

УДК 622.276

**РАЗРАБОТКА КИСЛОТНОГО СОСТАВА ДЛЯ УСЛОВИЙ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ТЕРРИГЕННЫХ
ПОРОД-КОЛЛЕКТОРОВ**

**DEVELOPMENT ACID COMPOSITION FOR THE HIGH
TEMPERATURE CONDITIONS OF TERRIGENOUS
ROCKS-RESERVOIRS**

Подопригора Д.Г., Мардашов Д.В.

**ФГБОУ ВПО «Национальный минерально-сырьевой университет
«Горный», г. Санкт-Петербург, Российская Федерация**

D.G. Podoprighora, D.V. Mardashov

**FSBEI NPE “National Mineral Resources University”, Saint-Petersburg,
the Russian Federation**

e-mail: podoprighora-1990@mail.ru

Аннотация. Тенденция развития нефтегазовой отрасли последних лет ведет к тому, что такие методы интенсификации притока, как гидроразрыв пласта или кислотные обработки используются при освоении и вводе скважин в эксплуатацию. Кислотная обработка все чаще применяется при вводе добывающих скважин в эксплуатацию после бурения или глушения при проведении ремонтных работ.

Несмотря на то, что кислотные обработки применяются в нефтегазовой промышленности очень давно, всех проблем, возникающих при их проведении, так и не удалось решить в полной мере.

Данная статья посвящена разработке кислотного состава для применения в низкопроницаемых терригенных породах-коллекторах с повышенной карбонатностью. В процессе обработок коллекторов такого

типа глинокислотой важно не допустить выпадения нерастворимых осадков фторида кальция (CaF_2). Таким образом, стоит очень аккуратно подходить к вопросу подбора концентрации фторсодержащих агентов в составе разрабатываемых кислот.

В процессе проведения лабораторных исследований получены зависимости скорости растворения и доли растворения кварца и мрамора от времени. Проведено сравнение данных зависимостей для стандартной глинокислоты и кислотных составов на основе муравьиной кислоты и бифторида аммония. Выявлены зависимости изменения осадкоудерживающей способности кислотных составов от концентрации в их составе муравьиной кислоты и бифторида аммония. Установлено, что введение муравьиной кислоты в состав позволяет увеличить время нейтрализации кислотного состава, а это, в свою очередь, будет способствовать увеличению глубины обработки призабойной зоны пласта, в отличие от стандартной кислоты.

Abstract. The trend of development of the oil and gas industry in recent years leads to the fact that such methods of stimulation, like hydraulic fracturing or acid treatments are used during the development and commissioning of wells in operation. Acid treatment is often used when entering producing wells after drilling or choke during repair works. Despite the fact that the acid treatment used in oil and gas industry for a very long time, all the problems arising from their implementation, have not been fully solved. This article is devoted to the development of acidic composition for use in low-permeability terrigenous rocks-reservoirs with high carbonate content. In the process of treatments collectors of this type of mud acid is important to prevent the deposition of insoluble precipitation of calcium fluoride (CaF_2). Thus, you should very carefully approach the issue of selecting the concentration of fluorine-containing agents in the composition of the developed acids. In the process of conducting laboratory studies of the dependences of the dissolution rate and the proportion of dissolution of quartz and marble from time to time. A comparison of the data

dependencies for standard glyoxylate and acid compositions on the basis of formic acid and ammonium bifluoride. Based on changes sadkovaya ability of acid solutions of concentration in their composition of formic acid and ammonium bifluoride. It is established that the introduction of formic acid in the composition allows to increase the time of neutralization of the acid, and this, in turn, will contribute to increasing the depth of processing bottom-hole formation zone, unlike the standard acid.

Ключевые слова: кислотная обработка, муравьиная кислота, бифторид аммония, терригенная порода-коллектор.

Key words: acid treatment, formylic acid, bifluoride, terrigenous rock-reservoir.

В последнее время способы воздействия на продуктивные нефтегазоконденсатные пласты, которые раньше относились к методам интенсификации притока, все чаще используют при освоении и вводе скважин в эксплуатацию. Одним из таких способов является кислотная обработка (КО) скважин, проводимая после бурения или глушения скважин. Целью обработки призабойной зоны пласта (ПЗП) является устранение ее загрязнений, которые могут происходить вследствие фильтрации бурового раствора (БР) и его фильтрата в продуктивный пласт в процессе первичного вскрытия, фильтрации тампонажных составов при цементации обсадных колонн, при работах связанных со вторичным вскрытием пласта, а также фильтрацией жидкостей глушения при проведении ремонтных работ. Одна из таких проблем рассмотрена в работе [3], решению которой были посвящены данные исследования.

Стандартный подход к выбору технологии обработки призабойной зоны (ОПЗ) опирается только на такой параметр, как эффективная мощность продуктивного пласта. Оптимальная же технология, дающая максимальный эффект, прежде всего подбирается с учетом причины загрязнения ПЗП,

принятием во внимание таких параметров пласта, как температура, фильтрационно-емкостные свойства, гранулометрический и минералогический состав пород, химический состав пластовых флюидов [4].

Разработка кислотного состава, которая описана в данной статье, посвящена решению проблемы КО в низкопроницаемом терригенном пласте с каолинитово-карбонатным цементом (содержанием до 25%) и высокой пластовой температурой (95 °С), после воздействия на него технологической жидкостью (буровым раствором), приготовленной на основе полимера-ксантана с карбонатным наполнителем (мраморная крошка) [3].

Успешность традиционных КО в низкопроницаемых песчаниках с высоким содержанием карбоната при помощи глиноуксусной кислоты (ГУ) зачастую оказывается невысокой за счет того, что вся кислота расходуется в приквацинной зоне на реакции с карбонатами и глинами, при этом имеется опасность образования нерастворимых осадков фторидов, возникающих при реакции плавиковой кислоты с кальцийсодержащими породами. Чтобы избежать этих проблем иногда прибегают к полной или частичной замене сильных минеральных кислот, таких как HCl, на слабые органические кислоты, такие как муравьиная или уксусная кислоты. Эти органические кислоты имеют низкую концентрацию ионов водорода в растворе по сравнению с HCl и реакция с породой идет медленнее [5]. Таким образом, органические кислоты и содержащие их водные растворы объединяют в себе два положительных для пластовых условий качества: пролонгированное время реакции с карбонатной составляющей породы и повышенная поверхностная активность на различных границах раздела фаз. Очевидно, наиболее целесообразным является их использование в качестве перфорационной среды на этапе вторичного вскрытия продуктивных пластов, первичных раскольматирующих обработок ПЗП, глубокого воздействия на низкопроницаемых объектах, а также в качестве стабилизаторов ионов Fe^{3+} при добавках в кислотный состав (КС) [1].

