

# ОСОБЕННОСТИ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ПРИ КИСЛОТНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ НА КАРБОНАТНЫЕ ПЛАСТЫ

## ASPECTS OF GEOCHEMICAL MATHEMATICAL MODELLING OF ACID IMPACT IN CARBONATE RESERVOIR

A. Novikov

*Summary.* Major models of acid impact can't take into account certain kinetics of acid-mineral interactions. In this paper, the developed model of acid impact based on reactive flow conservation laws is considered. In scope of this model the influence of an arbitrary reaction kinetics on the resulting effect of the impact is investigated.

*Keywords:* acid impact, acid treatment, matrix acidizing, reaction kinetics, geochemical simulation, carbonate reservoir.

**Новиков Алексей Викторович**

Аспирант, РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина  
cranon@yandex.ru

*Аннотация.* Распространённые подходы к моделированию кислотного воздействия не способны учитывать кинетику реакции взаимодействия реагентов с минералами породы. В данной работе рассматривается численная модель кислотного воздействия, основанная на законах физико-химической гидродинамики пласта, способная учитывать произвольную кинетику реакции. В рамках данной модели исследуется влияние кинетики реакции на эффект от кислотного воздействия.

*Ключевые слова:* кислотное воздействие, кислотная обработка, кинетика реакции, геохимическое моделирование, карбонатный пласт.

## Введение

**Ф**изико-химическое воздействие на пласт — один из наиболее динамично развивающихся методов увеличения нефтеотдачи. Основным его преимуществом является возможность подбора химических реагентов и способа воздействия, которые позволят достичь необходимых параметров фильтрации при заданных петрофизических свойствах и минералогическом составе породы.

Среди различных физико-химических методов, кислотное воздействие (КВ) является наиболее простой и надёжной технологией интенсификации добывающих и увеличения приёмистости нагнетательных скважин, вскрывающих карбонатные залежи. Наиболее распространённый подход включает в себя использование соляной кислоты, которая, как известно, интенсивно растворяет карбонатную породу [1, 2]. Использование загустителей, ингибиторов реакции, эмульгированных составов позволяет получить кислотную систему с заданными скоростью реакции и вязкостью. Подбор кислотного состава, наряду с определением технологических параметров закачки, при которых кислота воздействует на пласт наиболее эффективным образом, составляют задачу дизайна КВ.

Математическое моделирование КВ осложняется рядом факторов, среди них: нелинейность задачи фильтрации раствора кислоты при интенсивных химических реакциях, многомасштабность задачи. Последний фак-

тор обусловлен распространением червоточин — узких кавернообразных каналов, которые могут формироваться в околоскважинной зоне при КВ. В результате при решении задачи дизайна часто используют простейшие модели КВ.

В большинстве “механистических” моделей КВ червоточины представляются *капиллярными трубками* [3], продуктивность которых оценивается аналитически. Широкое распространение получили модели, основанные на анализе результатов экспериментов с закачкой кислоты в керн. Установлено, что при *числе Дамкёллера*  $Da = 0.29$  КВ осуществляется наиболее эффективным образом, для широкого диапазона кислотных систем, уровней pH и температур [4]. Также на основе экспериментальных данных предложены зависимости динамики распространения червоточин от скорости нагнетания (*числа Пекле*), числа кислотности, объёма закачанной кислоты в модели фрактальной структуры червоточин, которые позволяют идентифицировать различные режимы растворения породы и оценивать результирующий эффект от КВ [5]. Сеточные модели порового пространства [6] позволяют качественно воспроизвести динамику объёма кислоты для достижения червоточины фиксированной длины от скорости закачки, с хорошей точностью предсказывают оптимальную скорость закачки (число Дамкёлера), геометрию распространения червоточин. Подробный обзор методов моделирования КВ приведён в [7, 8].

