

ВИВЧЕННЯ МОЖЛИВОСТІ ЗАСТОСУВАННЯ НІТРИЛОТРИМЕТИЛФОСФОНОВОЇ КИСЛОТИ ДЛЯ ОБРОБЛЕННЯ ПРОДУКТИВНИХ ПЛАСТІВ

¹М.І.Рудий, ²М.П.Вантух, ²В.В.Костецький, ²В.В.Барабаш

¹ НДПІ ВАТ «Укрнафта», 76019, м. Івано-Франківськ, Північний бульвар ім. Пушкіна, 2
e-mail: nafta@ndpi.ukrnafta.com

² НГВУ «Бориславнафтогаз» ВАТ «Укрнафта», м. Борислав, вул. Карпатська брама, 26
e-mail: vtv@bngdu.ukrnafta.com

Рекомендовано використовувати нітрилотриметилфосфонієву кислоту (НТФК) наряду з інгибуванням процесу схватывання цементного каменя или процесу солеотложений, а также для кислотного воздействия на породу пластів с високою пластовою температурою (свыше 80°C). Установлено, что растворение карбонатной породы данной кислотой протекает в 50 раз медленней, чем в случае с соляной кислотой. С глинистыми компонентами НТФК не взаимодействует, но способна связывать пелитовую часть породы. По коррозионной активности НТФК является слабее чистой соляной кислоты, но сильнее, чем ингибированной соляной кислоты. Нагнетание 5% раствора НТФК в образцы горных пород позволяет увеличивать их проницаемость на 116–134%. Для обработки высокотемпературных скважин нітрилотриметилфосфонієву кислоту рекомендується використовувати в качестве суспензии на углеводородной жидкости.

It is recommended to use nitriлотrimethylphosphonic acid (NTPA) with inhibition of the process of cement setting or the process of salt sedimentation also for acid effect on seam rock with high seam temperature (more than 80°C). It has been determined that the speed of the dissolution of carbonate rock by given acid is 50 times slower, than by hydrochloric acid. NTPA doesn't react with clay components, but it is capable of binding pelitic part of the rock. Due to corrosion activity NTPA turns out to be not as strong as pure hydrochloric acid, but stronger than in inhibited hydrochloric acid. Pumping 5% NTPA into samples of mountain rocks allows to increase their permeability up to 116 – 134%. To process hightemperature wells it is recommended to use nitriлотrimethylphosphonic acid as suspension on the base of hydrocarbon liquid.