Так как КС подбирался для терригенного пласта, то на начальном этапе проводились эксперименты по определению растворяющей способности КС в отношении кварца. Для этого были подготовлены стандартные концентрации кислот, используемых на промыслах, но в них часть соляной кислоты (50%) заменялась на муравьиную, а вместо плавиковой кислоты использовался бифторид аммония (БФА). Первые 4 исследуемых состава представляли по кислотности эквивалент 3% (1,5% HCl + 1,95% HCOOH), 6 % (3% HCl + 3,9% HCOOH), 8% (4% HCl + 5,2% HCOOH) и 10% (5% HCl + 6,5% HCOOH) соляной кислоты с 1% бифторида аммония (NH₄F*HF) в каждом. Также для сравнения была взята ГК, часто используемая на промыслах, с содержанием 10% HCl + 1,5% HF + 0,5% лимонной кислоты. В процессе проведения эксперимента использовались кварцевые пластины с размерами 25×10×1 мм. Вначале пластины мылись дистиллированной водой и протирались ацетоном, затем сушились в термошкафу до неизменной массы. После подготовки пластины взвешивались на лабораторных весах с точностью до 0,0001 г. Затем в 6-ти пластиковых стаканах с крышками подвешивались кварцевые пластины таким образом, чтобы они не касались стенок и дна стакана. В каждый из стаканов заливался КС, прогретый до 95 °С, объем состава при этом превышал площадь поверхности пластины в 2,5 раза. Пластины выдерживались при 95 °С в течение 5, 15, 30, 60, 120 и 180 минут, после чего извлекались из стакана и промывались 0,5 N раствором натрия гидроксиды и дистиллированной водой, сушились в термошкафу до постоянной массы, затем взвешивались. Скорость растворения и количество растворенного кварца вычислялась по формулам 1 и 2 соответственно:

$$V = \frac{m_1 - m_2}{S \cdot t}, \quad (1)$$

где m_1 – масса кварцевой пластины до эксперимента, г;

m_2 – масса кварцевой пластины после эксперимента, г;

t – время эксперимента, час;

S – площадь поверхности кварцевой пластины, м^2 ;

V – скорость растворения кварцевой пластины, $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$.

$$P = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где P – доля растворенного кварца, %;

m_1 – масса кварцевой пластины до эксперимента, г;

m_2 – масса кварцевой пластины после эксперимента, г.

В результате были получены зависимости скорости растворения и доли растворенного кислотным составом кварца от времени (рисунки 1-2).

