

ТЕХНОЛОГІЯ ТЕРМОХІМІЧНОГО ОБРОБЛЕННЯ ПРИВИБІЙНОЇ ЗОНИ ПЛАСТІВ У НАФТОВИДОБУВНИХ СВЕРДЛОВИНАХ

Я.Б. Тарко

ІФНТУНГ; 76019, м. Івано-Франківськ, вул. Карпатська, 15, тел. (0342) 727141,
e-mail: jart_b@ukr.net

Розроблено технологію термохімічного оброблення приви́бійної зони пласта в нафтовидобувних свердловинах. Запропоновано використовувати для розплавлення органічного кольматанта екзотермічні реакції між новими реагентами. Наведено результати термохімічних розрахунків теплових ефектів реакцій і підвищення температури реакційного середовища і продуктивного пласта.

Ключові слова: нафта, свердловина, приви́бійна зона пласта, кольматация, парафін, екзотермічна реакція, термохімічне оброблення, солі гідроксиламіну, нітрити лужних металів.

Разработано технологию термохимической обработки призабойной зоны пласта в нефтедобывающих скважинах. Предложено использовать для расплавления органического кольматанта экзотермические реакции между новыми реагентами. Приведены результаты термохимических расчетов тепловых эффектов реакций и повышения температуры реакционной среды и продуктивного пласта.

Ключовые слова: нефть, скважина, призабойная зона пласта, кольматация, парафин, экзотермическая реакция, термохимическая обработка, соли гидроксилламина, нитриты щелочных металлов.

The technology of thermochemical treatment of the bottomhole formation zone in oil operation wells was developed. For melting of the organic colmatant has been offered to use exothermic reactions between new reagents. The results of thermochemical calculations of reactions thermal effects and increase of reactionary environment temperature and productive layer temperature have been resulted.

Key words: oil, well, bottomhole formation zone, colmatation, paraffin, exothermic reaction, thermochemical treatment, hydroxylamine salts, alkaline metal nitrites.

Актуальність проблеми. Нафтогазові родовища України в своїй більшості знаходяться в завершальній стадії розробки, яка характеризується виснаженістю покладів, що визначає низьку продуктивність свердловин та невисоку ефективність реалізації різноманітних заходів, направлених на стабілізацію та покращення стану нафтогазовидобування.

Дослідження свердловин свідчать, що однією з основних причин зниження дебітів нафти і газу свердловин є кольматация фільтраційних каналів в продуктивних пластах. Зниження продуктивності пластів відбувається внаслідок проявлення багатьох різноманітних процесів і цей негативний вплив проявляється вже на стадії первинного розкриття пластів бурінням в результаті циркуляції бурового розчину та проникнення фільтрату в поровий простір і посилюється надалі в процесі експлуатації свердловин.

Особливо негативно впливає на погіршення фільтраційних властивостей порід-колекторів зниження пластової температури. У зоні пласта, в якій температура знижується нижче температури насичення нафти парафіном, утворення твердої фази високомолекулярних вуглеводнів з розмірами кристалів співрозмірних з діаметром порових каналів призводить до механічного закупорення фільтраційних каналів парафіном.

Процеси утворення органічного кольматанту особливо інтенсивно проходять у приви́бійній зоні, де мають місце найбільш значні зміни градієнтів тиску, в результаті чого через дроселювання вільного нафтового газу, кіль-

кість якого зі зниженням тиску різко зростає, відбувається значне охолодження пласта. За даними В.С. Бойка, Г.Д. Савенкова та В.М. Дорошенка кристалізація парафіну починається при депресіях 2 МПа і газових факторах $100 \text{ м}^3/\text{м}^3$ [1]. Такі величини цих параметрів характерні для більшості свердловин, а по багатьох з них і значно вищі. Промислові та лабораторні дослідження виконані на Битківському родовищі показали, що вже при створенні депресій тиску порядку 6-10 МПа газові фактори досягають $500-1500 \text{ м}^3/\text{м}^3$, що знижує пластову температуру на 10-20 °С. За незначних депресій тиску радіус зони кристалізації парафіну та закупорення порового середовища досягає 1,7 м, а при високих – до 30 і більше метрів. Для низки родовищ Прикарпаття цей радіус може досягати 40-250 м [1, 7].

Температура приви́бійної зони знижується і внаслідок промивання вибою водою та закачування в пласт різноманітних технологічних рідин під час проведення поточних і капітальних ремонтів свердловин та робіт з інтенсифікації припливу нафти і газу.

