

Piotr Kasza*

ZMNIJSZENIE SZYBKOŚCI REAKCJI DLA ZWIĘKSZENIA EFEKTYWNOŚCI ZABIEGÓW KWASOWANIA ZŁÓŻ WĘGLANOWYCH O WYSOKIEJ TEMPERATURZE

1. WSTĘP

Często po rozpoczęciu produkcji węglowodorów zdarza się, że wydajność odwiertów po udostępnieniu jest mniejsza, niż tego oczekiwano i wynikałoby to z przeprowadzonych badań i pomiarów. W wielu przypadkach jest to spowodowane uszkodzeniem strefy przyodwiertowej, będącym skutkiem prowadzonych prac w odwiercie, począwszy od procesu wiercenia, na jego eksploatacji kończąc. W większości przypadków uszkodzenie to może zostać usunięte lub ograniczone poprzez wykonanie odpowiednich zabiegów stymulacji wydobywania. Jedną z metod stymulacji złóż węglanowych jest kwasowanie matrycowe. Efektywność takiego zabiegu zależy przede wszystkim od głębokości penetracji kwasu. W przypadku złóż węglanowych o wysokiej temperaturze na spodzie odwiertu (takich jak BMB – Barnówko Mostno Buszewo), zastosowanie tradycyjnych cieczy kwasujących (najczęściej są to roztwory kwasu solnego) powoduje gwałtowną reakcję kwasu ze skałą złożową. Następuje szybkie wyczerpanie się medium kwasującego, co znacznie ogranicza penetrację kwasu, a w związku z tym efektywność takiego zabiegu. W takich przypadkach zachodzi konieczność stosowania innych technologii kwasowania złóż. Od tych technologii oczekuje się znacznie wolniejszej szybkości reakcji cieczy kwasującej ze skałą złożową w warunkach złożowych.

Znanych jest kilka technik spowalniania reakcji cieczy kwasującej ze skałą złożową. Wśród najpowszechniejszych wyróżnia się:

- stosowanie dodatków chemicznych obniżających szybkość reakcji,
- metodę żelowania roztworów kwasowych,
- sieciowanie,
- metodę emulgowania roztworów kwasowych w cieczach węglowodorowych.

* Instytut Nafty i Gazu, Oddział Krosno

Niektóre z tych metod mają dodatkowe zalety, takie jak ograniczenie korozji armatury otworowej oraz napowierzchniowej i zmniejszenie filtracji cieczy zabiegowej do złoża.

2. BADANIA LABORATORYJNE

W Instytucie Nafty i Gazu prowadzone były od dłuższego czasu badania nad opracowaniem składu cieczy technologicznej o obniżonej szybkości reakcji do zabiegów kwasowania matrycowego. Badania wykonywane były za pomocą urządzenia RDA-100 (Rotating Disc Apparatus) wspomaganego pomiarami AAS, które służy do wyznaczania kinetyki reakcji cieczy kwasującej ze skałami złożowymi. Metodyka badań na urządzeniu RDA oparta została na procedurach i technikach opisanych w literaturze [1–5]. We wstępnym etapie prac badano różne technologie opóźniania reakcji. Następnie na podstawie analizy otrzymanych danych oraz potencjalnych możliwości zastosowania tej technologii, w warunkach przemysłowych w Polsce zdecydowano o kontynuowaniu badań nad emulsją ropno-kwasową. Jej zastosowanie wydawało się najbardziej prawdopodobne z punktu widzenia potrzeb polskiego przemysłu naftowego. Głównym obiektem, na którego potrzeby technologia ta była opracowywana, jest złoże ropy naftowej BMB. Odwierty tego złoża są typowymi do zastosowania emulsji kwasowej do usuwania uszkodzenia strefy przyodwiertowej. Charakteryzują się wysoką temperaturą, znacznym uszkodzeniem strefy przyodwiertowej, małą skutecznością tradycyjnych cieczy kwasujących. W związku z tym, dalsze badania nad emulsjami ropno-kwasowymi prowadzone były pod kątem ich zastosowania do kwasowania matrycowego odwiertów złoża BMB. Zdecydowano, że fazą węglowodorową do sporządzania emulsji będzie ropa naftowa z kopalni Dębno. Ponadto z pierwszej części badań ustalono, że najlepszą stabilność emulsji uzyskuje się przy użyciu 15-procentowego kwasu solnego i wzajemnym stosunku objętościowym emulgowanych faz równym 1:1. Do fazy wodnej (15-proc. roztwory kwasu solnego) dodawano inhibitor korozji, natomiast do fazy węglowodorowej (ropy z kopalni Dębno) dodawano emulgator.