Описанные модели несут в себе множество предположений, в том числе о бесконечной скорости реакции,

при которой растворение происходит равновесно, т.е. вся кислота реагирует на стенке червоточин. Также они оперируют к простейшим кинетическим моделям реакций растворения, что не соответствует современным кислотным системам.

Численные модели КВ [9–11], в основе которых лежат осреднённые законы фильтрации (Дарси, Дарси-Бринкмана, Дарси-Бринкмана-Стокса), переноса и гетерогенной реакции активной примеси позволяют более достоверно оценивать эффект от КВ, учесть произвольную модель кинетики неравновесного растворения породы, многофазную многокомпонентную фильтрацию раствора кислоты, продуктов реакции и пластовых флюидов.

В работе [10] предложена одномерная модель двухфазной фильтрации раствора кислоты и нефти с учётом растворения породы коллектора, проведён аналитический анализ модели, представлены численные решения для случая КВ в вертикальной скважине. В работе [11] данная модель использована для расчёта и анализа эффекта от КВ в горизонтальной скважине.

В данной работе исследуется влияние кинетической модели реакции кислотной системы на эффект от КВ на примере вертикальной скважины. В рамках модели, предложенной в [10, 11], рассчитывается эффект от двухстадийной (закачка+остановка) соляно-кислотной обработки скважины при различных параметрах кинетической модели. По результатам расчёта можно сделать вывод, что кинетика реакции используемой кислотной системы определяет глубину проникновения раствора, а также степень воздействия на стимулированную зону.

**Математическая модель**

В основе рассматриваемой модели КВ лежат законы баланса массы компонент: исходных веществ, минералов, слагающих породу и продуктов реакции. В соответствии с моделью [10, 11], рассматривается задача двухфазного многокомпонентного вытеснения нефти раствором активной примеси. Считается, что кислота, а также все продукты реакции — соль и углекислый газ, растворены в водном растворе, который представляет собой единую фазу.

Уравнения баланса массы компонентов водного раствора, нефти и минералов скелета включают интенсивность изменения массы  $q_i$  компонента  $i$  в результате химических превращений:

$$q_i = - \sum_k r_k (v''_{ik} - v'_{ik}) M_i \left[ s a_0 \left( \frac{1 - m}{m^* - m_0} \right)^l \right], \quad (1)$$

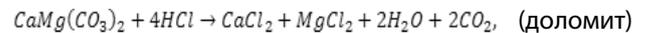
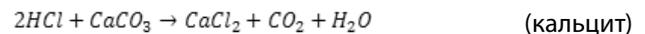
где  $r_k$  — скорость реакции,  $v'_{ik}, v''_{ik}$  — стехиометрические индексы  $i$ -го компонента до и после  $k$ -ой реакции,  $M_i$  — молярная масса  $i$ -го компонента,  $a_0$  — начальное значение эффективной поверхности реакции в единице объёма породы, коэффициент

$$\left( \frac{1 - m}{m^* - m_0} \right)^l$$

характеризует изменение поверхности реакции в процессе растворения,  $l$  — эмпирическая константа,  $m_0, m^*$  — начальная и максимальная пористость, достижимая при растворении минерала.

Для скорости движения фаз используется закон Дарси. Ввиду изменения структуры порового пространства, укрупнения пор, меняются и относительные фазовые проницаемости, которые представляют собой средне-взвешенное начальных фазовых проницаемостей и максимально достижимых — линейных по насыщенности. Проницаемость породы выражается через пористость на основе экспоненциальной петрофизической зависимости, которая характерна для пластов, сложенных карбонатами. Влияние капиллярных сил считается пренебрежимо малым.

Рассматриваются следующие реакции взаимодействия соляной кислоты с минералами:



Кинетическая модель реакций растворения кальцита и доломита соляной (сильной) кислотой имеет вид:

$$-r_k = A_k \left( \frac{(c_a - c_a^{eq})^{n_k} \rho_w}{M_w} \right) \exp \left( - \frac{E_k}{RT} \right), \quad (2)$$

где  $A_k, E_k, n_k$  — константа, энергия активации и порядок  $k$ -ой реакции,  $T$  — температура среды, которая считается постоянной во всей рассматриваемой области и за расчётный период.

