© Р.А.Мусаев, А.И.Асадов, Э.Г.Халилов, 2007

О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РАСТВОРА ОТРАБОТАННОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ СКВАЖИН

Р.А.Мусаев, А.И.Асадов, Э.Г.Халилов

Институт геологии НАН Азербайджана
AZ1143, Баку, просп.Г.Джавида, 29А

В статье приводятся результаты экспериментальных исследований физико-химических свойств растворов отработанной серной, товарной соляной и серной кислот.

На основании определения величины межфазного натяжения, краевого угла смачивания и взаимодействия с карбонатными породами выявлена возможность применения раствора отработанной серной кислоты для увеличения или же восстановления ухудшенной проницаемости призабойной зоны скважин.

Известно, что пробуренные нефтедобывающие и водонагнетательные скважины эксплуатируются несколько десятков лет. При этом геологические параметры призабойной зоны скважин должны обеспечивать эффективную гидродинамическую связь с нефтенасыщенным пластом. Во время разработки месторождения проявляются факторы, нарушающие сообщение пласта со скважиной и уменьшающие ее продуктивность. Снижение проницаемости пласта в призабойной зоне обычно происходит в результате физико-литологических, физико-химических и термохимических явлений (Сидоровский, 1978).

В определенных условиях происходит ухудшение проницаемости призабойной зоны во время эксплуатации скважин вследствие кольматации минеральных частиц, приносимых жидкостью из удаленных зон пласта (Мусаев, Гашимов, 2004).

На снижение проницаемости призабойной зоны также влияет ее загрязнение, проникновение в пласт воды, бурового или же цементного раствора при выполнении различных технологических процессов.

Закупорка водой капиллярных каналов, составляющих поровое пространство пласта, возникает в тех случаях, когда порода преимущественно смочена нефтью, а радиус глобул воды превышает радиус капилляра (Мусаев и др., 1998). В этом случае для того, чтобы капля воды прошла зону сужения капиллярного канала, необходимо создать перепад давления:

$$\Delta p = 2\sigma \cos\theta \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right),$$

где σ − межфазное натяжение на границе вода-нефть; θ − угол смачивания породы водой в углеводородной жидкости; r_1 − радиус капилляра; r_2 – радиус глобул воды.

В процессе разработки снижение пластовой температуры способствует более интенсивному выпадению из состава нефти тяжелых компонентов, в результате чего наиболее мелкие поры пласта оказываются закупоренными. Естественно, это также приводит к сильному увеличению фильтрационных сопротивлений и снижению дебитов скважин.

Для увеличения или же восстановления ухудшенной проницаемости призабойной зоны скважин обычно применяют растворы соляной кислоты. Эта кислота – одна из самых сильных кислот, в связи с чем она легко ионизируется. Ее действие основано на реакции растворения известняков и доломитов, содержащихся в составе пород, составляющих толщу продуктивных коллекторов.

Большой комплекс экспериментальных работ посвящен изучению механизма солянокислотной обработки (Салаватов и др., 2004; Гаврюлюк и др., 2001; Темен и др., 2000).

Основным недостатком растворов соляной кислоты для обработки призабойной зоны является большая скорость химической реакции между кислотой и карбонатными породами, хотя с уменьшением скорости взаимодействия создаются благоприятные условия для

увеличения глубины проникновения кислоты в пласты.

В связи с этим большой интерес представляют пути повышения эффективности кислотной обработки зоны путем изыскания кислотосодержащих продуктов (Абасов и др., 2005). Поэтому для исследований использованы растворы отработанной серной кислоты, полученной в результате промывки кислого гудрона (табл.1 и 2).

В процессе промывки кислого гудрона морской водой на нефтеперерабатывающих заводах образуются кислые воды. При этом после первой промывки (см.табл.1) содержание свободной серной кислоты в воде доходит до 13%. Такая концентрация серной кислоты в воде достаточна для обработки призабойной зоны нефтедобывающих или же водонагнетающих скважин. В этой же воде (см.табл.2) содержание связанной серной кислоты, или же иными словами водорастворимых поверхностно-активных веществ на основании различного класса сульфосоединений, доходит до 5%.

