

УДК 622.276

Л.А. Магадова, д.т.н., профессор, e-mail: magadova0108@himeko.ru; **М.А. Силин**, д.х.н., профессор;
В.Р. Магадов; Д.Н. Малкин; В.С. Дьяченко; В.В. Пономарева, РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина

ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗНЫХ СОЛЕЙ ОРГАНИЧЕСКИХ ОРТОФОСФОРНЫХ ЭФИРОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В ТЕХНОЛОГИИ НАПРАВЛЕННОЙ КИСЛОТНОЙ ОБРАБОТКИ КАРБОНАТНОГО ПЛАСТА¹

INVESTIGATION OF HYDROCARBON GELS based on ORGANIC orthoPHOSPHORIC ETHER IRON SALTS APPLIED FOR carbonate RESERVOIR selective ACIDizing TECHNOLOGY

L. Magadova, M. Silin, V. Magadov, D. Malkin, V. Dyachenko, V. Ponomareva, Gubkin Russian State University of Oil and Gas

Hydrochloric acid treatments of carbonate sediments are widely used in development practice for well performance stimulation. Efficiency of such treatments is not high enough due to formation damage caused by sediments and emulsions produced after interaction of hydraulic acid and highly resin and asphaltene saturated oils. Use of developed hydrocarbon gel based on gelling complex "Himeko-N" and diesel fuel during selective acidizing helps to create water shut-off screen. This happens due to reservoir surface modification with hydrocarbon gel decomposition products.

Keywords: oil recovery intensification, hydrocarbon gel, interfacial tension, slowing down the reaction between the acid and the rock, waterproofing screen.

В течение последних лет в нефтяной промышленности России наблюдается устойчивая тенденция к ухудшению структуры запасов нефти, что проявляется в росте трудноизвлекаемых запасов с низкими дебитами скважин, увеличении количества вводимых в разработку месторождений с осложненными геолого-физическими условиями, повышении удельного веса карбонатных коллекторов с низкой проницаемостью и высокой вязкостью нефти.

Добыча нефти из карбонатных коллекторов сопряжена со специфическими

трудностями. Основной особенностью карбонатных пород коллекторов является сложность строения их порового пространства, представленного порами, кавернами, трещинами. Карбонатные пласты обладают высокой неоднородностью, расчлененностью, прерывистостью, сложными горно-геологическими условиями залегания флюидов, наличием в породах твердых битумов, изменением свойств нефтей по толщине пласта, а также различными пластовыми температурами и минерализацией пластовых вод [1].

Ухудшение коллекторских свойств продуктивного пласта может наступить в процессе эксплуатации скважин вследствие выпадения солей, образования стойких эмульсий, отложения смол, асфальенов, парафинов и продуктов коррозии в фильтровой части ствола скважины, проникновения в поры и трещины пласта технологических жидкостей, применяемых при глушении и ремонте скважин.

В сложившихся условиях необходимым является создание и внедрение новых технологий воздействия на нефтяной

¹ Проведение НИР в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг.

пласт с целью получения высоких технико-экономических показателей разработки месторождений.

Для интенсификации работы скважин в практике разработки карбонатных отложений широкое применение находят соляно-кислотные обработки (СКО), однако эффективность этих обработок невысока.

Причины низкой эффективности СКО в следующем: кислота при обработке попадает преимущественно в интервалы с повышенной водонасыщенностью; скорость реакции кислоты с породой в водонасыщенных интервалах очень высокая, а в нефтенасыщенных – слишком низкая (наблюдается эффект смачиваемости), в результате кислота обрабатывается в водонасыщенных коллекторах, в связи с чем становится актуальным применение водоизолирующих составов и отсекаание водонасыщенных пропластков в процессе кислотной обработки; в трещиноватопоровых коллекторах кислота обрабатывает преимущественно поверхность трещин, не затрагивая матрицу [2].

В последнее время для интенсификации скважин в карбонатных коллекторах нашли применение такие современные методы, как направленная солянокислотная обработка призабойной зоны пласта (НСКО) и солянокислотный разрыв пласта (СКР).

Направленная солянокислотная обработка является одним из наиболее распространенных видов воздействия на карбонатный коллектор с целью увеличения продуктивности скважины. В качестве отклонителей для направленных кислотных обработок могут быть использованы эмульсии, пены, загущенные жидкости на водной или углеводородной основе.

Известно, что при взаимодействии растворов соляной кислоты с нефтью, содержащей высокое количество смол и асфальтенов, происходит образование осадков и эмульсий, кольматирующих поровое пространство коллектора.