У зоні меншого зниження пластової температури відбувається суттєве підвищення в'язкості нафти, аж до набуття нею в умовах низки родовищ неньютонівських та в'язкопластичних властивостей. Виконані нами експериментальні дослідження нафти горизонту В-17 Бугреватівського родовища свідчать, що при зниженні температури з 98 до 77 °С динамічна в'язкість зростає з 4,9 до 11,08 мПа·с, при 50°C становить 26,6 мПа·с [2].

Зменшенню проникності продуктивних пластів сприяє і адсорбція на поверхні фільтраційних каналів полярних компонентів нафти – смол та асфальтенів, а також попадання у привибійну зону твердої фази у вигляді механічних домішок технологічних рідин, продуктів руйнування пласта та корозії свердловинного обладнання. Проявлення вказаних чинників в комплексі призводить до утворення стійких агрегатів, які закупорюють фільтраційні канали і створюють значний гідродинамічний опір рухові пластового флюїду.

Ефективним методом відновлення проникності пластів в таких умовах є проведення теплового впливу на привибійну зону, призначенням якого є підвищити температуру вище температури плавлення кристалізованого парафіну [1-7]. Одним з напрямків розвитку теплових методів є закачування у привибійну зону хімічних реагентів і здійснення безпосередньо в пласті екзотермічних реакцій, що приводить до нагріву, розм'якшення та розплавлення органічних кольматантів і полегшення їх виносу з пласта.

Огляд відомих досліджень та виділення невирішених проблем

Експериментальні дослідження показують, що продукти кольматації утворюють стійкі агрегати, які за рахунок міцно утримуються в поровому просторі та фільтраційних каналах.

Одними з перших технічних рішень, основаних на використанні екзотермічних реакцій був спосіб, запатентований М.А. Гейманом та А.Д. Столяровим, в якому у якості джерела тепла використовується магній, що знаходиться у доломітах та доломітизованих вапняках при його реагуванні з 20% розчином соляної кислоти у присутності розчинів аміаку і хлористого амонію, причому роль останнього полягала у підтриманні в розчиненому стані гідрату окису магнію.

Наступний етап удосконалення термохімічних і термокислотних технологій пов'язаний з використанням спеціальних вибійних контейнерів, в яких відбувається екзотермічна реакція між прутковим магнієм та соляною кислотою [2, 3]. В результаті взаємодії вказаних реагентів виділяється 460,1 кДж/г-моль тепла або 18,9 МДж на 1 кг магнію.

Ці технології були широко впроваджені в свердловинах родовищ Білорусії, Башкірії, Татарії, Азербайджану (Ю.А. Балакіров, В.С. Кріль, Б.Г. Логинов, Л.Г. Мальшев, Ш.С. Гарифуллін, Я.А., Мустаев, И.И. Мавлютова, Н.Д. Мамедов, Т.И. Салимов, А.Б. Сулейманов та ін.).

Необхідно зазначити, що виділення значної кількості тепла відбувається і під час проведення реакцій між іншими реагентами. Наприклад, розрахунки екзотермічного ефекту свідчать, що кількість тепла, яке виділяється під час реакції соляної кислоти з алюмінієм більша, ніж у вищевказаній реакції соляної кислоти з магнієм. Тепловий ефект цієї реакції складає 527,18 кДж/г-моль або 19,54 МДж на 1 кг алюмінію за умови його повного реагуван-

ня у соляній кислоті. Однак після повної нейтралізації кислоти хлористий алюміній, на відміну від хлористого магнію, не утримується у розчині і випадає в осад у вигляді об'ємистої маси гідрату окису алюмінію. Навіть невеликі домішки алюмінію приводять до осадоутворення та закупорювання пор пласта, тому не рекомендується застосовувати навіть сплавів магнію та алюмінію, в яких магній складає 90-96%.

Аналогічний недолік властивий і реакція негашеного вапна та карбиду кальцію з соляною кислотою з екзотермічним ефектом відповідно 184,1 та 242,67 кДж/г-моль тепла, при протіканні яких через набухання та неповноту реакції спостерігається утворення пробок у реакційних контейнерах і на вибої свердловин. Реакції з соляною кислотою твердого їдкого натрію та їдкого калію не мають цього недоліку, однак в них ще менший екзотермічний ефект.