Исследовано влияние концентрации кислоты в растворе на межфазное натяжение, краевой угол смачивания и взаимодействия с карбонатными породами.

Таблица 1

Состав отработанной серной кислоты в промывных водах

Компоненты	Содержание, вес. %		
	После I промывки	После II промывки	После III промывки
1. Общее содержание кислот	15-20	10-13	5-7
2. Содержание свободной серной кислоты	12-13	3-8	3-4
3.Содержание связанной серной кислоты	5-6	3-5	2-3
4.Неорганические соли: $BaSO_4$, $CaSO_4$, $MgSO_4$, $SeSO_4$, Na_2SO_4, $Mg(HSO_4)_2$, $Ca(HSO_4)_2$, $NaHSO_4$, NaCl в сумме	2-3	1-1,5	0,5-1,5
5.Вода	остальное	остальное	остальное

Таблица 2

Состав связанной серной кислоты в промывных водах

Наименование компонентов	Содержание, вес. %		
	После I промывки	После II промывки	После III промывки
1.Алкилсерные кислоты ($R\text{-}OSO_2OH$)	5-6	7-8	9-10
2.Арилсерные кислоты ($R\text{-}CH_2\text{-}OSO_2OH$)	18-16	10-13	8-9
3.Нафтеновые сульфокислоты ($R\text{-}SO_3H$)	20-30	20-25	19-10
4.Арилсульфокислоты ($R\text{-}SO_2OH$)	15-20	11-15	8-12
5.Сульфокислоты – производные нафтенов ($C_{29}H_{27}SO_3H$)	2-7	12-13	13-15
6.Алкиларилсульфокислоты ($C_{28}H_{37}SO_3H$)	6-7	8-9	8-12
7.Туменосульфокислота $C_{41}H_{52}O$ > SO_2OH $C_{41}H_{52}O$	2-4	9-10	17-18
8.Туменосульфон $C_{41}H_{67}O_2$ > O_2 $C_{41}H_{67}O_2$	1-5	13-17	20-21

Величина межфазного натяжения растворов кислот определялась на границе с высокоочищенным керосином и нефтью горизонта «С» Балаханской свиты НГДУ «Балаханынефть». Исследованная нефть имела плотность, вязкость соответственно 851кг/м^3 и 10,5мПа·с, содержала 15% акцизных смол, 1,22% нафтеновых кислот, 0,07% асфальтенов и 0,55% парафинов. Керосин и нефть имели межфазное натяжение на границе с дистиллированной водой соответственно 47,3 и 26,5мН/м.

В качестве опытных жидкостей использованы растворы соляной (HCl) и серной (H_2SO_4) кислот, а также отход – отработанная серная кислота (ОСК).

Результаты измерения межфазного натяжения растворов исследованных кислот на границе раздела с керосином и нефтью приведены на рис. 1. Сопоставляя изотермы межфазного натяжения изученных кислот на границе с углеводородными жидкостями, нетрудно заметить, что поверхностная активность отработанной серной кислоты в пресной воде значительно больше (кривые 1 и 4), активности растворов товарной соляной (кривые 2 и 5) и серной (кривые 3 и 6) кислот. При концентрации ОСК в пресной воде, равной 10%, межфазное натяжение на границе с очищенным керосином снижается с 47,3 до 12,5, т.е. на 34,8мН/м. В то же время растворы соляной и серной кислот при той же концентрации имеют межфазное натяжение примерно до 39,5мН/м, т.е. величина снижается на 7,8мН/м. Сравнение рассмотренных изотерм дает основание считать, что содержание активных компонентов в углеводородной жидкости (при наличии нефти, кривые 1,2,3) значительно влияет на величину σ − она уменьшается до 1мН/м. Это связано с тем, что активные компоненты нефти, взаимодействуя с кислотами, образуют новые водорастворимые поверхностно-активные вещества.