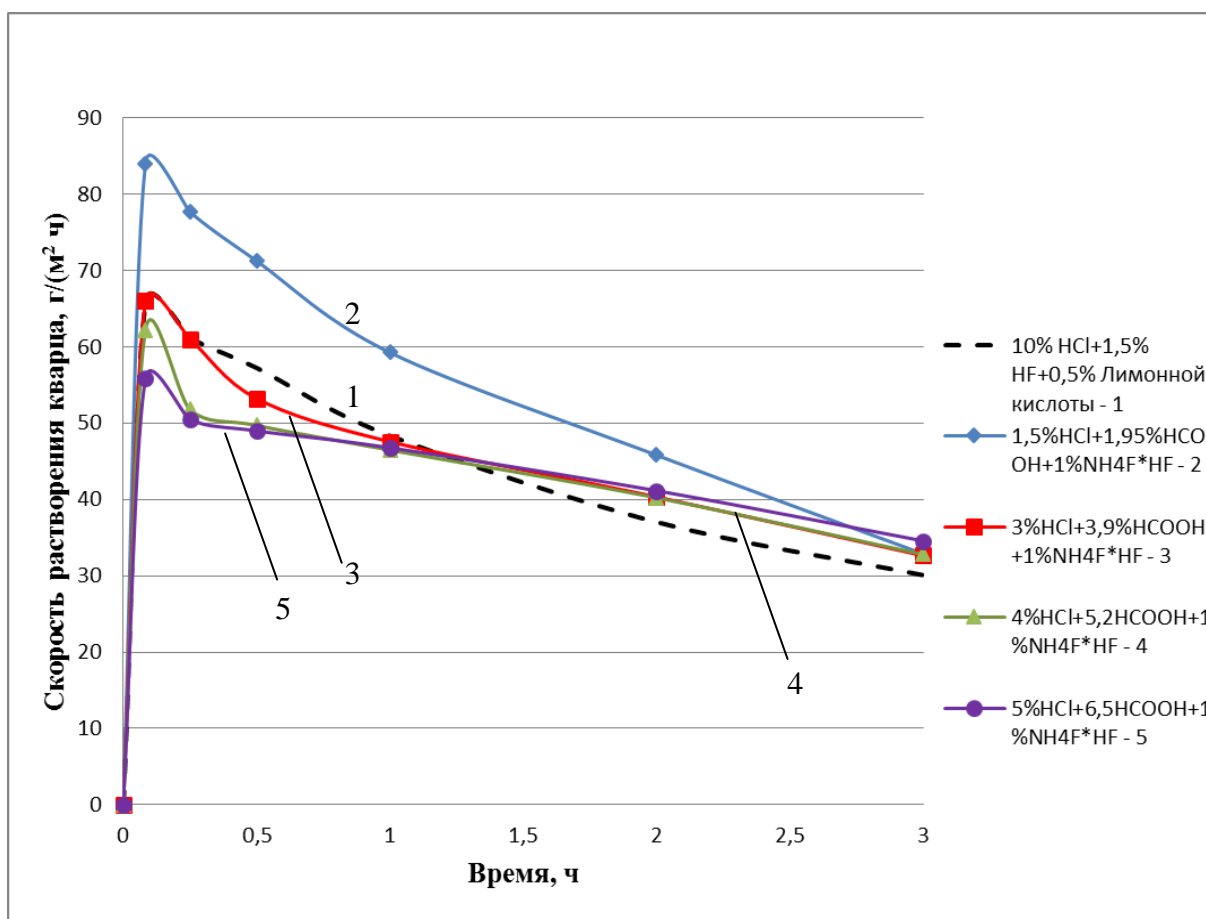


Рисунок 1. Скорость растворения кислотными составами кварца при 95 °С

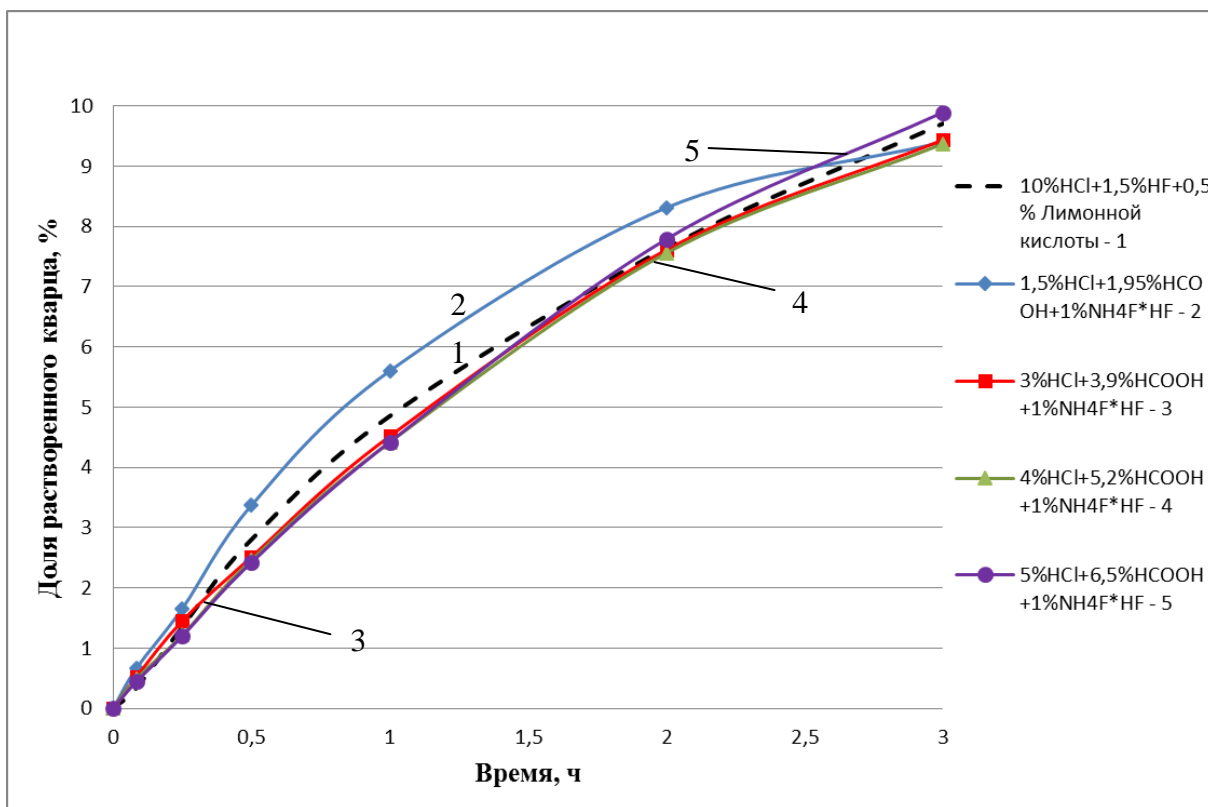


Рисунок 2. Доля растворенного кварца кислотными составами при 95 °С

Согласно полученным зависимостям, различное содержание соляной и муравьиной кислот влияет в основном на скорость реакции в процессе эксперимента, в частности, с увеличением концентраций кислот в составе растворение кварца идет более равномерно, но общая доля растворенного кварца во всех случаях практически одинакова и составляет около 10% через 3 часа. Традиционный глинокислотный состав (10% HCl + 1,5% HF) растворяет такое же количество кварца, как и составы, включающие в себя 1% БФА.

Далее исследовалась реакционная способность данных составов по отношению к карбонатной составляющей породы. Скорость растворения и доля растворенного карбоната определялись по такой же методике, как и в случае с кварцем, только вместо пластин использовались мраморные цилиндры диаметром 3 см и толщиной 1 см. Одновременно с этим экспериментом оценивалась осадкоудерживающая способность (ОС) КС по отношению к фторидам кальция. Для этого отработанная кислота после

60, 120 и 180 минут пропускалась через фильтры «синяя лента», после чего определялась масса осадка. Осадкоудерживающая способность вычислялась по формуле 3.

$$Q = \frac{\Delta m - m_{\text{ос}}}{\Delta m} \cdot 100\%, \quad (3)$$

где Q – осадкоудерживающая способность КС, %;

Δm – количество растворенной породы, г;

$m_{\text{ос}}$ – масса осадка, г.

Согласно полученным зависимостям скорости растворения и доли растворенного мрамора от времени (рисунки 3-4) можно сделать следующие выводы. Наибольшей скоростью растворения в начальный момент времени (5 минут) обладает кислотный состав, содержащий 10% HCl + 1,5% HF + 0,5% лимонной кислоты, но через 15 минут скорость реакции этого состава становится ниже скорости реакции состава, включающего 5% HCl + 6,5% HCOOH + 1% NH₄F*HF. Также при анализе доли растворенного мрамора (рисунок 4) наблюдается полная нейтрализация традиционного ГК состава уже через 30-60 минут, в то время как составы, содержащие муравьиную кислоту и БФА, активны на протяжении всего времени эксперимента (3 часа). Таким образом, стандартная ГК может нейтрализоваться уже в прискважинной зоне, после чего вглубь пласта будут продавливаться продукты реакции отработанной кислоты, вследствие чего глубина обработки ПЗП будет невелика. В свою очередь составы, содержащие муравьиную кислоту и БФА, могут обеспечить более глубокое воздействие на ПЗП при КО терригенных коллекторов с каолинитово-карбонатным цементом. При всем этом, увеличение скоростей реакции и общей доли растворенного мрамора кислотными составами № 2, 3, 4 и 5 (рисунки 3-4) относительно друг друга объясняется возрастанием концентраций соляной и муравьиной кислот, которые являются наиболее реакционно-активными в отношении карбонатов.