У випадку взаємодії магнію з соляною кислотою у відповідності до стехіометричних коефіцієнтів реакції, температура утвореного розчину зростає більш як на 300 °С. Однак більшість дослідників рекомендують використовувати 15% соляну кислоту з розрахунку в середньому 80 л на 1 кг магнію, при цьому температура розчину збільшується на 75 °С, а концентрація кислоти знизиться до 11,4%, що задовольняє умові реакції з карбонатами продуктивного пласта.

З освоєнням хімічною промисловістю виробництва гранульованого і порошкового магнію термохімічні технології набули значного удосконалення, суть яких в тому, що дрібнодисперсний магній вводять у пласт в процесі гідророзриву з наступним закачуванням солянокислотного розчину. Цій технології притаманний комплексний вплив на привибійну зону пласта, а відновленню та збільшенню проникності сприяють одночасно три чинники: гідророзрив пласта, теплова та кислотна дія. Вказана технологія внутрішньопластового оброблення пласта в різних варіантах була широко впроваджена на родовищах України та низки інших країн (Ф.С. Абдулін, В.С. Бойко, В.М. Дорошенко, А.У. Бикбулатов, І.М. Джамалов, Н.Д. Мамедов, Т.И. Салимов та ін.).

Наступним важливим етапом розвитку термохімічних методів є розробка технологій з використанням рідких реагентів (В.С. Алексєєв, О.О. Акульшин, В.В. Бантуш, В.Т. Гребенников, Ю.О. Зарубін, І.Г. Зезекало, В.М. Світлицький, К.Г. Щербина та ін.). Перевагою цих технологій є відсутність необхідності проведення гідророзриву пласта, що значно спрощує реалізацію технології, а також можливість нагрівання не тільки простору навколо тріщин пласта, а й теплової дії по всій матриці породи. В цю групу способів входять як такі, що використовують паливно-окиснювальні суміші (ПОС) та гідрореагуючі склади (ГРС), в котрих баротермохімічний вплив доводиться до стадії вибуху та внутріпластового горіння, так і інші технології, в яких реагування проходить відносно повільно, без надмірних тисків та температури, що дає більше можливостей для регулю-

Таблиця 1 – Характеристики нітриту натрію за ГОСТ 19906-74

№ з/п	Найменування показника	Норма		
		Вищий сорт	1 сорт	2 сорт
1	Масова частка нітриту натрію, % не менше	99,0	98,5	97,0
2	Масова частка нітрату натрію, % не більше	0,8	1,0	-
3	Масова частка хлористого натрію, % не більше	0,10	0,17	-
4	Масова частка нерозчинного у воді прокаленого залишку, % не менше	0,03	0,03	0,07
5	Масова частка води, % не менше	0,5	1,4	2,5

вання динаміки процесу та дотримання проектних параметрів обробки.

Необхідно зазначити, що практично всі вказані технології в даний час не мають широкого використання на вітчизняних родовищах через те, що способи, в яких використовують дрібнодисперсні реагенти, потребують складної і дороговартісної технології гідророзриву пласта і, крім того, в останні роки вартість реагентів, наприклад, магнію, значно зросла. Застосування низькі рідких реагентів стримує незначний екзотермічний ефект, а реагентів типу ПОС і ГРС - їх висока енергетична спроможність, що обумовлює вибухонебезпечність в певних умовах та складність у регулюванні інтенсивності дії на пласт.

Виклад основного матеріалу. Для підвищення ефективності термохімічного впливу на привибійну зону пласта нами розроблено технологію, в якій використовують солі гідроксиламіну і нітриту лужних металів. Основні фізико-хімічні характеристики даних реагентів подано нижче.

Гідроксиламін – NH_2OH , молекулярна маса 33,0298, є похідною аміаку. Ця речовина, як і аміак, здатний до реакцій приєднання і має один атом водню заміщений групою ОН.

Представляє собою безбарвні кристали, $\Delta H_{298}^{\circ} = -106,7$ кДж/моль, за іншими даними $\Delta H_{298}^{\circ} = -115,1$ кДж/моль, густина 1216 кг/м³ при 10 °С. Дуже гігроскопічний, термонестійкий, при швидкому нагріванні вибухоспроможний [8]. Використовується для виробництва пластмас.

Гідроксиламін добре розчиняється у воді, реагує з кислотами з утворенням солей, більшість з яких розчинна у воді. Оскільки ступінь окиснення азоту в ньому рівна -1, то гідроксиламін проявляє як відновлювальні, так і окисні властивості, однак більш характерні перші, при цьому за дії на нього окисників виділяється N_2 або N_2O . У деяких реакціях ця речовина може виступати і як окисник, відновлюючись до NH_3 та NH_4 . Змішується з водою в будь яких кількостях, добре розчиняється в етанолі та метанолі, у вищих спиртах та бензолі не розчиняється, в кислому середовищі – стійкий.