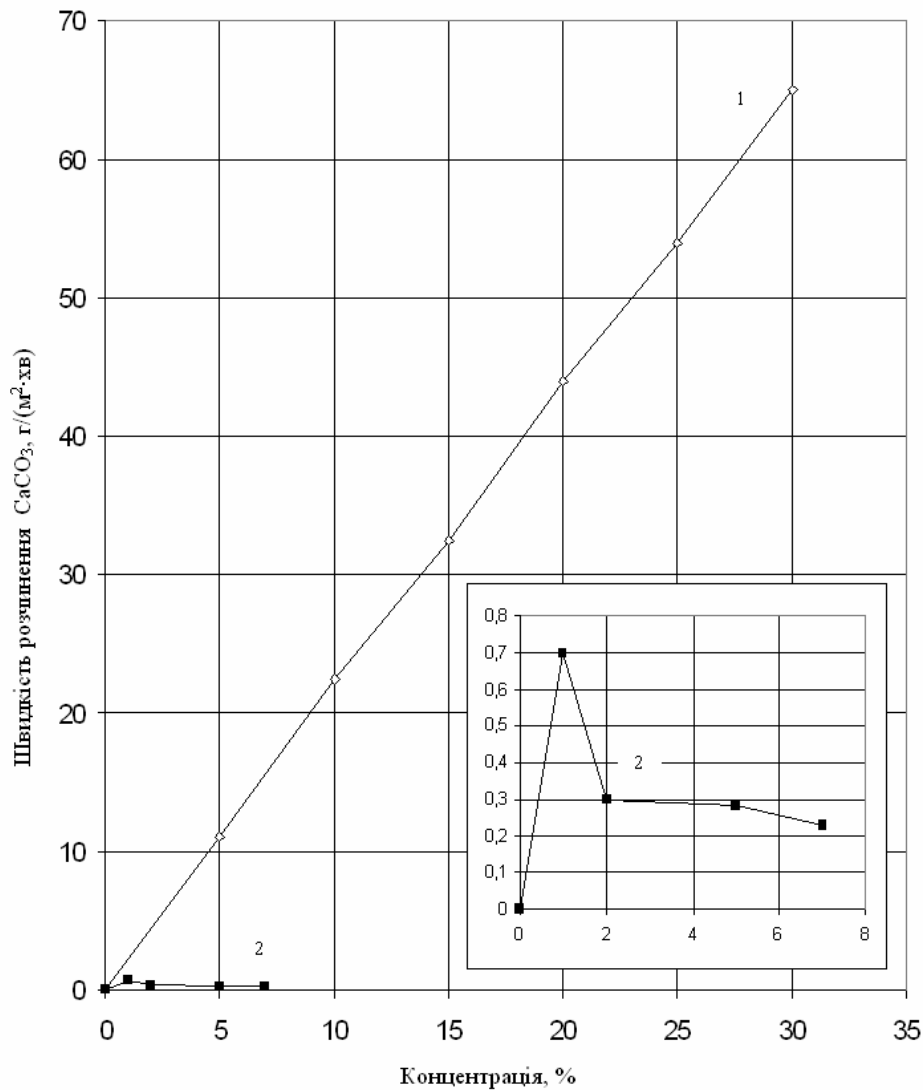
Кислотні обробки є одним з основних методів інтенсифікації видобування нафти і газу з метою стабілізації показників видобутку на пізній стадії розробки нафтових і газових родовищ України. Звикання свердловин до повторних кислотних обробок призводить до зниження їх ефективності. Тому підвищення ефективності повторних обробок є важливою проблемою, яка потребує постійного вивчення та вдосконалення існуючих технологій кислотної дії на продуктивний пласт. Одним зі шляхів вирішення цієї проблеми є застосування нових кислотних систем для ускладнених умов – висока температура пласта, значна глинистість породи тощо.

Основою таких систем може бути, наприклад, нітрилотриметилфосфонова кислота (НТФК), яку використовують у нафтопромисловій справі як інгібітор схоплення цементного каменя при кріпленні свердловин [1] та як інгібітор солевідкладень [2, 3]. Як останній НТФК використовують під час кислотних обробок продуктивних пластів. Для попередження відкладення сульфатів кальцію в процесі (або після) кислотної обробки рекомендують використання складу, що містить 6–14% HCl, 0,5–1,5% інгібітора солевідкладень, таких як НТФК, ДПФ-1, ПАФ-13, СНПХ-5301, 1–3% хлориду кальцію та воду [4]. Завдяки цьому винесення гіпсу з пласта збільшується з 0,65–1,4 до 1,1–2,6 кг на 1 м³ 12% розчину HCl. Інтенсивне винесення сульфатів кальцію з порового колектора під час оброблення забезпечує попереджен-

ня його випадання у продуктивному пласті. Нітрилотриметилфосфонова кислота представляє собою складний ефір органічного аміну та фосфорної кислоти, який містить чотири залишки кислоти. Завдяки такій будові дана кислота може бути використана як кислотний розчин для дії на продуктивні пласти високотемпературних свердловин.

Метою даної роботи є визначення можливості застосування НТФК як розчину для дії на породу пласта та розроблення технології обробки продуктивного пласта з використанням вказаної кислоти. Для цього здійснені експериментальні дослідження з вивчення впливу температури і концентрації НТФК на швидкість розчинення карбонатів та глини. Дослідження здійснювали за відомими методиками, де як карбонати використовували крейду, а як глино-порошок – полігарскітову глину.