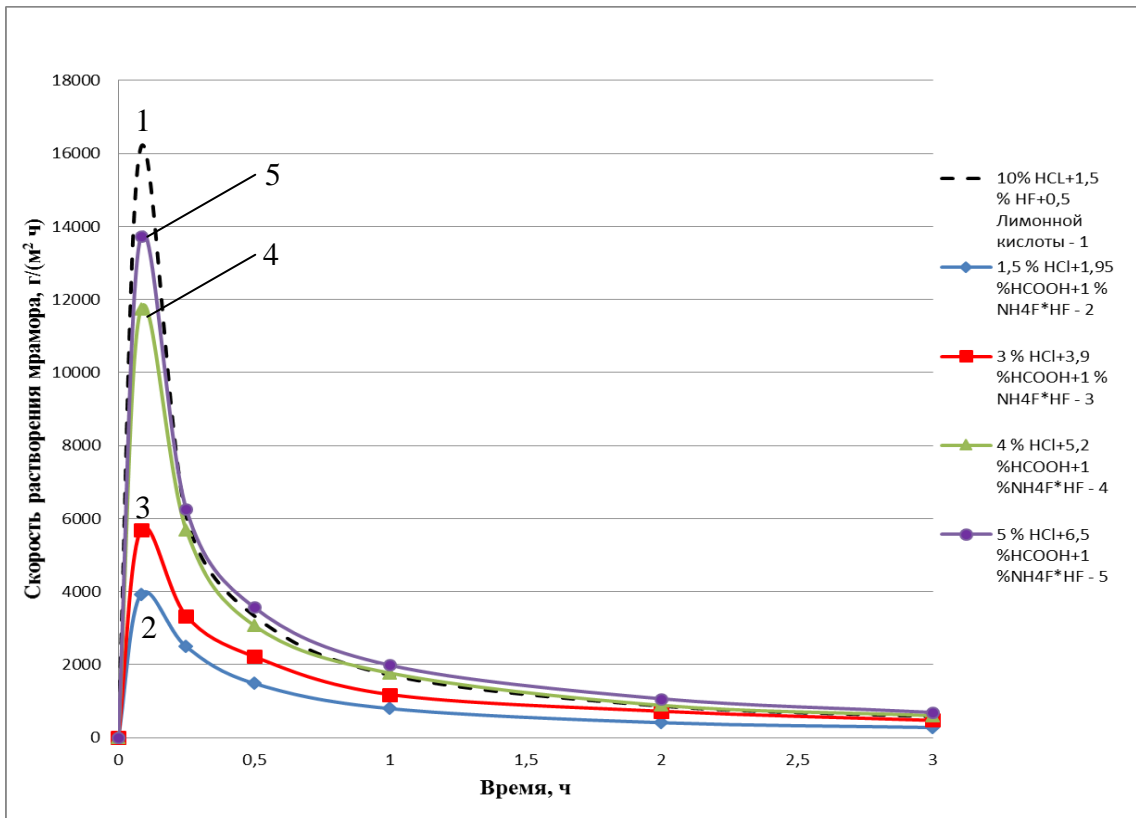


Рисунок 3. Скорость растворения мрамора кислотными составами при 95 °С

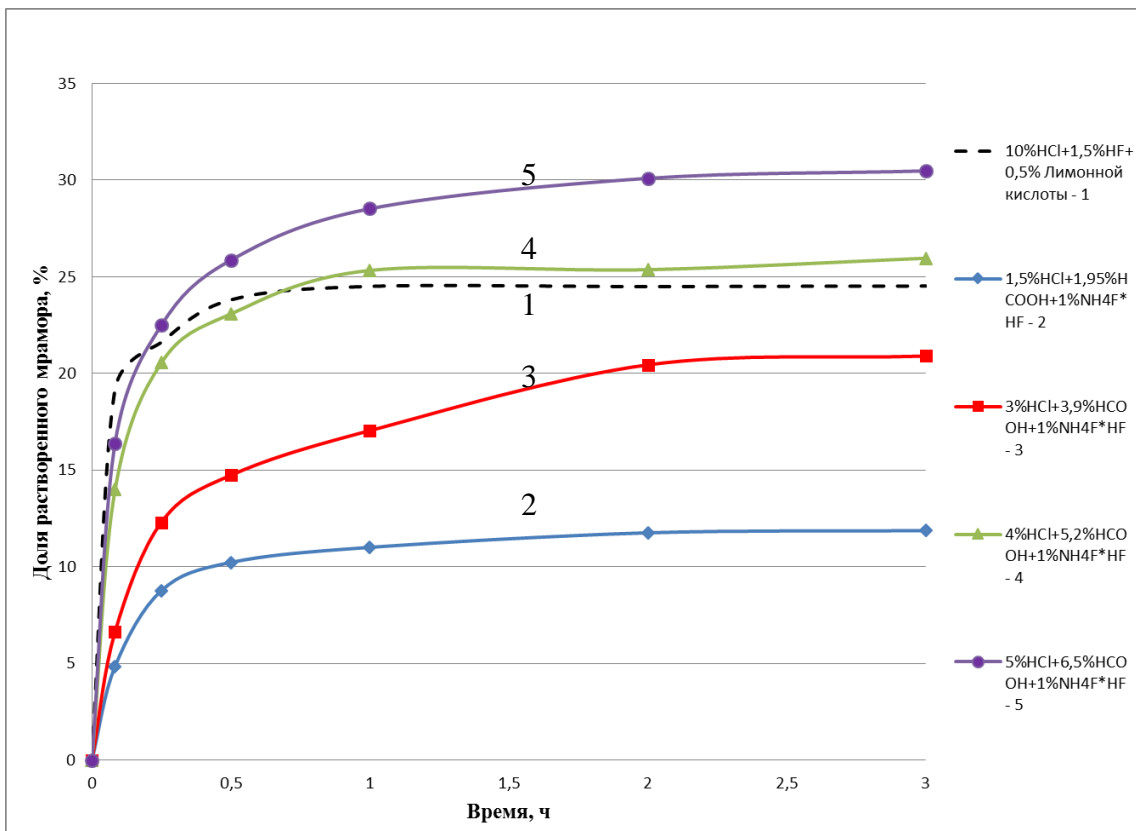
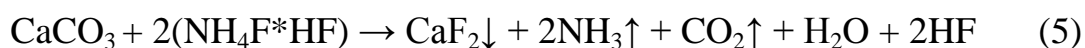