**Результаты расчётов**

Как правило, соляно-кислотная обработка (СКО) включает в себя множество стадий, в т.ч. предварительную очистку и обратную промывку. В простейшем случае процедура состоит из закачки раствора кислоты и последующей остановки на реакцию, во время которой остатки активного раствора реагируют с породой.

Здесь рассматривается СКО вертикальной скважины вскрывающей круговой пласт, окружённый постоянным контуром питания. В течение первой стадии происходит закачка фиксированного объёма кислоты при постоян-

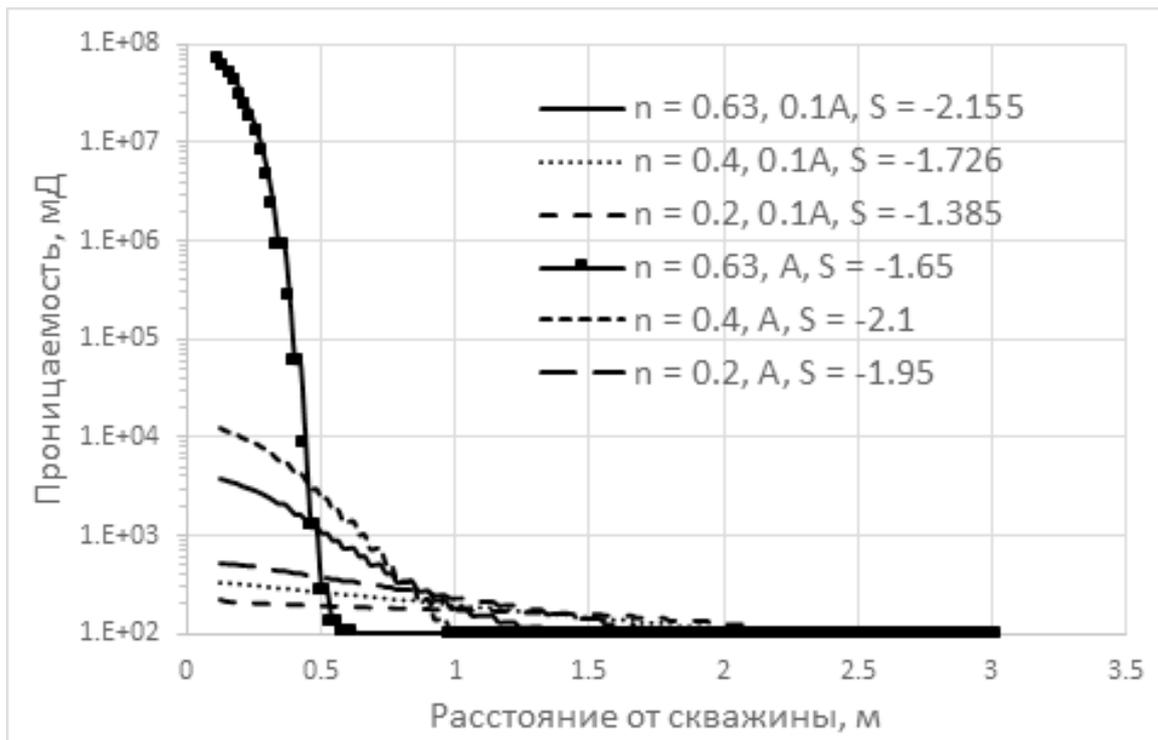


Рис. 1. Распределение проницаемости в ОЗП после СКО в известняке при различных значениях порядка реакции  $n$  для двух значений константы реакции  $0.1A, A$ . Приведён результирующий скин-фактор  $S$ .

