = 206 \text{ кДж}$  на кожний моль  $\text{CH}_3\text{COCl}$ , що прореагував. Припускаючи в першому наближенні, що процес має адіабатичний характер і тепло, яке виділилось, поглинається лише продуктами реакції, їх температура, з урахуванням зауваження 2, зростає до

$$T = \frac{Q_p - \sum_{i=1}^2 C_{V,i}^p n_i M_i (T_{k,i} - T_{0,i}) - \sum_{i=1}^2 q_i n_i M_i}{\sum_{i=1}^2 C_{V,i}^r n_i M_i}, \quad (4)$$

де  $n_i$  – кількість молів  $i$ -ї речовини в продуктах реакції одного моля ацетилхлориду;  $C_V$  – стандартна мольна теплоємність при сталому об'ємі (для наближених розрахунків можна прийняти, що  $C_V = C_P - R$ );  $R$  – універсальна газова стала;  $C_P$  – стандартна мольна теплоємність при сталому тиску;  $M$  – молярна маса речовини;  $T_k$  – температура кипіння;  $T_0$  – пластова температура;  $q$  – теплота випаровування (індекси «р» і «г» свідчать про рідинний або газоподібний стан речовин відповідно).

Інформацію про ці властивості продуктів реакції (1) наведено в таблиці, де, крім того,  $\gamma_0$  – їх густина;  $\Delta H^\circ$  – стандартна мольна ентальпія утворення.

Речовина	$M$ , г/моль	$C_p$ , Дж/моль	$q$ , кДж/моль	$T_{к}$ , °С	$\gamma_0 \cdot 10^{-3}$ , кг/м <sup>3</sup>	$\Delta H^\circ$ , кДж/моль
Гідроген хлорид (HCl)	36,5	58,2 29,6	16,15	108,6	1,19	-167
Ацетатна кислота (CH <sub>3</sub> COOH)	60,0	123,4	23,70	118,1	1,05	-490

Зрозуміло, що рівняння (4) відповідає ситуації, коли тепла достатньо для випаровування продуктів реакції.

Величина  $T_0$  визначається глибиною свердловини і геотермічним градієнтом на території родовища; для найбільш поширених геологічних умов вона варіюється від кількох десятків до 120...130 °С. Подальші кількісні розрахунки будемо проводити для свердловин глибиною 2,5...3 км з середньою пластовою температурою 85 °С, що характерно для родовищ Західного Сибіру та України.

Використовуючи дані таблиці, за формулою (4) неважко встановити, що при імпульсному ін'єктуванні ацетилхлориду продукти його реакції з пластовою водою в зоні взаємодії нагріваються до температури близько 1200 °С і в початковий період знаходяться в газоподібному стані під тиском  $\sim 138$  МПа. Як бачимо, при імпульсних технологіях ацетилхлоридної обробки привибійних зон свердловин на карбонатних інтервалах продукти реакції набувають газоподібного стану з термодинамічними параметрами, значно вищими за критичні. Порівнюючи одержані дані про температуру і тиск первинних продуктів реакції при імпульсному ін'єктуванні ацетилхлориду в пласт з аналогічними характеристиками дії порохових генераторів тиску [4], легко дійти висновку, що вони здатні виконувати роботу по імпульсному розриву порід привибійної зони не гірше за промислові свердловинні апарати з використанням вибухових матеріалів.

Дійсно, згідно з [5] умова утворення в навколосвердловинній області тріщин ненульового розкриття, що при розвантаженні не змикаються, має вигляд

$$\frac{p_c - p_{пл}}{p_{г.б.}} \gg \frac{\beta}{\beta - 1}, \quad (5)$$

де  $\beta = E_2/E_1$ ;  $E_1$  і  $E_2$  – модулі Юнга гірських порід відповідно при навантаженні і розвантаженні;  $p_c$  – тиск в свердловині;  $p_{пл}$  – пластовий тиск;  $p_{г.б.}$  – бічна складова гірського тиску.