Під час досліджень розчинної здатності НТФК встановлено, що зі збільшенням температури від 60 до 95°C швидкість розчинення крейди зростає від 0,7 до 1,14 г/(м²·хв) для 0,5% кислотного розчину, і з 0,24 до 1,28 г/(м²·хв) для 7,0% розчину (рисунки 1 та 2). За температури 60°C і 80°C швидкість розчинення крейди зі збільшенням концентрації кислоти від 0,5% до 7,0% зменшується, а за температури 95°C – вона дещо підвищується (з 1,14 г/(м²·хв) для 0,5% розчину до 1,28 г/(м²·хв) для 7,0% розчину). Для порівняння: швидкість розчинення крейди в соляній кислоті за температури 60°C



1 – для соляної кислоти; 2 – для НТФК

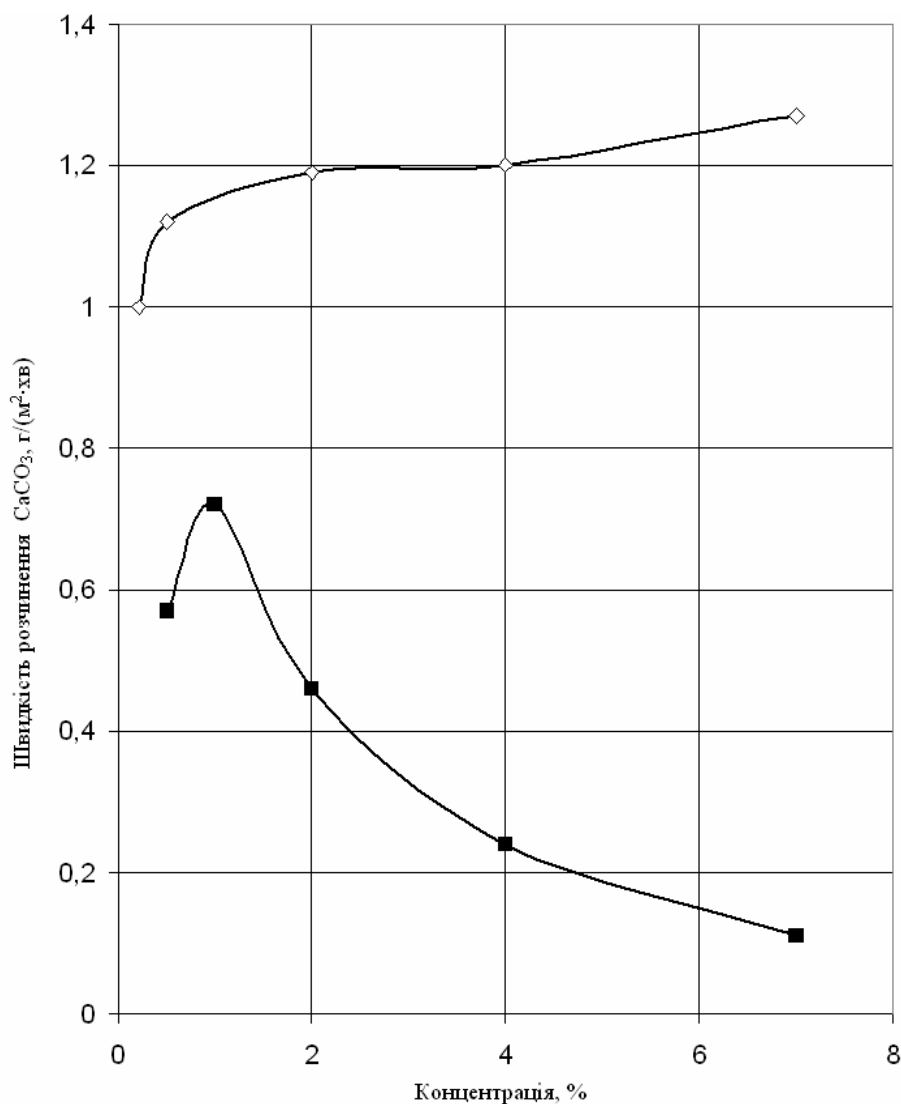
Рисунок 1 — Залежність швидкості розчинення CaCO₃ (крейди) від концентрації кислоти при температурі 60°C

збільшується з 11,57 г/(м²·хв) для 5,0% кислотного розчину до 64,5 г/(м²·хв) для 30,0% кислотного розчину. Таким чином, швидкість розчинення карбонатів в розчинах НТФК є меншою в 50 разів порівняно з соляною кислотою. Сповільнений характер розчинення НТФК дає можливість проштовхувати її в активній формі на більшу відстань по пласту і тим самим забезпечить збільшення глибини обробки привибійної зони пласта. Особливо важливим цей чинник є у разі дії на продуктивні пласти високотемпературних свердловин (вище 90°C). Адже відомо, що за таких температур активність соляної кислоти стосовно породи та підземного обладнання є високою. В цих умовах відомі інгібітори корозії та сповільнювачі швидкості розчинення діють неефективно, тому використання кислотних розчинів зі сповільненим характером розчинення породи, як свідчать виконані дослідження, є раціональним.