Гідроксиламін є нестабільний та вибухонебезпечний, тому в розробленій технології використовуються його солі. З сильними кислотами він утворює солі, які містять катіон гідроксиламонія NH_3OH . Хлорид гідроксиламіну

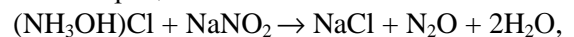
$\text{NH}_2\text{OH} \times \text{HCl}$ (NH_3OHCl) має густину 1670 кг/м³, $T_{\text{пл}} = 152$ °С і розчинність 94,7 г/100 г води, а сульфат $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4$ – $T_{\text{пл}} = 170$ °С і розчинність – 63,7 г/100 г води. Ці солі – безбарвні кристали, добре розчиняються у воді. Хлорид та сульфат гідроксиламіну за температури меншої $T_{\text{пл}}$ повністю розпадаються. Перхлорид гідроксиламіна – $\text{NH}_3\text{OHClO}_4$ має густину 2070 кг/м³, $T_{\text{пл}} = 89$ °С, $\Delta H_{298}^{\circ} = -281,6$ кДж/моль і є окисником у ракетному паливі [8].

Нітрит натрію NaNO_2 представляє собою безбарвні або жовтуваті кристали, молекулярна маса 68,994, густина 2170 кг/м³, $\Delta H_{298}^{\circ} = -359,41$ кДж/моль. Є окисником помірної сили. Розчинність у воді становить 45,07 (22 °С) і 61,5 г/100 г води (100 °С), густини розчинів за концентрації 10, 20 і 40% відповідно – 1065, 1137 і 1293 кг/м³. Водні розчини мають лужну реакцію (рН = 9) [8].

Згідно ГОСТ 19906-74 технічний нітрит натрію випускається трьома сортами - від другого до вищого, в яких частка основного продукту коливається від 97 до 99%. Він використовується в якості інгібітора для захисту від атмосферної корозії та інших цілей в хімічній, металургійній, медичній, целюлозно-паперовій та інших галузях промисловості.

У таблиці 1 представлено деякі характеристики нітриту натрію.

В основу розробленої технології покладено екзотермічні реакції мінеральних солей гідроксиламіну (хлориди, сульфати або нітрати) і нітритів лужних металів, які здійснюють на вибої або в тріщинах пласта



$$\Delta H_{298}^{\circ} = -229,76 \text{ кДж/моль}.$$

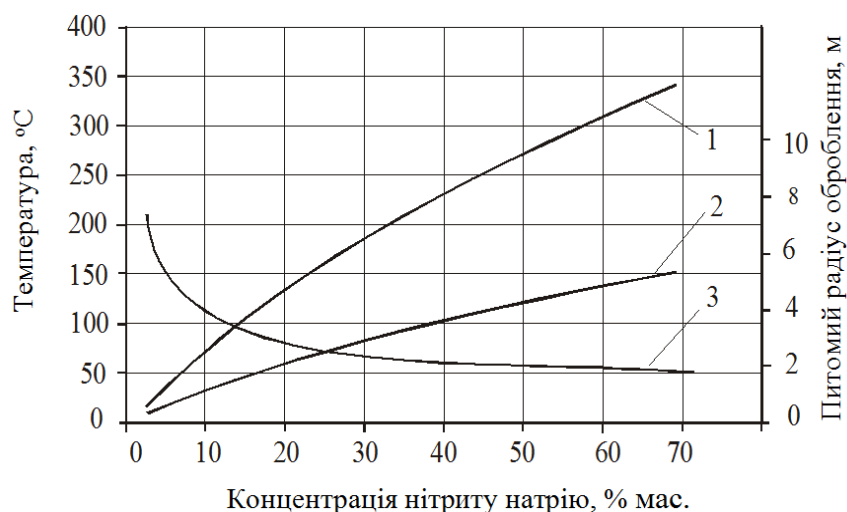
З розрахунку на 1 кг нітриту натрію за даною реакцією тепловий ефект складає 3329,9 кДж, з розрахунку на 1 кг хлориду гідроксиламіну тепловий ефект складає 3305,9 кДж. Для інших комбінацій реагентів, які пропонуються у розробленій технології теплові ефекти реакцій і питомі теплові ефекти з розрахунку на 1 кг реагенту наведено в табл. 2.