Припускаючи, що  $p_c$  мало відрізняється від тиску продуктів в зоні реакції, для згаданих вище геологічних умов з нормальним пластовим тиском флюїду ( $p_{пл} \approx 25...28$  МПа) при усередненій густині гірських порід  $2,5 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup> знайдемо, що

$$\frac{p_c - p_{пл}}{p_{г.б.}} = \frac{138 - 26,5}{\frac{0,25}{1 - 0,25} \cdot 2,5 \cdot 10^3 \cdot 9,81 \cdot 2750} = 4,96,$$

в той час як величина  $\beta$  для характерних типів карбонатних колекторів нафти і газу коливається в межах 1,48...2,21. Таким чином, при імпульсних ацетилхлоридних обробках зміна проникності привибійної зони визначається не тільки хімічною взаємодією порід з продуктами реакції (1), а й їх механічною дією в стисненому газоподібному стані.

Високі термодинамічні параметри продуктів реакції (1) позначаються на можливих шляхах подальшого розвитку процесу. Відзначимо деякі з них.

1. Гідроген хлорид та ацетатна кислота вступають в реакції з карбонатними покладами, перебуваючи в газоподібному стані. Якщо ці вторинні реакції відбуваються за відсутності вільної чи зв'язаної води, баланс ентальпій утворення речовин, що беруть участь в реакціях (2) і (3), свідчить про те, що в цьому випадку виділяється додаткове тепло, яке підсилює термодинамічні характеристики продуктів первинної реакції. Такий перебіг процесу зберігається доти, доки втрати тепла на випаровування води, що утворюється, не спричинять зниження температури газів нижче критичної величини і початок конденсації, коли  $\text{HCl}$  і  $\text{CH}_3\text{COOH}$  переходять у розчин і процес набуває стандартного вигляду.

2. Якщо породи знаходяться в змоченому стані, тобто на контакті мінеральної речовини і кислот в газоподібному стані знаходиться деяка кількість зв'язаної (адсорбованої) води, а волога та інші речовини, які насичують тріщинно-поровий простір і здатні вільно переміщатись, під тиском газоподібних продуктів реакції (1) відтиснуті в периферійну область, ангідриди кислот, розчиняючись у моно- або полімолекулярному шарі адсорбованої води, утворюють рідку фазу оцтової і соляної кислот, взаємодія яких з мінеральною речовиною, як це видно з реакцій (1)–(3), набуває характеру прискореного автокаталітичного процесу.

3. Якщо пластова вода присутня в надлишковій кількості, реакції (1)–(3) ідуть практично одночасно, а все виділене тепло поглинається продуктами реакції, змінюючи їх термодинамічний стан.

Загальна блок-схема процесів в області імпульсного ін'єктування ацетилхлориду показана на рис. 1.

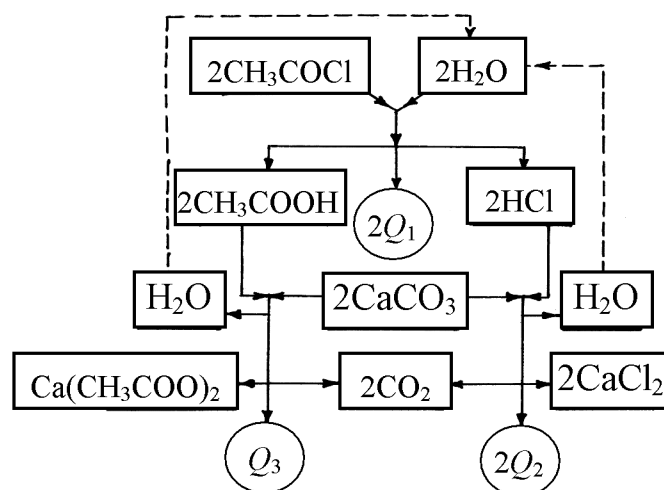
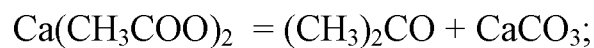


Рис. 1. Блок-схема процесів у карбонатних покладах у зоні ін'єктування ацетилхлориду

Детальний кількісний розрахунок термодинамічного стану кінцевих продуктів реакцій досить складний і вимагає значної кількості вихідних даних і модельної ідеалізації, проте і проведений аналіз переконує в перевагах імпульсних технологій ацетилхлоридної обробки привибійних зон свердловин.