Wstępne sprecyzowanie składu emulsji oraz wytypowanie złoża BMB jako potencjalnego obiektu, w którym będzie ona stosowana, pozwoliło na przeprowadzenie kolejnych badań z wykorzystaniem materiału skalnego. Wykonano więc kolejną serię badań na urządzeniu RDA. Jako rezultat badań określono parametry opisujące szybkość reakcji emulsji kwasowej ze skałą złożową:

$$D_e \text{ – współczynnik dyfuzji efektywnej [m}^2\text{/s],}$$
$$K \text{ – stała szybkości reakcji [(mol/m}^3\text{)(m/s)].}$$

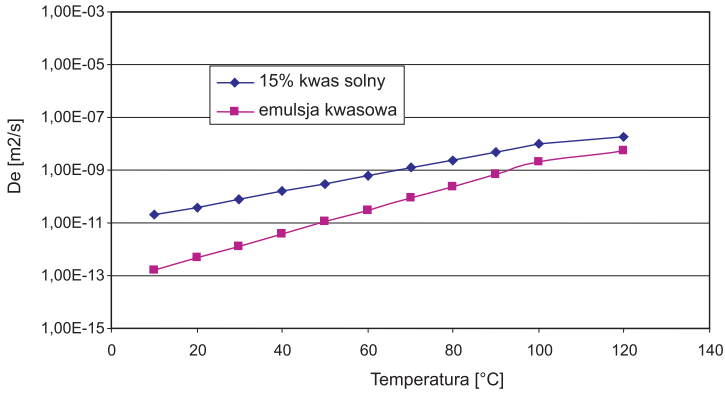
Na wykresie (rys. 1) zestawiono wielkości współczynnika dyfuzji efektywnej reakcji dolomitu ze złoża BMB oraz kwasu solnego 15-procentowego i emulsji kwasowej sporządzonej na bazie 15-procentowego kwasu solnego i ropy z kopalni Dębno w stosunku 1:1.

Pomiary na urządzeniu RDA mające na celu określenie stałej szybkości reakcji i rzędu reakcji wykonano w temperaturach niższych niż temperatura złożowa. Dzięki formule Arrheniusa możliwe jest aproksymowanie wyników pomiarów na wyższe temperatury [6]

$$K = K_0 e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad (1)$$

gdzie:

- K – stała szybkości reakcji $[(\text{mol}/\text{m}^3)(\text{m}/\text{s})]$,
- K_0 – współczynnik $[-]$,
- E_a – energia aktywacji $[\text{J}/\text{mol}]$,
- R – stała gazowa $8,314472 \text{ J}/\text{mol}\cdot\text{K}$,
- T – temperatura $[\text{K}]$.

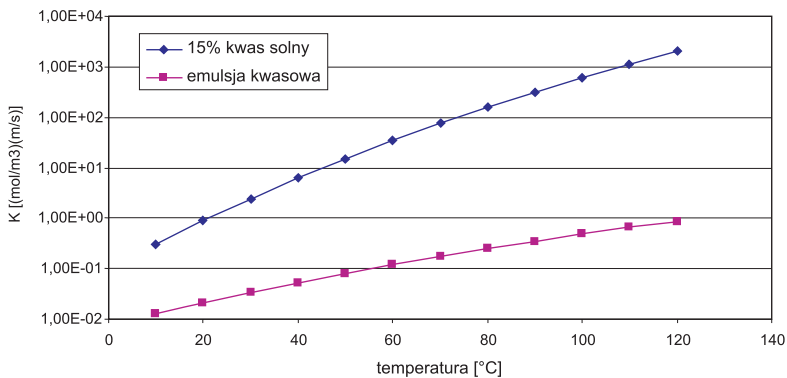


Rys. 1. Współczynnik dyfuzji efektywnej w funkcji temperatury

Na podstawie tych pomiarów określono dla reakcji emulsji kwasowej ze skałą złożoną z BMB energię aktywacji E_a i współczynnik K_0 :

- E_a – 35598,302 J/mol,
- K_0 – 44594,83 $(\text{mol}/\text{m}^3)(\text{m}/\text{s})$.