Встановлено, що швидкість розчинення карбонатів також залежить від концентрації

НТФК у розчині. Найбільша швидкість взаємодії спостерігається за 1% концентрації кислоти в розчині. У подальшому збільшенні вмісту кислоти швидкість розчинення породи зменшується (за температури 60 та 95°C). Тільки за температури 80°C спостерігається стабілізація швидкості розчинення карбонатів кислотним розчином. Такий механізм взаємодії пов'язаний з утворенням нерозчинного осаду кальцієвої солі НТФК, яка блокує частину поверхні породи і зменшує, відповідно, швидкість розчинення.

Вивчення швидкості розчинення глинопокрошку здійснювали на полігарскітовій глині. Дослідженнями встановлено, що НТФК глинопокрошок не розчиняє. Спостерігається зворотний процес – НТФК здатна зв'язувати пелітові частинки, про що свідчить збільшення маси наважки. Таку особливість нітрилотриметилфосфонові кислоти можна використати при кислотних обробках заглинених пластів як хімічний додаток, що зменшує кількість пелітових частинок у розчині.



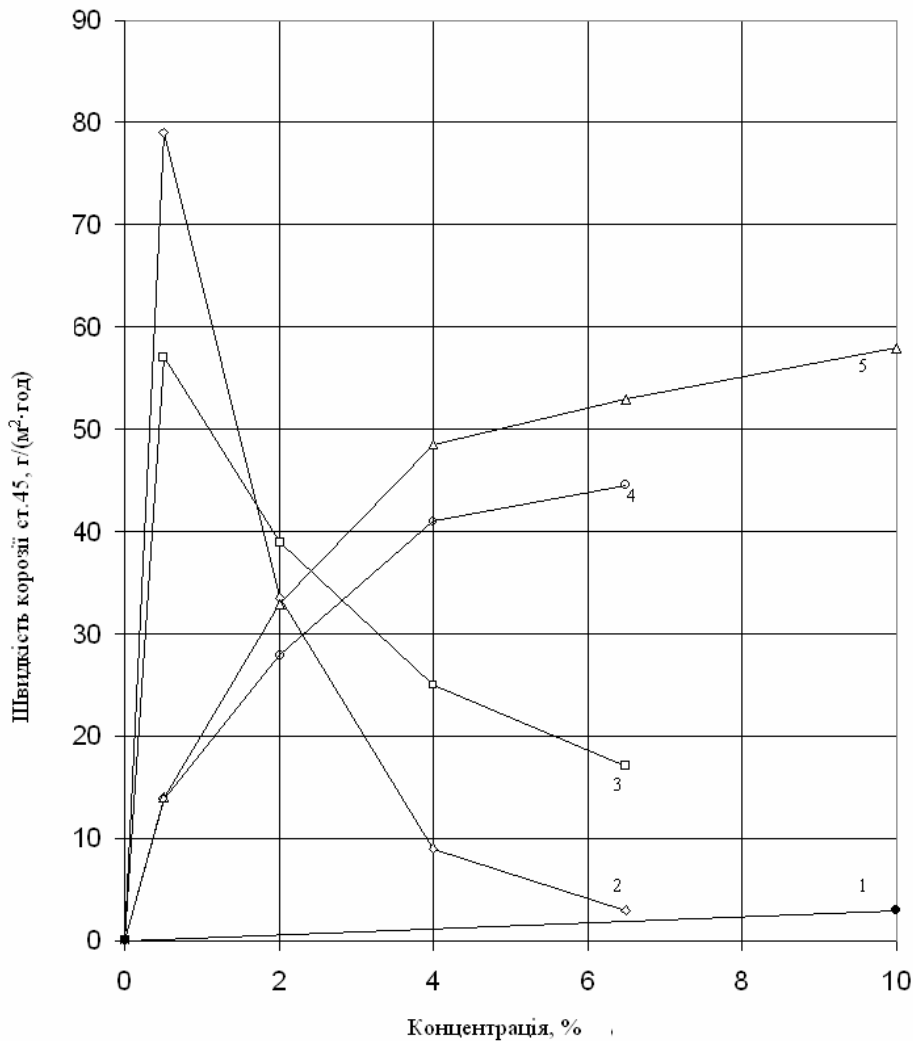
1 – для температури 80°C; 2 – для температури 95°C