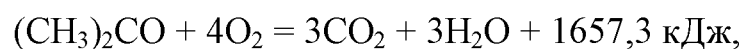
Наближені розрахунки за рекомендаціями, викладеними в [1, 6], показують, що область поширення тріщин розриву під дією стиснених газів може в кілька разів перевищувати зону хімічних взаємодій, сприяючи підвищенню технологічного ефекту ацетилхлоридної обробки навколосвердловинного простору.

Високі термодинамічні параметри продуктів реакцій першої і другої стадій відкривають ще один напрямок подальшого вдосконалення імпульсної технології ацетилхлоридної обробки карбонатних колекторів. Справа в тому, що ацетат кальцію, який утворюється в результаті реакцій (1)–(3), за деяких умов може стати джерелом утворення диметилкетону  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  (ацетону), відповідно до рівнянь хімічних реакцій:

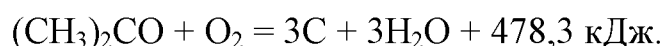


Відомо [7], що при концентраціях 2,91...12,8% ацетон легко вибухає від зовнішнього джерела (піротехнічного пристрою, капсуля-детонатора і т.п.), а при температурі 465 °С самочинно спалахує. Як було показано вище, початкова температура продуктів реакцій цілком достатня для самозаймання ацетону, однак для його збудження (як і для вибуху) необхідна наявність кисневмісної атмосфери в тріщинно-поровому просторі порід, відсутньої як в природних умовах, так і в продуктах реакцій. В той же час створення умов для збудження вибуху чи горіння диметилкетону за рахунок штучного введення кисню або речовин, здатних до розкладу з продукуванням кисню при термобаричних умовах, що реалізуються в реакціях з ацетилхлоридом, є перспективним напрямком розроблення нових технологій обробки привибійних зон свердловин. Причому тепловий ефект від згоряння такого висококалорійного палива, як ацетон, з теплотою  $Q = 31500$  кДж/кг (що майже на 20% більше теплоти згоряння етанолу і в 3,28 рази більше, ніж у рідких ракетних паливах на основі гасу) не тільки супроводжується зростанням тиску газоподібних продуктів реакцій, а й сприяє прогріву привибійної зони свердловини, зниженню в'язкості і збільшенню рухомості як корисних копалин, так і деяких кольматантів, що осідають в порових каналах і тріщинах в процесі експлуатації свердловини і зменшують фільтраційну проникність присвердловинного простору.

Слід відзначити, що тепловий ефект вибуху чи горіння ацетону залежить від вмісту кисню в атмосфері горіння. При надлишку кисню реакція супроводжується утворенням карбон (IV) діоксиду та парів води:



при недостатній кількості кисню утворюється атомарний карбон (сажа):



Викладене переконує, що імпульсні технології ацетилхлоридної обробки привибійних зон нафтових, газових, нагнітальних, артезіанських, геотехнологічних і т.п. свердловин мають ряд безперечних переваг, основними з яких є:

можливість використання теплових ефектів хімічних реакцій в породних масивах;

підсилення ефективності хімічної обробки за рахунок руйнування порід газоподібними продуктами реакцій з високими термодинамічними параметрами;

можливість каскадного перебігу реакцій із зростаючим технологічним ефектом;

зменшення витрати реагентів за рахунок зменшення їх втрат в результаті неконтрольованої інфільтрації.