На рис. 2 приведены результаты определения водородных показателей для растворов ОСК и серной кислоты на прецизионном цифровом pH-метре типа ОР-208. Как видно из представленных кривых зависимостей, при одинаковых концентрациях водородные показатели для раствора ОСК ниже, чем для серной кислоты.

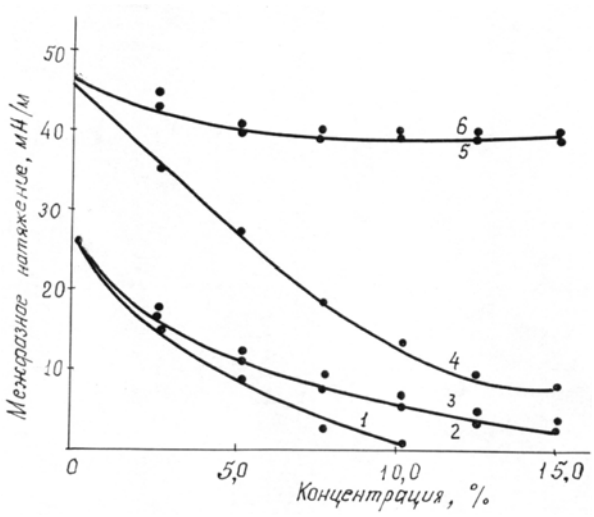

Рис. 1. Влияние растворов ОСК, товарной соляной и серной кислот на межфазное натяжение. Растворы ОСК на границе нефти (1) и керосина (4); растворы H_2SO_4 на границе нефти (2) и керосина (5); растворы HCl на границе нефти (3) и керосина (6)

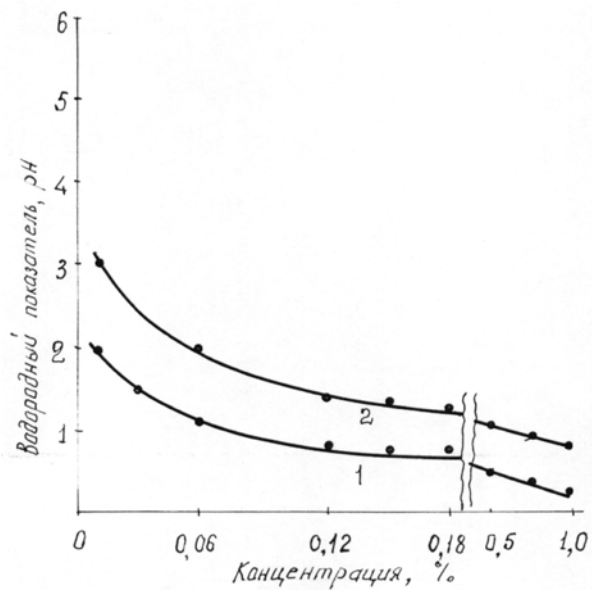

Рис. 2. Изменение водородного показателя в зависимости от концентрации товарной серной кислоты (2) и ОСК (1) в растворе

При совместном движении нефти и воды в пористой среде, а также при обработке призабойной зоны скважин возможны случаи смачивания твердой поверхности коллектора нефтью в среде водного раствора и, наоборот, водными растворами в среде нефти. Поэтому проекционным методом определялись вели-

чины краевых углов смачивания (рис. 3). Из представленных кривых зависимостей видно, что состав использованных кислот и их концентрация оказывают заметное влияние на величину краевого угла смачивания. С увеличением концентрации кислот в растворе уменьшается величина θ, т.е. эти кислоты обладают гидрофилизирующими свойствами. Из сопоставления кривых зависимостей θ =f(c) можно видеть, что наибольшее уменьшение величины θ наблюдается в случае раствора ОСК. При ее концентрации в пресной воде порядка 8% поверхность пластинок кварца полностью смачивается водой.