Рисунок 4. Доля растворенного мрамора кислотными составами при 95 °С

Результаты исследований осадкоудерживающей способности КС представлены на рисунке 5. Из рисунка видно, что наименьшей ОС (не более 60%) по отношению к фторидам кальция через 3 часа обладает КС, содержащий 1,5% HCl + 1,95% HCOOH + 1% NH₄F*HF. Составы, содержащие 3% HCl + 3,9% HCOOH + 1% NH₄F*HF и 4% HCl + 5,2% HCOOH + 1% NH₄F*HF, обладают ОС 78 и 80% соответственно. У традиционного ГК состава (10% HCl + 1,5% HF) ОС составляет 79%. Состав, содержащий 5% HCl + 6,5% HCOOH + 1% NH₄F*HF, показал наилучший результат – ОС составила 83%. Таким образом, возрастание осадкоудерживающей способности у кислотных составов № 2, 3, 4 и 5 (рисунок 5) объясняется увеличением содержания муравьиной кислоты в их составе. В свою очередь такие органические кислоты, как муравьиная или уксусная, являются хелатообразующими агентами и образуют комплексы с ионами Ca²⁺, тем самым не давая им возможности генерировать нерастворимый осадок фтористого кальция CaF₂↓ при взаимодействии карбонатной составляющей породы с плавиковой кислотой или БФА (реакции 4 и 5) [2, 5].



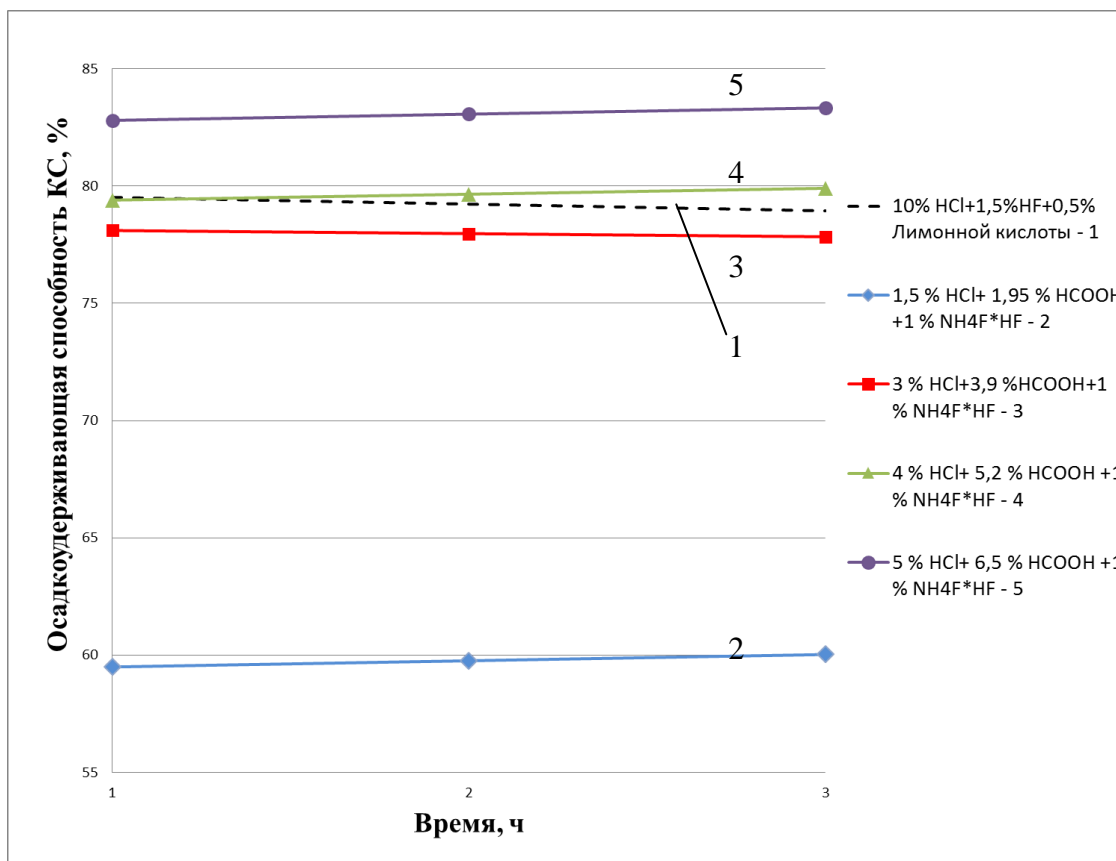


Рисунок 5. Зависимость осадкоудерживающей способности КС от времени при 95 °С

Анализ внешнего вида мраморного диска, обработанного традиционным кислотным составом (10% HCl + 1,5% HF), показал наличие на нем отчетливых следов выпавших фторидов кальция (рисунок 6).