Dzięki formule Arrheniusa określono stałą szybkości reakcji w funkcji temperatury. Wyniki pokazano na rysunku 2.



Rys. 2. Stała szybkości reakcji w funkcji temperatury

Przedstawione wyniki badań potwierdzają, że emulgowanie roztworu kwasu solnego z ropą naftową z kopalni Dębno pozwala uzyskać znaczące zmniejszenie szybkości reakcji cieczy kasującej ze skałą złożową. Osiągnięto więc zamierzony cel, co potwierdziły kolejne testy.

Ostatnim etapem prac laboratoryjnych było wykonanie symulacji kwasowania z zastosowaniem emulsji kwasowych. Pomiary wykonano na materiale skalnym pochodzącym z serii produktywnej złoża BMB. Badania wykonano w temperaturze 120°C. Wyniki testów zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1
Wyniki testów *core flow* z użyciem emulsji ropno kwasowej

Oznaczenie rdzenia i interwał	Czas tłoczenia [min]	Przepuszczalność przed [$\cdot 10^{-15} \text{ m}^2$]	Przepuszczalność po [$\cdot 10^{-15} \text{ m}^2$]
rdzeń 5d	28	3,04	2275
rdzeń 5a	24	15,75	3989
rdzeń 11b	18	1,17	1810
rdzeń 11a	13	0,476	112
rdzeń 14a	17	0,106	2049
rdzeń 1a	95	0,015	0,05

3. WYNIKI ZABIEGÓW STYMULACYJNYCH

Testy laboratoryjne potwierdziły skuteczność stosowania emulsji kwasowej do matrycowego kwasowania odwiertów zlokalizowanych w dolomicie głównym. Przed przystąpieniem do zabiegów matrycowego kwasowania odwiertów złoża BMB wykonano pilotażowy zabieg w odwiercie B14. Jest to odwierc eksploatacyjny złoża w końcowym okresie eksploatacji, zlokalizowanego również w dolomicie głównym. Odwierc ten wydobywa ropę i wodę. Do pilotażowego zabiegu użyto 24 m³ emulsji ropno-kwasowej. Po wykonaniu zabiegu i oczyszczeniu odwiertu uzyskano ponad 2-krotny wzrost wydobywania ropy. Pozytywne wyniki badań laboratoryjnych oraz pilotażowego zabiegu kwasowania matrycowego umożliwiły rozpoczęcie prac stymulacyjnych na odwiertach ropnych i gazowych złoża BMB.

Do chwili obecnej wykonano kilkanaście zabiegów matrycowego kwasowania z wykorzystaniem emulsji ropno-kwasowej. Przyczyniły się one do zmniejszenia skin efektu i bardziej efektywnej pracy odwiertów. Jako przykład pokazano poniżej wyniki stymulacji w pięciu odwiertach. Dwa z nich wykonane były w odwiertach eksploatujących ropę naftową, trzy w odwiertach gazowych. W wyniku matrycowego kwasowania emulsją kwasową odwiertów złoża BMB uzyskano wzrost wydobywania węglowodorów oraz znaczne ograniczenie depresji, przy której prowadzona jest eksploatacja [7]. Na podstawie powyższych danych określono wskaźnik wydajności (*PI*) przed i po wykonaniu zabiegów kwa-

sowania dla odwiertów ropnych. Dane te zestawiono w tabeli 2. Dla odwiertów gazowych porównano wydajność gazu z odwiertu eksploatowanego przy tej samej depresji przed i po zabiegu. Dane pokazano w tabeli 3.