Рисунок 2 – Залежність швидкості розчинення CaCO₃ (крейди) від концентрації НТФК при температурах 80 і 95°C

Таким чином, виконані дослідження дають підстави зробити такий висновок. По-перше, НТФК є сповільнено діючою кислотою, про що свідчить 50-кратне зниження швидкості розчинення крейди порівняно з соляною кислотою. Відповідно до цього, оптимальним є використання НТФК як кислотного розчину за пластових температур вищих за 80°C. В цих умовах звичайні солянокислотні або глинокислотні розчини швидко нейтралізуються. По-друге, у разі використання лише самої НТФК оптимальним є її застосування в карбонатних пластах, або в теригенних колекторах з карбонатним цементом. По-третє, оскільки НТФК практично не розчиняє глинисті компоненти, а тільки здатна їх зв'язувати, для теригенних порід з глинистим цементом пропонується використовувати суміш НТФК та біфторид-фторид амонію (БФФА) за аналогією з сумішшю БФФА з соляною кислотою.

Вивчення корозійної активності НТФК засвідчило, що вплив НТФК на розчинність сталі

має складний механізм. Так, при відносно низьких температурах (до 65°C) збільшення концентрації НТФК призводить до зростання швидкості корозії (рисунок 3). Порівняно з чистою соляною кислотою корозійна активність НТФК є нижчою, але порівняно з інгібованою соляною кислотою є більшою. Зростання температури вище 80°C призводить до зміни характеру взаємодії. Зі збільшенням концентрації НТФК до 0,5% спостерігається максимальне розчинення сталі-45. Але подальше збільшення концентрації призводить до різкого зниження швидкості корозії. При цьому чим більша концентрація НТФК, тим більша ступінь сповільнення швидкості розчинення сталі-45. Враховуючи, що НТФК подається на вибій у вигляді суспензії на вуглеводневій основі (що також знижує корозійну активність) та за раніше отриманими результатами можна зробити висновок, що додатково вводити у склад суспензії інгібітори корозії не доцільно.



1 – HCl з додатком 0,1% КІ-1 при 60°C; 2 – НТФК при 95°C; 3 – НТФК при 80°C; 4 – НТФК при 60°C; 5 – HCl при 60°C

Рисунок 3 – Корозійна активність соляної кислоти та НТФК

Вивчення процесу змішування розчину нітрилотриметилфосфонової кислоти з пластовими водами показує, що стабільність утвореної суміші залежить від компонентного складу мінералізованої води. Встановлено, що при змішуванні НТФК з пластовою водою хлоркальцієвого типу (мінералізація вище 10%) відбувається утворення нерозчинного осаду. Нерозчинним продуктом, який здатний розчинятись у соляній кислоті, є кальцієва сіль НТФК.

Основною властивістю кожного кислотного розчину є розчинення породи продуктивного пласта і, відповідно, збільшення його проникності. Тому здійснено експериментальні дослідження з вивчення впливу нагнітання розчину нітрилотриметилфосфонової кислоти на зміну проникності вірців гірських порід. Відмінність методики досліджень від традиційної полягала тільки в тому, що початкову та кінцеву проникність вірця визначали за 2% розчином хлориду натрію, що попереджувало утворення нерозчинного осаду кальцієвої солі НТФК. Отримані результати наведено у таблиці 1.

Як видно з таблиці, НТФК при нагнітанні у пласт дає можливість збільшувати проникність вірців гірських порід, але це збільшення є незначним (у межах від 116% до 134%). Такий низький коефіцієнт збільшення пов'язаний, у першу чергу, з низькою швидкістю розчинення карбонатів вірця. За високих температур (вище 100°C) швидкість розчинення буде більшою, відповідно повинен збільшуватись і коефіцієнт проникності вірця за рахунок нагнітання кислотного розчину.