Досліди, проведені на моделях, в яких продуктивна зона моделювались блоком оолітового вапняка з пористістю біля 14%, показали:

область ін'єктування хімічних реагентів в породний масив приблизно збігається з областями макроруйнування і дилатансійного розуцільнення структури мінеральної речовини; її розміри залежать від конструкції та енергонасиченості свердловинних апаратів; при ін'єктуванні під дією вибуху ця область поширюється на 20...50 радіусів заряду від осередку вибуху;

появу заново утворених вибухами порових каналів і тріщин зареєстровано на відстанях до 60 радіусів заряду, причому середня проникність порід у зоні обробки зростає у 3,9...5,7 рази, що дозволяє розраховувати на збільшення дебіту свердловин у 4...6 разів.

Відзначимо, що в технічному відношенні практична реалізація імпульсних технологій ацетилхлоридної обробки продуктивних зон свердловин проста і доступна, не вимагає залучення дорогого і енергоємного насосно-компресорного устаткування і може бути забезпечена виробничим потенціалом будь-якої територіальної геофізичної організації. Якщо маса ацетилхлориду, що підлягає ін'єктуванню, невелика (до 50...100 кг), обробка свердловин може бути здійснена з використанням свердловинних апаратів, детально описаних у [8]. В разі необхідності ін'єктування більшої кількості ацетилхлориду доцільно використовувати таку технологію. Свердловину вивільнюють від свердловинної рідини періоду експлуатації; нижню її частину до інтервалу перфорації заповнюють важкою, хімічно нейтральною до  $\text{CH}_3\text{COCl}$  рідиною, після чого в неї подається необхідна кількість ацетилхлориду так, щоб виключалась можливість його перемішування з важкою рідиною. В зону розміщення ацетилхлориду спускають один або кілька порохових зарядів (залежно від потужності продуктивного інтервалу) з поплавковим розподільним пристроєм, який запобігає змішуванню  $\text{CH}_3\text{COCl}$  з рідиною, розташованою вище по глибині свердловини. Бажано, щоб її густина була меншою за густину ацетилхлориду. Дзеркало цієї рідини має розташовуватись на глибині не менше 50...100 м від устя свердловини. Порохові заряди спускають на каротажному кабелі, який забезпечує електрозв'язок джерела живлення з електрозапальником. Тиском порохових газів ацетилхлорид через перфораційні отвори витісняється в навколосвердловинний простір.

Можуть бути використані й інші методи імпульсного насичення порід ацетилхлоридом, розглянуті в [1]. Усім цим методам, які відзначаються більшою чи меншою складністю, притаманна основна особливість імпульсно-хімічної обробки привибійних зон свердловин: забезпечення умов для перебігу реакцій з такою швидкістю, щоб термодинамічний стан їх продуктів міг стати фізичною основою додаткових механізмів керування властивостями навколосвердловинного простору з точки зору збільшення продуктивності свердловин при видобутку твердих, рідких і газоподібних копалин.

1. *Взрыво-химические методы* повышения эффективности работ в горном деле и строительстве / А. В. Михалюк, Е. А. Мухин, В. Н. Глущенко, В. А. Бузин. – К.: Вид-во наук. книги, 1994. – 44 с.

2. *Зайцев Ю. В., Балакиров Ю. А.* Технология и техника эксплуатации нефтяных и газовых скважин. – М.: Недра, 1986. – 302 с.

3. *Войтенко Ю. И., Михалюк А. В., Токарчук А. В.* Импульсный гидроразрыв пористой среды // Прикл. механика и техн. физика. – 1992. – № 1. – С. 98–102.

4. *Прострелочно-взрывная аппаратура:* Справочник / Л. Я. Фридляндер, В. А. Афанасьев, Л. С. Воробьев и др. – М.: Недра, 1990. – 270 с.

5. *Краткий справочник* по прострелочно-взрывным работам в скважинах. – М.: Недра, 1982. – 183 с.

6. *Михалюк А. В., Войтенко Ю. И.* Импульсный разрыв пород. – К.: Наук. думка, 1991. – 204 с.

7. *Химия.* Большой энциклопедический словарь. – М.: БРЭ, 1998. – 792 с.

8. *Техника и технология* импульсного разрыва пластов / Ю. Н. Вершинин, А. В. Михалюк, Ю. И. Войтенко, Н. И. Пушня. – К.: Наук. думка, 1988. – 36 с.