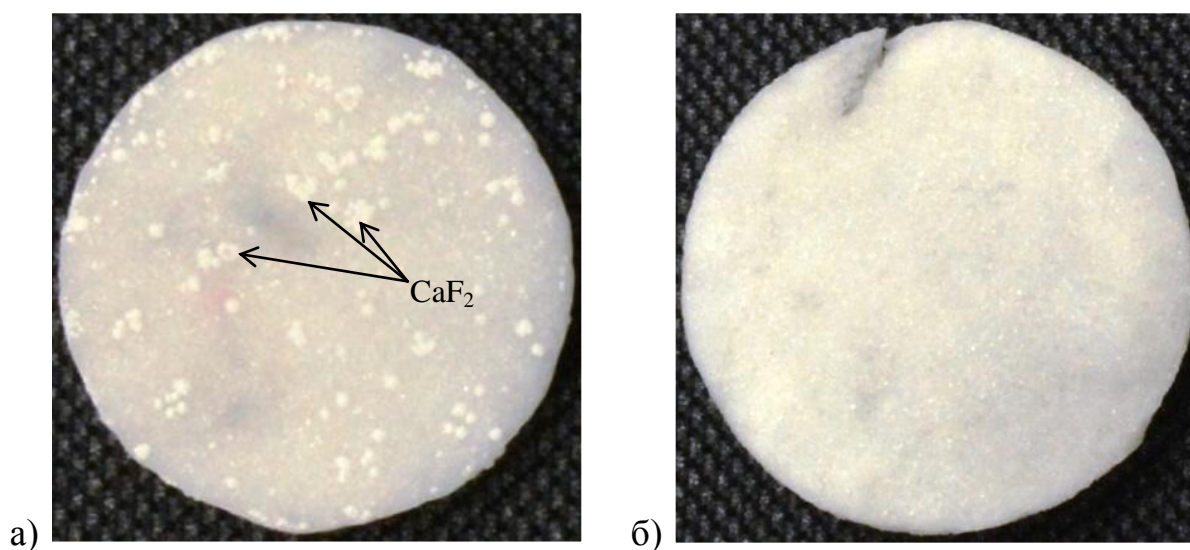


Рисунок 6. Внешний вид мраморного диска после обработки его кислотой:
 а – 10% HCl + 1,5% HF + 0,5% лимонной кислоты;
 б – 5% HCl + 6,5% HCOOH + 1% NH₄F*HF

Таким образом, для дальнейших лабораторных исследований были выбраны составы с наилучшими показателями осадкоудерживающей способности: 4% HCl + 5,2% HCOOH + 1% NH₄F*HF и 5% HCl + 6,5% HCOOH + 1% NH₄F*HF. Целью дальнейших лабораторных исследований было обоснование оптимальной концентрации в данных КС бифторида аммония. В результате чего к выбранным КС добавлялось 2 и 3% БФА, после чего повторно исследовались скорость реакции и доля растворенного кварца, а также ОС кислот (рисунки 7, 8, 9).

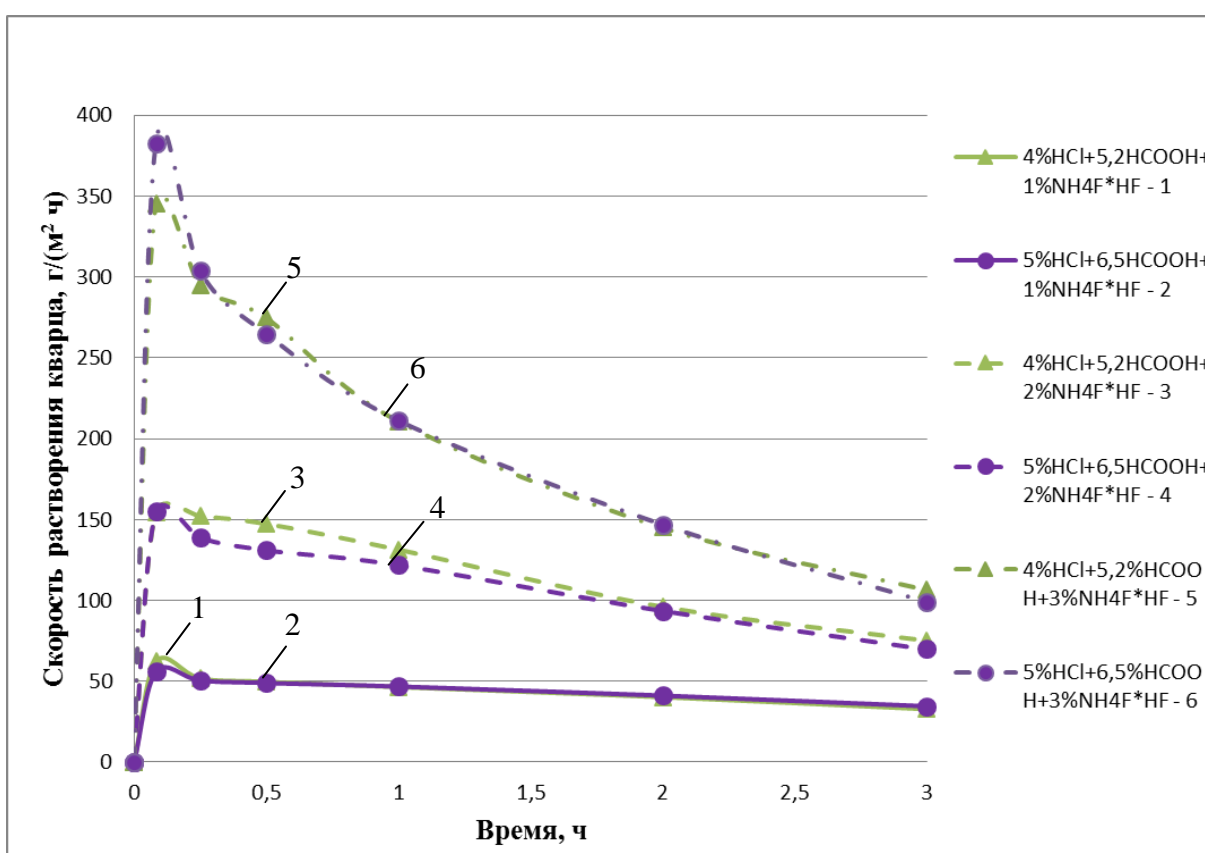


Рисунок 7. Скорость растворения кварца КС с содержанием бифторида аммония в растворе 1, 2 и 3% при 95 °С