На рисунку 1 наведено результати розрахунків температури розчину та пласта і радіусу теплового впливу залежно від концентрації одного з реагентів.

Реагенти, які беруть участь в реакції на вибої свердловини або в пласті, нагнітають разом, у вигляді суспензії на нейтральній рідині (зне-

Таблиця 2 – Характеристики екзотермічних реакцій при взаємодії мінеральних солей гідроксиламіну та нітриту натрію і калію

Реагент А	Реагент Б	Співвідношення по масі, г		Тепловий ефект реакції, кДж	Кількість тепла з розрахунку на 1 кг, кДж	
		реагент А	реагент Б		реагент А	реагент Б
Хлорид гідроксиламіну	Нітрит натрію	69,5	69	229,76	3305,9	3329,9
Хлорид гідроксиламіну	Нітрит калію	69,5	85	243,26	3500,1	2861,9
Нітрат гідроксиламіну	Нітрит натрію	96	69	276,96	2885,0	4013,9
Нітрат гідроксиламіну	Нітрит калію	96	85	292,16	3043,3	3437,1
Сульфат гідроксиламіну	Нітрит натрію	262	276	855,15	3263,9	3098,4
Сульфат гідроксиламіну	Нітрит калію	262	340	908,15	3466,2	2671,0

Рисунок 1 – Залежність температури розчину (1) і пласта (2) та питомого радіусу зони оброблення (3) від зміни концентрації NaNO_2 в його реакції з $(\text{NH}_3\text{OH})\text{Cl}$

воднена нафта, конденсат тощо). У нейтральних рідинах вони не дисоціюють і, відповідно, не реагують між собою. На вибої чи в пласті переходять з нейтральної фази у водну, розчиняються в ній, дисоціюють на іони і вступають в екзотермічну реакцію.

Солі гідроксиламіну, а також нітрити натрію і калію мають високу розчинність в воді. Так, при 20°C розчинність нітриту натрію складає 82,9 г на 100 г води, розчинність нітриту калію – 306,7 г на 100 г води. З підвищенням температури розчинність реагентів ще більше зростає. Це дає змогу створювати на вибої свердловини при невеликій кількості води розчини високих концентрацій, що буде значно знижувати гідрофілізацію порід і забезпечить високі прирости температур у привибійній зоні пласта.

Для повної взаємодії реагентів і забезпечення максимального теплового ефекту реагенти беруть у стехіометричному співвідношенні.

В якості рідини-носія реагентів можна використати будь яку вуглеводневу рідину, в тому числі і безводну нафту або полімерний роз-

чин. Кількість рідини-носія, яка необхідна для приготування суспензії реагентів, визначається її в'язкістю і технічними можливостями агрегатів, які використовуються для нагнітання суспензії в пласт. Концентрації реагентів у нафті встановлюють аналогічно тим, які застосовуються за рекомендацією НДІ „ТатНИПИнефть” для подачі піску під час ГРП.

Технологію застосовують у свердловині, термогідродинамічні дослідження якої показали необхідність теплового впливу на привибійну зону пласта. Кількість води, яка знаходиться в зоні пласта, визначають згідно ступеню її обводнення та промислово-геофізичними дослідженнями.

Порядок проведення робіт з використанням солі гідроксиламіну та нітриту натрію такий.

1. Розраховують кількість тепла, необхідного для нагрівання привибійної зони пласта.

2. Визначають кількість першого реагенту – солі гідроксиламіну і другого реагенту – нітриту натрію.

3. Визначають кількість води, необхідної для розчинення реагентів у пласті.

4. Визначають об'єм рідини-носія, наприклад, легкої нафти чи полімерного розчину відповідної в'язкості, необхідної для приготування суспензії при вибраній концентрації реагентів.

5. Визначають об'єм протискуючої рідини.

6. Готують на поверхні в спеціальній ємності суспензію реагентів, змішуючи в рідині-носії сіль гідроксиламіну та нітрит натрію.

7. Закачують у свердловину насосним агрегатом приготовлений об'єм суспензії.

8. При недостатній для розчинення всієї маси реагентів кількості води на вибої або в пласті, у свердловину нагнітають об'єм води, якого не вистачає.

9. Не припиняючи процес нагнітання, закачують у свердловину протискуючу рідину, вводячи реагенти в пласт.

10. Припиняють процес закачування і закривають свердловину для розчинення і взаємодії реагентів і нагріву привибійної зони пласта протягом 1,5-2 годин.