В работе [3] рассматривается способность образования таких соединений на контакте соляной кислоты и углеводородного геля, полученного на основе белорусских нефтей и комплекса гелирующего «Химек-Н». В результате взаимодействия углеводородного геля

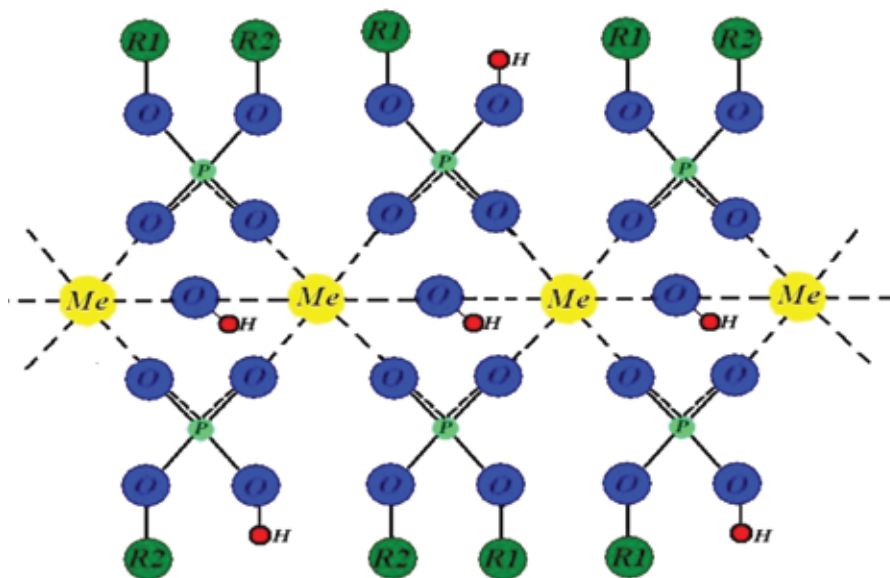


Рис. 1. Образование ассоциированного комплекса при растворении в углеводородных жидкостях солей органических ортофосфорных эфиров

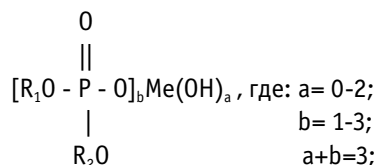
и соляной кислоты образуется слой осадков асфальтенов и смол, обладающий селективным изолирующим воздействием на водонасыщенные пропластки.

В научно-образовательном центре «Промысловая химия» (НОЦ ПХ) совместно с ООО «РН-УфаниПИНЕФТЬ» разработана технология направленной солянокислотной обработки добывающих скважин, вскрывающих карбонатные коллектора, с использованием в качестве отклонителя углеводородного геля на основе дизельного топлива и комплекса гелирующего «Химек-Н». В качестве кислотного состава предлагается 12–24%-ный раствор соляной кислоты, содержащий ингибитор коррозии ИКУ-118 и многофункциональный ПАВ Нефтенол К марки НК-ФД, включающий добавку водорастворимого полимера – понизителя трения. Технология успешно применяется в ООО «РН-Северная нефть».

Углеводородные гели на основе железных солей органических ортофосфорных эфиров получают растворением в углеводородных жидкостях гелеобразователя – смеси алкилфосфорных эфиров, преимущественно диалкилфосфорных эфиров и активатора на основе соединений железа. В результате взаимодействия между гелеобразователем и активатором образуются железные соли органических ортофосфорных эфиров, которые создают в углеводородах ассоциированные комплексы большой молекулярной массы.

НИЖЕ ПРЕДСТАВЛЕН МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ И РАЗРУШЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДНОГО ГЕЛЯ:

1. Гелеобразователь + Активатор = железные соли органических ортофосфорных эфиров:

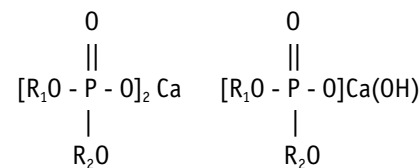


где R₁, R₂ – различные углеводородные радикалы, в качестве одного из них может быть водород; Me – атом железа.