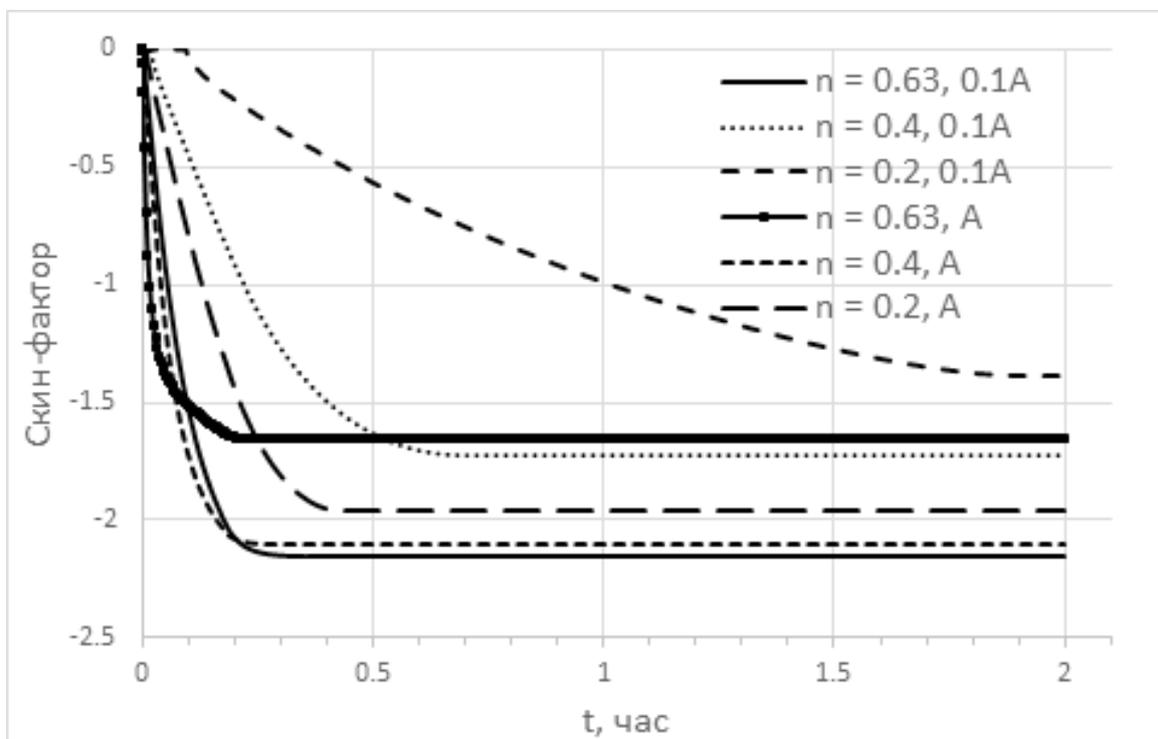


Рис. 2. Динамика изменения скин-фактора при различных значениях порядка реакции для двух значений константы реакции  $0.1A, A$ .