Проведений комплекс досліджень дає підстави зробити такий висновок: нітрилотриметилфосфонова кислота може бути використана як кислотний розчин, але з певними обмеженнями. По-перше, НТФК може використовуватись тільки для оброблення високотемпературних свердловин (за температур 80°C і вище). По-друге, для утворення кислотного розчину з сухого НТФК у пластових умовах вказану кислоту необхідно подавати на вибій свердловини у вигляді суспензії на вуглеводневій основі, що захистить підземне обладнання від корозії ме-

Таблиця 1 – Вплив нагнітання 5% розчину НТФК на проникність взірців гірських порід за температурою 80°C

Початкова проникність взірця, 10^{-3} мкм ²	Відношення об'єму кислоти до об'єму пор	Кінцева проникність взірця, 10^{-3} мкм ²	Коефіцієнт зростання, %
5,6	2,1	6,5	116
17,3	5,4	23,2	134
36,8	2,0	45,6	124

талу та попередить утворення водонерозчинної кальцієвої солі НТФК.

Як основу суспензії пропонується використовувати вуглеводневий розчин неіоногенної поверхнево-активної речовини (НПАР). Це пов'язано з наступним. По-перше, вуглеводневий розчин НПАР здатний розчинити асфальтосмолопарафіністи відклади та витискати залишкову нафту. Так, використання конденсату дає змогу додатково витискати 7,6–8,9% залишкової нафти. Для вуглеводневих розчинів жириноксу для умов Решетняківського родовища цей показник складає 39,7%, для умов Качанівського родовища – 50,9% залишкової нафти, для умов Луквинського родовища – 53,3% залишкової нафти, для умов Битківського родовища – 64,1% і для умов Бугруватівського родовища – 65,3% залишкової нафти. Зазначені показники витиснення залишкової нафти є достатньо високими. Крім витиснення залишкової нафти вуглеводневий розчин неіоногенної ПАР буде також розчиняти асфальтосмолопарафінові відклади у привибійній зоні пласта. А це дасть змогу також збільшити поточну проникність пласта за рахунок відновлення його початкової проникності. По-друге, у разі використання вуглеводневих розчинів НПАР буде зменшуватись аномальність пластової нафти за рахунок розведення нафти вуглеводневим ПАР та переходу останньої у нафтову фазу. Зменшення аномальності високов'язкої нафти дозволяє покращити фільтрацію нафти до вибою свердловини і, відповідно, збільшити дебіт свердловини. По-третє, присутність неіоногенних ПАР у вуглеводневому розчиннику дозволяє збільшити його в'язкість, що покращує втримуючу здатність НТФК у вуглеводні. За концентрації жириноксу або ріпоксу від 5 до 30% в'язкість гасу збільшується в три – шість разів. Необхідно відмітити, що суттєвої різниці за загуслою здатністю між жириноксом та ріпоксом практично немає (різниця між показниками складає частки мПа*с).

Таким чином, для оброблення високотемпературних свердловин з використанням нітрлотриметилфосфонові кислоти пропонується наступна технологія. Спочатку у пласт нагнітають буфер з вуглеводневого розчинника, який попереджує передчасне змішування пластової води та суспензії НТФК. Слідом за буфером у пласт нагнітають НТФК у вигляді суспензії у вуглеводневому розчині неіоногенної ПАР (жиринокс, ріпокс та інші). Суспензію НТФК у пласт протискають пластовою водою. При контакті гранул НТФК з водою (зв'язаною,

привнесеною, пластовою) буде відбуватись її розчинення і утворення кислотного розчину, який відразу ж прореагує з породою [5].