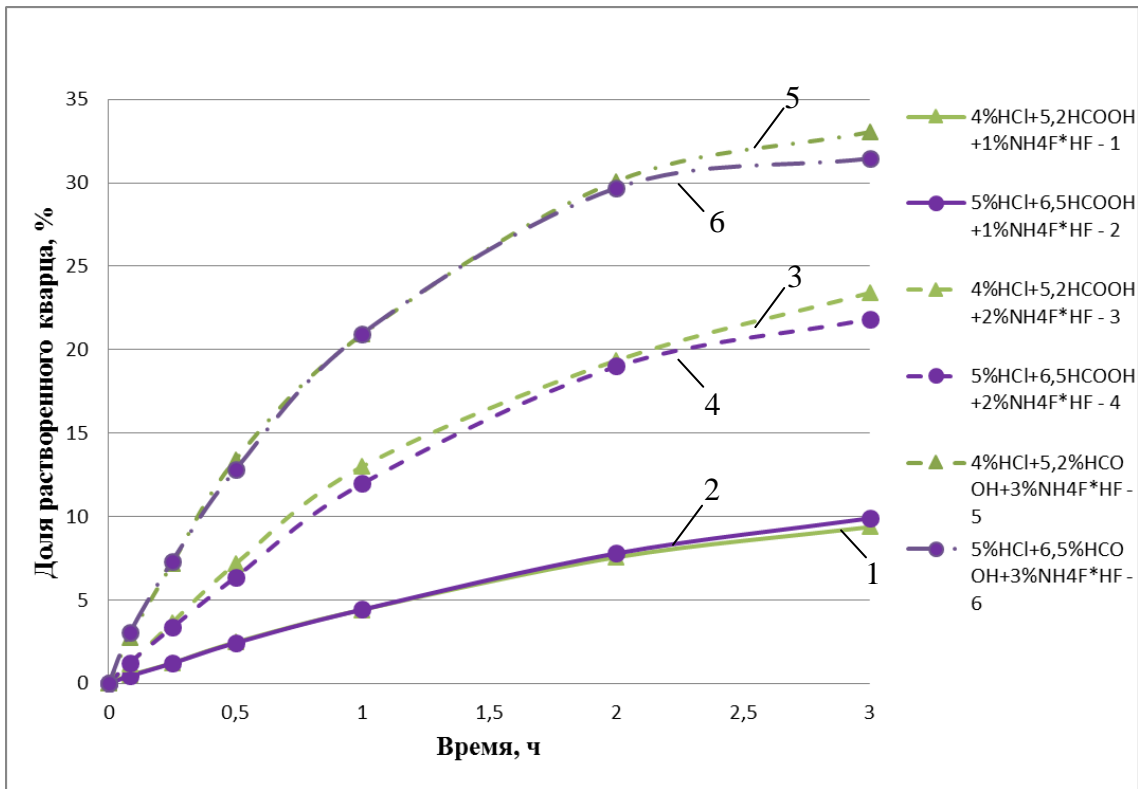


Рисунок 8. Доля растворенного кварца КС с содержанием бифторида аммония в растворе 1, 2 и 3% при 95 °С

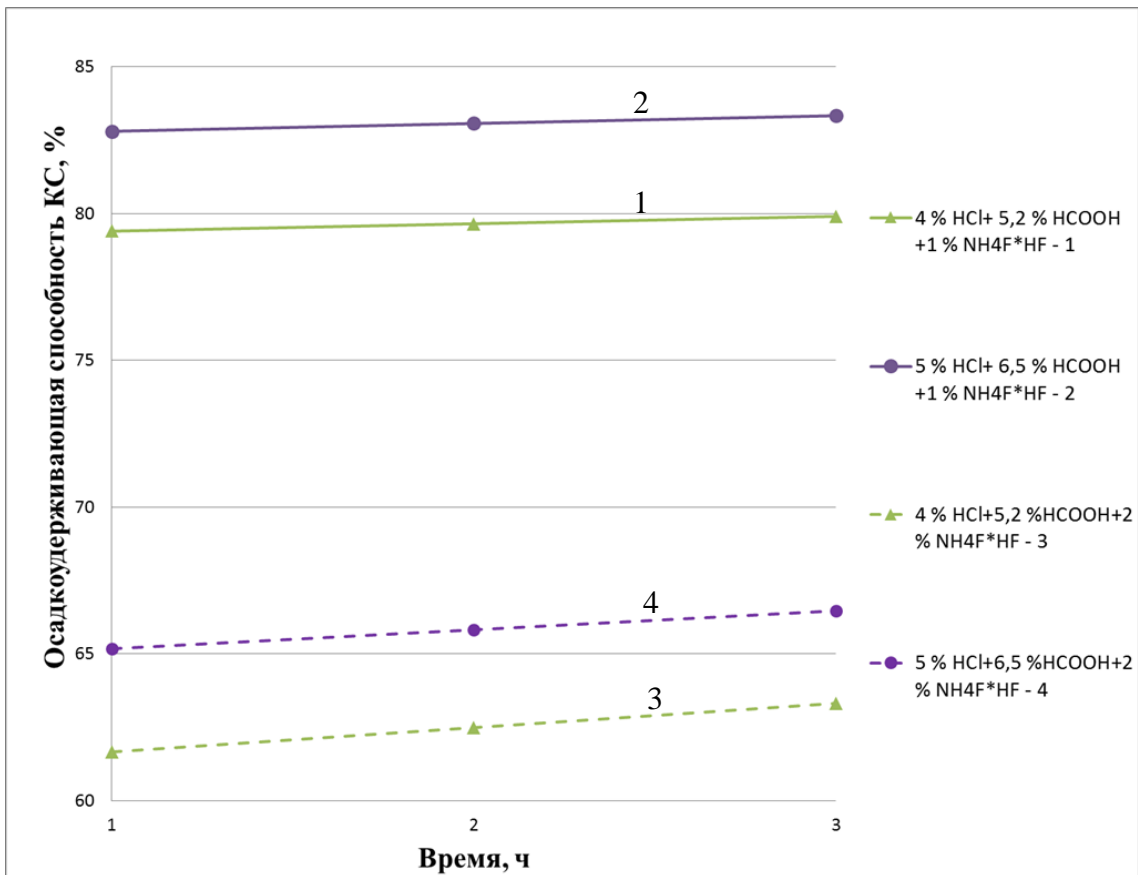


Рисунок 9. Зависимость осадкоудерживающей способности КС от времени при 95 °С

Анализируя полученные зависимости по растворению кварца кислотными составами с различным содержанием БФА, можно сделать вывод, что при увеличении его концентрации в КС возрастают скорость реакции и доля растворенного кварца, что закономерно. При этом КС, содержащие 2 и 3% БФА, растворяют 23 и 33% кварца соответственно.