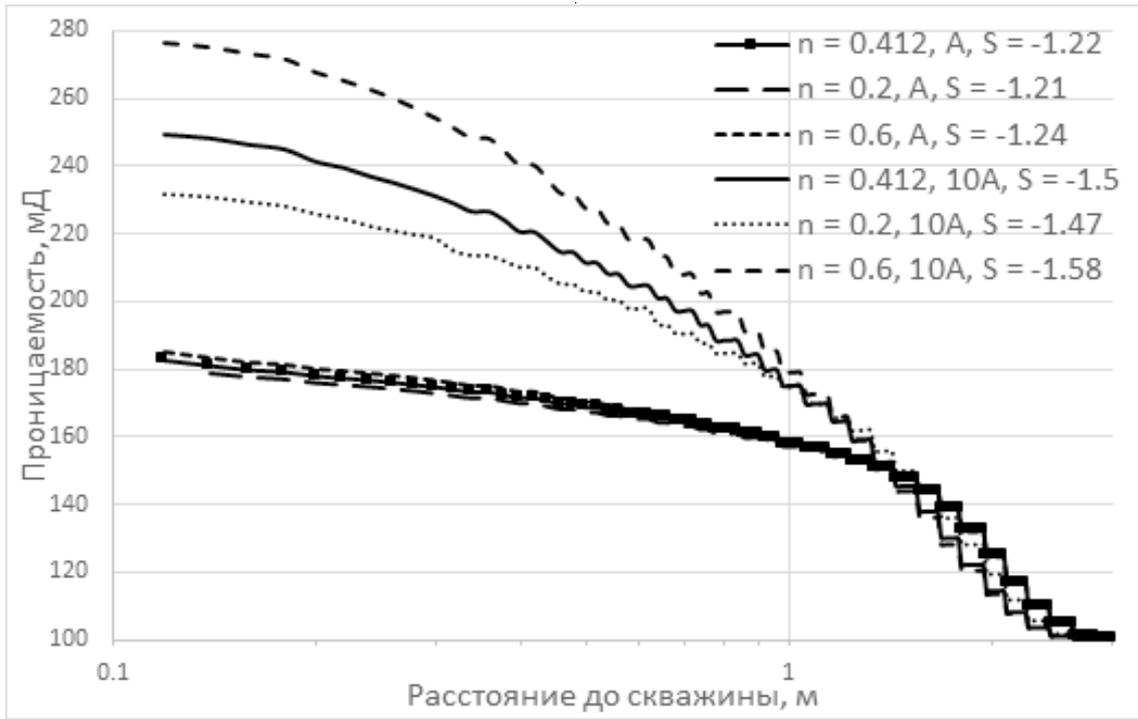


Рис. 3. Распределение проницаемости в ОЗП после СКО в доломите при различных значениях порядка реакции  $n$  для двух значений константы реакции  $A, 10A$ . Приведён результирующий скин-фактор  $S$ .

ном давлении, затем происходит остановка скважины, при которой нагнетаемый поток обращается в ноль.

На Рис. 1 представлены расчетные профили проницаемости в околоскважинной зоне пласта (ОЗП), состоящего из известняка, 10 м<sup>3</sup> ~<15%-ым раствором соляной кислоты. Профили рассчитаны при различных значениях порядка реакции  $n=0.63$  [2],  $0.4, 0.2$  [12] и для двух значений константы реакции  $0.1A$  и  $A$ . Более высокое значение порядка реакции соответствует более быстрой скорости реакции и менее глубокому проникновению кислоты в ОЗП. Как видно из графиков в случае низкой константы реакции  $0.1A$  более высокому порядку соответствует наиболее эффективная обработка, тогда как в случае константы реакции  $A$  наиболее эффективная обработка соответствует значению порядка  $n=0.4$ . Это свидетельствует о наличии оптимального значения скорости реакции (для фиксированной скорости закачки), при которой СКО наиболее эффективна.

На Рис. 2 представлены графики динамики изменения скин-фактора скважины, рассчитанного по формуле

$$S = k_0 \int_{r_w}^{r_s} \frac{dr}{rk(r)} - \ln \frac{r_s}{r_w}.$$

Как видно из графиков, низкий порядок реакции, равно как и низкая константа реакции, требуют более длительной остановки на реакцию.

На Рис. 3 приведены аналогичные расчёты профилей проницаемости в ОЗП при обработке пласта, состоящего из доломитов. Для используемой константы реакции  $A$  [1], результирующий эффект не зависит от порядка реакции. Для константы реакции  $10A$ , наблюдается заметное различие в профилях проницаемости, рассчитанных для различных значений порядка реакции, однако скин-факторы скважины разнятся незначительно. Таким образом влияние порядка реакции на эффект от стимуляции при СКО в доломитах незначительно.