2. Образование ассоциированного комплекса при растворении получаемых солей (рис. 1):

3. Механизм разрушения углеводородного геля:

кислота + карбонатная порода + углеводородный гель → продукты разрушенного геля + ионы кальция → образование кальциевых солей алкилфосфорных кислот:



В НОЦ ПХ были проведены исследования углеводородных гелей, полученных на основе дизельного топлива. Были исследованы реологические характеристики гелеобразных составов при

Таблица 1. Составы углеводородных гелей для БОПЗ

Компоненты углеводородного геля	Состав №1, (на 40 °С)	Состав №2, (на 60 °С)	Состав №3, (на 90 °С)
Количество дизельного топлива, л $\tilde{A}_{20^{\circ}\text{C}} = 812 \text{ кг/м}^3$	1000	1000	1000
Гелеобразователь «Химеко-Н», л	8	10	12
Активатор «Химеко-Н», л	8	12	14

Таблица 2. Реологические параметры углеводородного геля (состав №1)

Температура исследования, °С интервал измерений: через 20 мин.	Вязкость, мПа*с, при скорости сдвига, с ⁻¹				Реологические коэффициенты	
	40	100	170	511	n	к (Па*с ⁿ)
40	188,78	111,72	82,45	43,91	0,43	1,56
40	330,10	167,97	113,59	50,46	0,26	5,01
40	345,65	173,06	115,93	50,50	0,25	5,60

Таблица 3. Реологические параметры углеводородного геля (состав №2)

Температура исследования, °С интервал измерений: через 20 мин.	Вязкость, мПа*с, при скорости сдвига, с ⁻¹				Реологические коэффициенты	
	40	100	170	511	n	к (Па*с ⁿ)
60	458,51	242,27	167,44	77,82	0,30	5,98
60	467,18	241,64	164,95	74,72	0,28	6,64
60	456,15	237,06	162,27	73,93	0,29	6,36

Таблица 4. Реологические параметры углеводородного геля (состав №3)

Температура исследования, °С интервал измерений: через 20 мин.	Вязкость, мПа*с, при скорости сдвига, с ⁻¹				Реологические коэффициенты	
	40	100	170	511	n	к (Па*с ⁿ)
90	269,70	180,44	142,98	88,23	0,56	1,36
90	239,57	165,19	133,20	85,23	0,59	1,07
90	233,40	161,81	130,88	84,29	0,60	1,02

температурах 40–90 °С, деструкция гелей при взаимодействии с карбонатом кальция (мелом), межфазное натяжение разрушенного геля на контакте с образцом минерализованной воды, плотностью 1,012 г/см³, межфазное натяжение водно-солевого раствора, полученного после растворения в соляной кислоте мела, отфильтрованного из разрушенного геля, на границе с керосином.

Составы углеводородного геля для БОПЗ представлены в таблице 1.

По указанным в таблице 1 составам было приготовлено по 200 мл геля, при этом в дизельное топливо при перемешивании одновременно вводились Гелеобразователь «Химеко-Н» и Активатор «Химеко-Н», после чего состав перемешивался в течение 15 минут на лопастной мешалке при скорости 700 об./мин., а затем гель вы-

держивался для созревания в течение 30 минут.

Реологические исследования геля были проведены на вискозиметре Rheotest-2. Результаты исследований представлены в таблицах 2, 3, 4.

Как следует из таблиц 1–4, полученные углеводородные гели в указанном диапазоне концентраций обладают высокой вязкостью при пластовых температурах 40–90 °С.

Таблица 5. Физико-химические характеристики углеводородов

Показатели	Дизельное топливо	Разрушенный гель (состав №3)
Плотность при температуре 20 °С, кг/м ³	812	820
Показатель преломления, при температуре 20 °С, ед.	1,456	1,458
Межфазное натяжение, при температуре 20 °С, σ, мН/м (сталагмометр)	11,25	15,14
Межфазное натяжение, при температуре 20 °С, σ, мН/м (тензиометр)	6,10	9,46

Таблица 6. Межфазное натяжение солевых растворов, полученных после растворения в соляной кислоте мела, на границе с керосином

Показатель	Солевой раствор, полученный при растворении отфильтрованного из разрушенного геля мела	Солевой раствор, полученный при растворении чистого мела
Межфазное натяжение при температуре 20 °С, σ, мН/м тензиометр	0,35	22,8

В 100 мл состава №3 при перемешивании на лопастной мешалке при скорости 700 об./мин. вводился мел (CaCO_3) в количестве 15 г. Состав помещался в водяную баню с температурой 90 °С и выдерживался в течение 12 часов до полного разрушения.

Полученный раствор отфильтровывался от частиц мела с помощью фильтр-пресса фирмы Fann. Полученный фильтрат представлял собой непрозрачный дисперсный раствор, который подвергли центрифугированию при 5000 об./мин. в течение 30 минут.

Полученный прозрачный раствор использовался в дальнейших физико-химических исследованиях. В таблице 5 приведены физико-химические характеристики углеводородов – дизельного топлива и разрушенного геля, в т.ч. плотность, показатель преломления и межфазное натяжение на границе с минерализованной водой плотностью 1,012 г/см³. Межфазное натяжение определялось с использованием различных методов – при помощи сталагмометра и тензиометра.