Кислотные составы, содержащие 2% БФА, обладают низкой осадкоудерживающей способностью (рисунок 9). У состава 4% HCl + 5,2 % HCOOH + 2% NH₄F*HF ОС составляет 63% после 3 часов эксперимента, а у состава 5% HCl + 6,5% HCOOH + 2% NH₄F*HF – 66,5%. Если сравнивать ОС составов с 1 и 2% БФА, то она снижается с ростом концентрации БФА на 16,5%. Таким образом кислотные составы, содержащие большую концентрацию БФА, не были рекомендованы для дальнейших исследований по причине их более низкой ОС.

Выводы

1. Замена в глинокислотных составах части соляной кислоты на муравьиную приводит к увеличению времени их нейтрализации и, как следствие, может способствовать более глубокой обработке ПЗП в сравнении с раствором стандартной глинокислоты (10% HCl + 1,5% HF).

2. Кислотные составы, содержащие 1% БФА, обладают такой же растворяющей способностью кварца через 3 часа (~10%), как и традиционная глинокислота.

3. Кислотные составы (4% HCl + 5,2 % HCOOH + 1% NH₄F*HF и 5% HCl + 6,5% HCOOH + 1% NH₄F*HF) обладают лучшей ОС по отношению к фторидам кальция в сравнении со стандартной ГК (10% HCl + 1,5% HF), что может способствовать снижению вероятности образования нерастворимых осадков (фторидов) в фильтрационных каналах пород-коллекторов.

4. Увеличение содержания БФА в КС с 1 до 2% приводит к увеличению растворяющей способности в отношении кварца, но при этом снижается ОС (на 16,5%).

5. На основании проведенных лабораторных исследований для условий высокотемпературных продуктивных пластов с полимиктовыми карбонатосодержащими песчаниками подобраны КС, содержащие 4% HCl + 5,2% HCOOH + 1% NH₄F*HF и 5% HCl + 6,5% HCOOH + 1% NH₄F*HF. Данные составы в сравнении с традиционными ГК (10% HCl + 1,5% HF) позволят увеличить глубину обработки ПЗП и снизить степень ее кольматации нерастворимыми осадками (фторидами).

Список используемых источников

1 Глущенко В.Н., Силин М.А. Нефтепромысловая химия; Изд. В 5-ти т. М.: Интерконтакт Наука. 2010. Т. 4. Кислотная обработка скважин. С. 249-250.

2 Глущенко В.Н., Силин М.А. Нефтепромысловая химия; Изд. В 5-ти т. М.: Интерконтакт Наука. 2009. Т.1. Растворы электролитов 588 с.

3 Подопригора Д.Г., Петухов А.В., Сюзев О.Б. Лабораторные исследования изменения фильтрационно-емкостных свойств полимиктовых песчаников при их вскрытии полимерным буровым раствором // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2015. №1. URL: http://ngtp.ru/rub/12/10_2015.pdf

4 Петров И.А., Азаматов М.А., Дрофа П.М. Комплексный подход к обработке призабойной зоны пласта, как способ интенсификации добычи // Георесурсы. 2010. № 1(33). С. 7-10.

5 Силин М.А., Магадова Л.А., Цыганков В.А. Эффективные жидкости для интенсификации нефтедобычи высококарбонатных терригенных коллекторов с повышенными и экстремально высокими температурами // Технологии нефти и газа. 2011. № 3. С. 16-19.

References

- 1 Glushhenko V.N., Silin M.A. Neftepromyslovaja himija; Izd. V 5-ti t. M.: Interkontakt Nauka. 2010. T. 4. Kislotnaja obrabotka skvazhin. S. 249-250. [in Russian].
- 2 Glushhenko V.N., Silin M.A. Neftepromyslovaja himija; Izd. V 5-ti t. M.: Interkontakt Nauka. 2009. T.1. Rastvory jelektrolitov 588 s. [in Russian].
- 3 Podoprigora D.G., Petuhov A.V., Sjuzev O.B. Laboratornye issledovanija izmenenija fil'tracionno-emkostnyh svojstv polimiktovyh peschanikov pri ih vskrytii polimernym burovym rastvorom // Neftegazovaja geologija. Teorija i praktika. 2015. №1. URL: http://ngtp.ru/rub/12/10_2015.pdf [in Russian].
- 4 Petrov I.A., Azamatov M.A., Drofa P.M. Kompleksnyj podhod k obrabotke prizabojnoj zony plasta, kak sposob intensivnizacii dobychi // Georesursy. 2010. № 1(33). S. 7-10. [in Russian].
- 5 Silin M.A., Magadova L.A., Cygankov V.A. Jeffektivnye zhidkosti dlja intensivnizacii neftedobychi vysokokarbonatnyh terrigennyh kollektorov s povyshennymi i jekstremal'no vysokimi temperaturami // Tehnologii nefti i gaza. 2011. № 3. S. 16-19. [in Russian].

Сведения об авторах

About the authors

Подопригора Д.Г., аспирант кафедры «Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений» ФГБОУ ВПО «Национальный минерально-сырьевой университет «Горный» г. Санкт-Петербург, Российская Федерация

D.G. Podoprigora, Post-Graduate Student of the Chair “Development and Operation of Oil and Gas Fields”, FSBEI HPE “National Mineral Resources University”, Saint-Petersburg, the Russian Federation

e-mail: podoprigora-1990@mail.ru

Мардашов Д.В., канд. техн. наук, доцент кафедры «Разработка и эксплуатации нефтяных и газовых месторождений» ФГБОУ ВПО «Национальный минерально-сырьевой университет «Горный» г. Санкт-Петербург, Российская Федерация

D.V. Mardashov, Candidate of Engineering Sciences, Associate Professor of the Chair “Development and Operation of Oil and Gas Fields”, FSBEI HPE “National Mineral Resources University”, Saint-Petersburg, the Russian Federation