Tabela 2
Efekty zabiegów kwasowania odwiertów ropnych

Odwiert	Przed zabiegiem			Po zabiegu		
	Q [t/24h]	ΔP [MPa]	PI [t/24h/MPa]	Q [t/24h]	ΔP [MPa]	PI [t/24/MPa]
Odsw. 1	100	10	10,0	140	6,8	20,6
Odsw. 2	75	7	10,7	110	0,78	141,0

Tabela 3
Efekty zbiegów kwasowania odwiertów gazowych

Odwiert	ΔP [%]	Przed zabiegiem	Po zabiegu
		V_n [nm ³ /min]	V_n [nm ³ /min]
Odsw. 3	5,0	40	180
Odsw. 4	3,0	185	240
Odsw. 5	4,6	200	360

Po pozytywnych rezultatach kwasowania odwiertów ropnych i gazowych złoża BMB rozszerzono obszar stosowania opracowanej cieczy kwasującej. W chwili obecnej wykonano już kilka zabiegów kwasowania matrycowego na sąsiednim złożu ropy naftowej zlokalizowanym również w dolomicie głównym.

4. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

- Zabiegi kwasowania przy zastosowaniu cieczy kwasującej na bazie kwasu HCl są mało efektywne przy stymulacji złóż węglanowych o wysokiej temperaturze.
- Na podstawie badań laboratoryjnych wytypowano emulsję ropno-kwasową jako potencjalnie najbardziej efektywną ciecz do zabiegów do zabiegów kwasowania na złożu BMB.
- Badania laboratoryjne wykonane na urządzeniu RDA potwierdziły znacznie wolniejszą reakcję emulsji kwasowej w porównaniu z 15-procentowym kwasem HCl.
- Badania typu core flow potwierdziły skuteczność tej cieczy w bardziej efektywnej stymulacji złoża BMB.
- Wszystkie wykonane zabiegi kwasowania matrycowego odwiertów ropnych i gazowych zakończyły się sukcesem.

- Kwasowanie emulsją ropno-kwasową jest efektywne i uzasadnione ekonomicznie. Wiąże się to ze znacznym zwiększeniem zasięgu penetracji skały złożowej przez emulsje podczas zabiegów kwasowania.
- Przygotowana emulsja kwasowa jest w chwili obecnej rutynowo stosowana do stymulacji odwiertów złoża BMB oraz wprowadzana do stosowania na sąsiednim złożu zlokalizowanym również w dolomicie głównym.

LITERATURA

- [1] Anderson M.S.: *Reactivity of San Andres Dolomite*. SPE Production Engineering, May 1991
- [2] Conway M.W., Asadi M., Penny G.S., Chang F.: *A Comparative Study of Straight Gelled/Emulsified Hydrochloric Acid Diffusivity Coefficient Using Diaphragm Cell and Rotating Disc*. Paper SPE 56532 presented at the ATCE, Houston, TX, Oct. 1999
- [3] De Rozieres J., Chang F., Sullivan R.: *Measuring Diffusion Coefficient in Acid and Emulsified Acid*. Paper SPE 28552 presented at 69th ATCE, New Orleans, LA, Sept. 1994
- [4] Mummalah N.A.: *Factors Influencing the Reaction Rate of Hydrochloric Acid and Carbonate Rock*. Paper SPE 21036 presented at the SPE Symposium on Oilfield Chemistry in Anaheim, CA, Feb. 1991
- [5] Li Y., Sullivan R.B., De Rozieres J., Gaz G.L., Hinkel J.J.: *An Overview of Current Acid Fracturing Technology With Recent Implications for Emulsified Acids*. Paper SPE 26581 presented at the ATCE Houston TX, Oct. 1993
- [6] Hill C.G.: *An Introduction to Chemical Engineering Kinetics and Reaction Design*. New York City, John Wiley and Sons Inc. 1997
- [7] Kasza P., Dziadkiewicz M., Czupski M.: *From laboratory research to successful practice. A case study of carbonate formation emulsified acid treatment*. Paper SPE 98261 presented at International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control, Lafayette, L.A., February 2006