11. Проводять освоєння свердловини і пуск її в експлуатацію.

Оброблення привибійної зони пласта з застосуванням інших комбінацій реагентів проводяться аналогічним чином.

Таким чином, нова технологія термохімічного впливу на привибійну зону пласта дозволяє отримати достатній для розплавлення органічного кольматанту тепловий ефект і приріст температури в оброблюючій зоні з розрахунку на одиницю маси реагентів. Значною перевагою даних технологій є те, що солі гідроксиламіну є побічними продуктами в деяких хімічних виробництвах, по суті відходами, які потрібно утилізувати і тому вони мають низьку вартість.

Необхідно зазначити, що вказані реагенти є токсичними продуктами, тому зберігати, транспортувати реагенти та здійснювати роботи у свердловинах необхідно з дотриманням правил санітарії та техніки безпеки і захисту довкілля. Особливу увагу слід приділяти нітратам лужних металів. Нітрит натрію, розпадаючись, виділяє окисли азоту і за ступенем впливу на організм відноситься до 3-го класу небезпеки. Як окисник, він сприяє samozапалюванню палив, яке може супроводжуватися вибухом. Нітрит натрію упаковують в ламіновані або поліетиленові мішки, вкладені в паперові мішки, зашиті машинним способом. Зберігають його в неопалених приміщеннях, окремо від горючих та легкозаймистих матеріалів.

Відповідних змін потребує і технологія подачі реагентів у свердловину та проведення процесу термохімічного оброблення в цілому, яка повинна відповідати всім вимогам техніки безпеки, котрі пред'являють при використанні подібних реагентів з врахуванням специфічних свердловинних умов.

Висновки

1. Розроблена технологія термохімічного впливу на привибійну зону пласта дає змогу отримати високий тепловий ефект і приріст те-

мператури в оброблюючій зоні з розрахунку на одиницю маси реагентів.

2. Солі гідроксиламіну є побічними продуктами в деяких промислових хімічних виробництвах, які потрібно утилізувати, що значно здешевлює вартість оброблення пласта.

3. Областю застосування розробленої технології є, в першу чергу, родовища, нафти яких мають високу в'язкість або підвищений вміст асфальто-смолистих компонентів та високомолекулярних вуглеводнів, а в нафтовидобувних свердловинах спостерігається кольматация привибійної зони органічним кольматантом.

4. Для уточнення кінетики запропонованих реакцій та екзотермічного процесу, а також технологічних параметрів термохімічного оброблення пластів у свердловинах необхідні подальші експериментальні дослідження з моделюванням свердловинних та пластових умов.

Література

1 Видобування нафти в ускладнених умовах / Бойко В.С., Бойко Р.В., Грибовський Р.В. та ін.; за ред. проф. Бойка В.С. – Івано-Франківськ: Нова зоря, 2013. – 771 с.

2 Тарко Я.Б. Дослідження реологічних характеристик високов'язкої нафти Бугруватівського родовища // Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ. – 2004. – № 3(12). – С. 81-86.

3 Руководство по кислотным обработкам скважин / Логинов Б.Г., Малышев Л.Г., Гарифулин Ш.С. – М.: Недра, 1966. – 219 с.

4 Тарко Я.Б. Термокислотні та термохімічні обробки пласта з застосуванням реакційних контейнерів // Збірка наукових праць УкрНДІгазу. – Харків, 2001. – Вип. XXIX. – С. 10-13.

5 Тарко Я.Б. Деякі хіміко-технологічні аспекти проведення термокислотних оброблень продуктивних пластів // Вісник Національного технічного університету України "КПІ". Серія „Гірництво”. – 2004. – С. 32-38.

6 Тарко Я.Б. Стан та перспективи термохімічних та термокислотних технологій оброблення привибійної зони пласта // Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ. – 2016. – № 1 (58). – С. 13-18.

7 Яремийчук Р.С. Повышение продуктивности скважин при освоении и эксплуатации месторождений парафинистых нефтей / Яремийчук Р.С., Светлицкий В.М., Савюк Г.П. – Киев, 1993. – 226 с.

8 Химическая энциклопедия / Под ред. И.Л. Кнунянц. Том 1. – М.: Совет. Энциклопедия, 1988. – 623 с.

Стаття надійшла до редакційної колегії
25.06.17

Рекомендована до друку
професором **Бойком В.С.**
(ІФНТУНГ, м. Івано-Франківськ)
д-ром техн. наук **Акульшиним О.О.**
(ПАТ «Український нафтогазовий інститут»,
м. Київ)