### Заключение

В данной работе рассмотрена численная модель КВ, основанная на законах физико-химической гидродинамики, она представляет собой задачу двухфазной многокомпонентной фильтрации раствора активной примеси, продуктов химических реакций и нефти. Модель позволяет учесть произвольную кинетику гетерогенных химических реакций взаимодействия кислоты с минералами, слагающими породу.

На основе данной модели рассмотрена задача соляно-кислотной обработки вертикальной скважины, вскрывающей карбонатный пласт. На конкретных примерах исследовано влияние параметров кинетики реакции на размер стимулированной области и на степень

улучшения её пропускной способности для пластов, состоящих преимущественно из известняка или доломита. Получено, что скорость реакции определяет продолжительность стадии остановки на реакцию. Установлено,

что при заданных свойствах пласта, объёме раствора кислоты и темпов его закачки существует оптимальное значение скорости реакции, при котором эффект от СКО будет наибольшим.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Lund, K., Fogler, H.S. and McCune, C.C.: "Acidization I: The Dissolution of Dolomite in Hydrochloric Acid," *Chemical Engineering Science* (1973) 28, 691–700.
2. Lund, K., Fogler, H.S., McCune, C.C. and Ault, J.W.: "Acidization II — The Dissolution of Calcite in Hydrochloric Acid," *Chemical Engineering Science* (1975) 30, 825–835.
3. Schechter, R. S. and Gidley, J. L. The change in pore size distribution from surface reactions in porous media. *AIChE Journal*. V. 15, 3, p. 339–350, 1969. <http://dx.doi.org/10.1002/aic.690150309>.
4. Wang, Y., Hill, A.D. and Schechter, R.S.: "The Optimum Injection Rate for Matrix Acidizing of Carbonate Formations," paper SPE26578, presented at the SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Houston, Texas, USA (October 3–6, 1993).
5. G. Daccord, R. Lenormand, O. Li'etard. Chemical dissolution of a porous medium by a reactive fluid — I. Model for the "wormholing" phenomenon. *Chem. Eng. Sci.* V. 48, I. 1, 1993, 169–178. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(93\)80293-Y](https://doi.org/10.1016/0009-2509(93)80293-Y).
6. Hoefner, M.L. and Fogler, H.S.: "Pore Evolution and Channel Formation During Flow and Reaction in Porous Media," *AIChE J.* (January 1988) 34, No. 1, 45–54.
7. Р. Д. Каневская, А. В. Новиков. Методы моделирования червоточин при соляно-кислотном воздействии на карбонатные пласты. *Нефтепромышленное дело*, 3/2018.
8. Р. Д. Каневская, А. В. Новиков. Методы моделирования кислотного гидроразрыва пласта. *Автоматизация, телемеханизация и связь в нефтяной промышленности*, 3/2018.
9. On the ability of a Darcy-scale model to capture wormhole formation during the dissolution of a porous medium / F. Golfier, C. Zarcone, B. Bazin, R. Lenormand, D. Lasseux, M. Quintard // *J. of Fluid Mechanics*. — 2002. — Vol. 457. — P. 213–254. DOI: 10.1017/S0022112002007735.
10. Вольнов И. А., Каневская Р. Д. Фильтрационные эффекты растворения породы при кислотном воздействии на карбонатные нефтесодержащие пласты // *Изв. РАН. МЖГ*. 2009. № 6. С. 105–114.
11. Жучков С. Ю., Каневская Р. Д. Моделирование кислотного воздействия в горизонтальной скважине, вскрывающей карбонатный нефтесодержащий пласт // *Изв. РАН. МЖГ*. 2013. № 4. С. 93–103.
12. Nierode, D. E., & Williams, B. B. (1971, December 1). Characteristics of Acid Reaction in Limestone Formations. *Society of Petroleum Engineers*. doi:10.2118/3101-PA.

© Новиков Алексей Викторович (cranon@yandex.ru).

Журнал «Современная наука: актуальные проблемы теории и практики»