Дослідно-промислові випробування технологічного процесу оброблення високотемпературних свердловин з використанням нітрлотриметилфосфонові кислоти проведено у свердловині № 10 Заводівського родовища. Необхідно відмітити, що пластова температура в зоні продуктивних пластів становить 123°C, що на тридцять градусів перевищує верхню межу можливого використання солянокислотних та глинокислотних розчинів. Вказана свердловина відноситься покрівельно до вигодського покладу. Коефіцієнт пісковистості становить 0,436, проникність пласта – $0,096 \cdot 10^{-3}$ мкм², гідропровідність – $0,6$ мкм²*см/мПа*с. За пластового тиску 52,8 МПа і коефіцієнта аномальності 1,137 коефіцієнт продуктивності становить 0,2 т/доб*МПа, що свідчить про низькі фільтраційно-ємнісні властивості продуктивного пласта, які ще погіршилися в процесі експлуатації за рахунок кольматації привибійної зони пласта. Вміст парафінів у нафті складає 4,8%, а смол – 12%, що характеризує дану нафту як високов'язку та сприятливу до відкладень асфальтосмолопарафінистих речовин на підземному обладнанні та у привибійній зоні. Як вуглеводневий розчинник використаний розчинник "ТС". Як поверхнево-активна речовина використано жиринокс. Склад суспензії для оброблення свердловини такий: в 7,83 м³ розчинника "ТС-1" введено 240 кг жириноксу-С та 250 кг сухої нітрлотриметилфосфонові кислоти. Об'єм буферу перед суспензією становить 4,5 м³ зневодненої підігрітої до температури 80°C легкої нафти покладу "Міріам" Бориславського родовища для запобігання забруднення суспензії залишковими АСПВ з підземного обладнання та пластовою водою. Необхідно відмітити, що дію на пласт у свердловині здійснювали без використання бригади ЦКПРС із суміщенням етапів заповнення стовбура свердловини та термічного оброблення ліфта. Проведення технологічного процесу в свердловині 10-Завода було розпочато з нагнітання в ліфт 4,5 м³ легкої нафти та 7,83 м³ суспензії НТФК при відкритому затрубному просторі. Затрубний простір перекрили. Продавили вказаний буфер та суспензію НТФК у пласт нафтою в об'ємі 15 м³ за витрати 0,2 м³/хв насосного агрегату та тиску нагнітання 32 МПа на початку продавлювання та 30 МПа в кінці продавлювання. Залишили свердловину під тиском на витримку протягом 2 годин. Зворотною промивкою промили сверд-

ловину від продуктів реакції за витрати 0,8 м³/хв та тиску 6-8 МПа. До проведення оброблення при нормальній експлуатації свердловини дебіт нафти складав в середньому 1,2 т/доб при обводненні продукції від 3 до 8%. Завдяки проведеній роботі дебіт свердловини збільшився до 3 т/доб при обводненні 3%. Використання НТФК у запропонованій технології кислотної дії дозволило додатково видобути у свердловині 10-Завода 1036 тонн нафти та 588 тисяч кубічних метрів газу.

Розроблена технологія кислотної дії з використанням нітрлотриметилфосфонової кислоти також була використана для інтенсифікації видобування вуглеводнів у свердловинах 1600 та 1604 Бориславського родовища. Завдяки проведеним роботам додатковий видобуток у свердловині 1600-Борислав складає 379 тонн нафти та 394 тисяч кубічних метрів газу, а у свердловині 1604-Борислав – 153 тонн нафти та 134 тисяч кубічних метрів газу. Отримані результати свідчать, що НТФК є ефективним кислотним розчином для дії на продуктивні пластини з високою пластовою температурою.

Література

- 1 СТП 320.00135390.061-2002 ВАТ «Укрнафта». Підготовка до цементування обсадних колон. – Київ, 2002. – 58 с.
- 2 Ибрагимов Г.З., Фазлутдинов К.С., Хисамутдинов Н.И. Применение химических реагентов для интенсификации добычи нефти. – М.: Недра, 1991. – 384 с.
- 3 Персиянцев М.Н. Добыча нефти в осложненных условиях. – М.: Недра, 2000. – 653 с.
- 4 А.с. 1400178 СССР. МКИ E21B 43/27. Способ для обработки призабойной зоны пласта / Жека З.А., Каменщиков Ф.А., Саберов Г.И. и др. / - № 4064131/22-03. – Заявл. 24.03.86.
- 5 Патент № 72332 Україна, МКВ E21B 43/27. Спосіб кислотної обробки високотемпературних свердловин / ВАТ „Укрнафта”: Веклюк О.Й., Рудий М.І., Барабаш В.В. та ін. – № 20021210386. – Заявл. 20.12.2002; Опубл. 15.02.2005, Бюл. № 2.