Определением краевого угла подтверждается, что имеющиеся в составе ОСК различного строения водорастворимые сульфокислоты обладают гидрофилизирующими свойствами.

Исследовано взаимодействие растворов различных кислот с карбонатными породами (табл.3).

Как видно из таблицы 3, время взаимодействия карбонатов породы с растворами ОСК значительно больше, чем с товарной серной кислоты. Это связано с тем, что имеющиеся в составе отработанной серной кислоты водорастворимые сульфосоединения различного строения обеспечивают замедление реакций, протекающих на контактных поверхностях. В частности, время взаимодействия мрамора с раствором ОСК примерно в 9 раз больше, чем с соляной кислотой. Увеличение времени взаимодействия кислоты с породой позволяет достичь более глубокого продвижения кислотного раствора в пласт. Кроме того, имеющиеся в составе раствора водорастворимые сульфокислоты уменьшают межфазное натяжение на границе с пластовыми флюидами, что облегчает проникновение раствора ОСК в поровое пространство и увеличивает зону действия кислоты.

На рис. 4 показано изменение продолжительности реакции между карбонатами и кислотой в зависимости от концентрации последней в воде. Как видно, с увеличением концентрации кислоты в воде до определенного предела время реакции увеличивается. Интенсивное увеличение времени реакции протекает до концентрации кислоты в растворе 15-20%, а в дальнейшем – практически стабилизируется.

Исследовано влияние 15%-ного раствора кислоты на количество растворенного карбоната (табл.4).

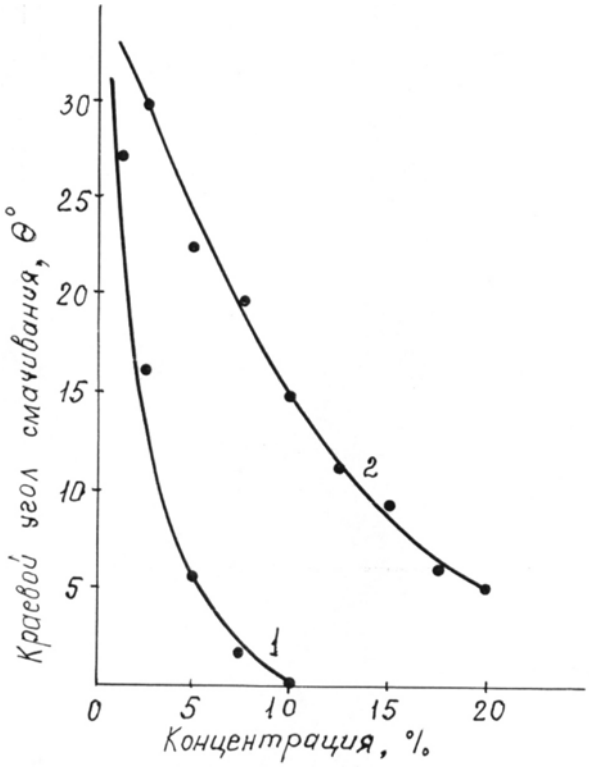

Рис. 3. Зависимость краевого угла смачивания поверхности кварца от концентрации растворов ОСК (1) и серной кислоты (2)

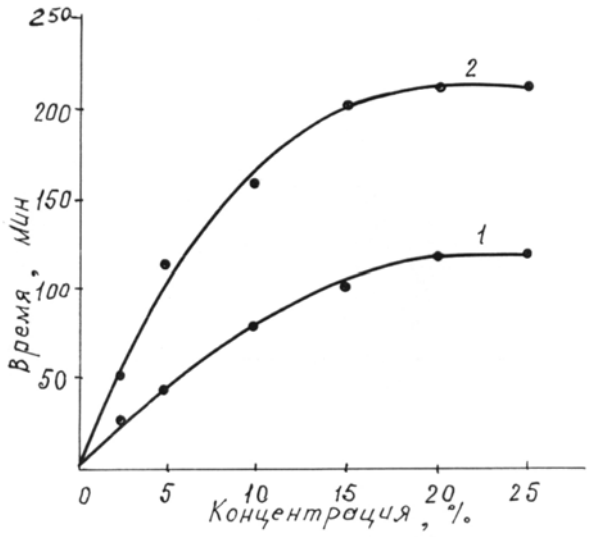

Рис. 4. Зависимость продолжительности реакции от концентрации растворов соляной кислоты (1) и ОСК (2)