Проведенные эксперименты не показали снижения межфазного натя-

жения, оно, наоборот, возросло, что говорит об удалении из разрушенного геля поверхностно-активных веществ (ПАВ). В связи с этим предположили, что все образовавшиеся ПАВ, полученные при разрушении геля, адсорбировались на поверхности мела (CaCO_3). Для подтверждения этого отфильтрованный из разрушенного геля мел (CaCO_3) растворили в 50 мл раствора 12 %-ной соляной кислоты, а для сравнения в 50 мл раствора 12 %-ной соляной кислоты растворили 15 г чистого мела (CaCO_3). Было замечено, что растворение мела, отфильтрованного из разрушенного геля, происходит примерно в 2 раза дольше, чем чистого. Определение межфазного натяжения на границе полученного раствора и керосина определяли на тензиометре (табл. 6):

Из результатов исследований, представленных в таблице 6, следует, что образующиеся после разрушения углеводородного геля ПАВ адсорбируются на поверхности карбонатной породы, поэтому после растворения ее в соляной кислоте значительно снижается межфазное натяжение отработанного

раствора кислоты на границе с углеводородом.

Подводя итоги по проведенным исследованиям, можно сделать следующие выводы:

Углеводородный гель на основе комплекса гелирующего «Химеко-Н» и дизельного топлива, обладая высокой вязкостью в широком диапазоне пластовых температур, преимущественно проникает в зоны пласта с высокой проницаемостью. При взаимодействии с карбонатной породой углеводородный гель теряет свою вязкость до вязкости углеводорода – основы геля (дизельного топлива), однако при этом образует ПАВ (кальциевые соли органических ортофосфорных эфиров), которые адсорбируются на карбонатной породе и препятствуют кислоте растворять ее, тем самым замедляют скорость реакции кислоты с породой и способствуют более глубокому проникновению кислотного состава в пласт. В связи с вышеуказанным, применение углеводородных гелей как временных блокаторов каверн и трещин при кислотной обработке карбонатного коллектора наиболее предпочтительно и актуально.

Литература:

1. Сидоровский В.А. Вскрытие пластов и повышение продуктивности скважин. М.: Недра, 1978. – 256 с.
2. Антипин Ю.В., Карпов А.А., Тухтеев Р.М. Влияние обработок призабойных зон скважин на показатели разработки карбонатных коллекторов // Интервал, 2003. – № 8. – С. 39 – 42.
3. L.A.Magadova, M.A.Silin, V.B.Gubanov, V.N.Marinenko, V.R.Magadov, N.A.Demianenko. Hydrochloric acid fracturing combined with water shut-off//SPE -117366. – 2008. – p. 13.

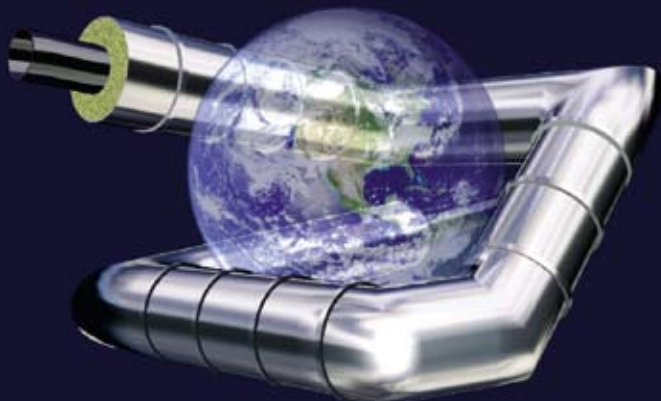
Ключевые слова: интенсификация добычи нефти, углеводородный гель, межфазное натяжение, замедление скорости реакции кислоты с породой, водоизоляционный экран.

ТЕПЛО БЕЗ ПОТЕРЬ



**НОВОСИБИРСКИЙ ЗАВОД
ПРЕДИЗОЛИРОВАННЫХ ТРУБ**

СЕРТИФИКАТ СООТВЕТСТВИЯ № РОСС RU.СГ43.НО1832



- ПРОИЗВОДСТВО
- МОНТАЖ
- ТЕПЛОГИДРОИЗОЛЯЦИЯ ТРУБ И СОЕДИНИТЕЛЬНЫХ ДЕТАЛЕЙ НЕФТЕГАЗОПРОВОДОВ

г. Новосибирск, ул. Октябрьская, 52, офис 916
 тел.: (383) 209-05-48, 209-05-47, 212-35-48, факс: 212-35-49
 www.trubizol.ru e-mail: nzpt1@yandex.ru