Таблица 3

Время взаимодействия кислоты с породами в минутах

Породы	15%-ные растворы кислот		
	соляной	серной	ОСК
Мрамор	61	397	523
Известняк	22	213	426
Порода КС	15	92	165

Таблица 4

Исходные данные и результаты эксперимента

Растворы кислот	Тип карбоната	Вес карбоната, г	Объем кислоты, мл	Вес сухого остатка после контакта, г	Количество растворенного карбоната, %
ОСК	Мрамор	15	50	9,97	35,7
	Известяк	15	50	7,98	48,5
H_2SO_4	Мрамор	15	50	10,93	31,8
	Известяк	15	50	8,93	40,4
HCl	Мрамор	15	50	11,93	24,7
	Известяк	15	50	8,73	41,8

Как видно из таблицы, раствор отработанной серной кислоты обладает наибольшей растворяющей способностью.

Заключение

1. На основании физико-химических исследований установлено, что растворы отработанной серной кислоты могут быть использованы при кислотной обработке призабойной зоны скважин.
2. Выявлено, что поверхностная активность отработанной серной кислоты в пресной воде на границе с углеводородными жидкостями значительно больше активности растворов товарной соляной и серной кислот.
3. Определением краевого угла смачивания подтверждается, что имеющиеся в составе отработанной серной кислоты различного строения водорастворимые сульфокислоты обладают гидрофилизирующими свойствами.
4. Установлено, что по сравнению с товарными кислотами, растворы отработанной серной кислоты обладают наибольшей способностью растворять и взаимодействовать с карбонатными породами.

ЛИТЕРАТУРА

АБАСОВ, М.Т., МУСАЕВ, Р.А. 2005. Исследования в области использования побочных продуктов нефтепереработки и нефтехимии для интенсификации добычи нефти. *Труды ИГНАНА*, 32, 53-61.

ГАВРЮЛЮК, О.В., ГЛАЗКОВ, О.В., КРУТИН, А.Г. 2001. Применение вторичных фторсодержащих продуктов для глинокислых обработок скважин. *Журнал нефтегазовых технологий*, 1, 25-26.

МУСАЕВ, Р.А., ГАШИМОВ, А.Ф. 2004. Методика определения микрочастиц твердой фазы, содержащихся в поровом пространстве пластовых флюидов и изучение их влияния на процесс фильтрации. *Геолог Азербайджана*, 9, 143-151.

МУСАЕВ, Р.А., КЕРИМОВА, Ф.Г., ГАШИМОВ, А.Ф. 1998. Влияние смачиваемости породы на фазовую проницаемость. *Известия НАН Азербайджана. Науки о Земле*, 2, 64-67.

САЛАВАТОВ, Т.Ш., ШИХЫЕВ, М.Н., ХЫДЫРОВ, Р.Н. 2004. Исследование повышения эффективности кислотной обработки в условиях эмульсии на ПЗС. *АНХ*, 7, 17-21.

СИДЕРОВСКИЙ, В.А. 1978. Вскрытие пластов и повышение продуктивности скважин. Недра, Москва. 255.

ТЕМЕН, А.Г., ИСМАГИЛОВ, Г.А., СМИКОВ, В.В. и др. 2000. Способ кислотной обработки скважин карбонатного нефтяного пласта. Патент 2161251. Россия. Опубл. 27.12.2000.

Рецензент: д.т.н. А.С.Стреков