

УДК 622.276.4

Физико-химические аспекты технологий увеличения нефтеотдачи (обзор)

Л. К. АЛТУНИНА, В. А. КУВШИНОВ

*Институт химии нефти Сибирского отделения РАН,
проспект Академический, 3, Томск 634021 (Россия)**E-mail: alk@ipc.tsc.ru*

(Поступила в редакцию 20.03.2001; после доработки 21.04.2001)

Аннотация

Перспективным направлением развития физико-химических методов увеличения нефтеотдачи (МУН) является использование саморегулирующихся нефтewытесняющих систем. Доминирующая роль принадлежит технологиям, увеличивающим охват пласта заводнением. Большими возможностями обладают МУН, в которых тепловая энергия пласта используется для внутрипластовой генерации щелочных буферных систем, CO₂, а также гелей, повышающих нефтewытеснение и охват пласта заводнением. Такие методы реализованы в технологиях Института химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН). Физико-химической основой технологий с применением щелочных буферных систем, CO₂ и неорганических гелей являются процессы гидролиза, гидролитической поликонденсации и коагуляции в системе карбамид – соль алюминия – ПАВ – вода. Для получения термообратимых полимерных гелей используется фазовый переход раствор – гель в системе эфир целлюлозы с нижней критической температурой растворения – вода. Приведены результаты применения разработанных в ИХН СО РАН физико-химических МУН и технологий на месторождениях России. Технологии экономически эффективны и экологически безопасны. Срок окупаемости затрат 5–12 месяцев.

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия доля нефти и газа в топливно-энергетическом балансе нашей страны составила три четверти потребляемой энергии – по существу, он стал нефтегазовым. Соответственно резко увеличились их добыча и потребление. Предприятия топливно-энергетического комплекса производят в настоящее время более 30 % промышленной продукции страны, формируют около 40 % доходов федерального бюджета и дают около 50 % всех валютных поступлений. Основная доля в этих показателях приходится на нефть, нефтепродукты и природный газ, что и определяет приоритетное значение нефтяной и газовой промышленности как в топливно-энергетическом комплексе, так и во всей экономике России. Именно поэтому в одобренной правительством РФ концепции

энергетической политики в качестве важнейшей цели предусматривается преодоление в ближайшие годы спада производства в нефтяной и газовой промышленности, обеспечение дальнейшего развития этих базовых отраслей российской экономики.

Несмотря на спад производства, Россия сохраняет свои позиции крупнейшего производителя энергетических ресурсов. Мы имеем возможность полностью обеспечивать свои внутренние энергетические потребности и одновременно оставаться в ряду основных экспортеров нефти и газа. В 2000 г. объем добычи нефти в России составил 323 млн т, т.е. увеличился на 18 млн т по сравнению с 1999 г., что в первую очередь связано с повышением цен на нефть (до 34 \$ за баррель). В добывающую отрасль с 1999 по 2000 г. вложено около 6 млрд долларов, что позволило вывести из бездействия более 9600 скважин, в том

числе в более 6000 – в 2000 г., которые дали больше 12 млн т нефти, а также ввести в эксплуатацию 3300 новых скважин, за счет которых получено около 11 млн т нефти.

Прогрессирующий рост трудно извлекаемых запасов, а именно запасов нефти, не извлеченных после заводнения, в районах, в развитие которых уже вложены большие материальные средства, предопределил большое внимание к новым методам увеличения нефтеотдачи (МУН): физико-химическим, тепловым, газовым. В 2000 г. за счет их применения в Российской Федерации было добыто около 42 млн т нефти, причем большая доля – за счет использования химических методов. Причины преимущественного применения химических методов во многом связаны со структурой остаточных запасов нефти в России, значительная доля которых сосредоточена на заводненных месторождениях, в низкопроницаемых пластах [1–4].

На данном этапе необходимо использование технологий, обеспечивающих дополнительное увеличение нефтеотдачи и возможность эффективного освоения трудно извлекаемых запасов нефти, а также создание и применение комплексных технологий, обеспечивающих многофакторное воздействие на коллектор и насыщающие его флюиды. Требуется интегрированное использование достижений многих наук, в том числе микрохимии движения флюидов в пористых средах с учетом микро- и макронеоднородности пластов, поверхностных свойств коллектора, свойств пластовых жидкостей, динамики их взаимодействия с закачиваемыми агентами.

ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ МЕТОДОВ УВЕЛИЧЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ

Большинство месторождений нефти в России разрабатывают заводнением. В нефтяную залежь через сеть нагнетательных скважин закачивают воду. Закачка воды восполняет убыль пластового давления, вызванную извлечением нефти через сеть добывающих скважин. Заводнение рассматривают как вытеснение нефти водой из трещиновато-пористой среды в режиме сохранения пластового давления при полной компенсации объема

извлекаемой нефти объемом закачиваемой воды. Коэффициент извлечения нефти (КИН) – это отношение количества добытой нефти к имеющемуся в объекте разработки. КИН представляется как произведение двух величин: коэффициента нефтевытеснения K_v и коэффициента охвата K_o эксплуатируемого объекта применяемой системой воздействия.

Даже в самом благоприятном случае, когда вода прошла через 70 % объема залежи ($K_o = 0.7$), и там, где прошла, вытеснила 70 % нефти ($K_v = 0.7$), конечный КИН будет не выше 50 % ($0.7 \times 0.7 = 0.49$). В настоящее время компьютерное моделирование истории разработки месторождения позволяет отказаться от явного использования K_v и K_o в проектных документах. Тем не менее они сохраняют свою полезность, так как дают возможность различать в проблеме увеличения КИН два аспекта – увеличение K_v и K_o .

Есть много причин неполного извлечения нефти при заводнении [5–7]. Их можно разделить на две группы. Причины первой группы связаны с капиллярно-пористой структурой породы-коллектора и с огромной суммарной поверхностью контакта нефти с породой. На поверхности породы всегда остается пленка нефти, не поддающаяся вытеснению водой. Объем пленочной нефти может составлять 10–20 % объема всей нефти в залежи. Кроме того, примерно 10 % нефти остается в пласте в виде капель, застрявших в сужениях капиллярных пор и трещин породы. Вытеснению капель препятствует градиент капиллярного давления, который в сотни и тысячи раз превышает реально достижимые градиенты давления при вытеснении нефти водой. Поэтому максимальный коэффициент вытеснения нефти водой обычно не превышает 0.7, а часто бывает ниже. Таким образом, причины первой группы связаны с негативным проявлением ионно-молекулярных поверхностных сил на межфазных границах в системе нефть – вода – порода.

Причины второй группы обусловлены геолого-физической неоднородностью залежи, что проявляется в неполном охвате залежи заводнением, т.е. коэффициент охвата пласта меньше 1. Это главным образом неоднородность строения и свойств породы-коллектора на макро- и микроуровне, которая уси-

ливают в конечном счете дисперсию гидродинамических, энерго- и массообменных процессов в пласте.

Большие резервы увеличения нефтеотдачи заключаются в использовании физико-химических методов воздействия на нефтяные пласты, в частности, путем введения в продуктивные пласты различных химических реагентов. Некоторые из них – поверхностно-активные вещества (ПАВ), растворители, углекислый газ и др. – позволяют частично или полностью устранить негативное влияние капиллярных сил, другие изменяют реологические свойства и структуру фильтрационных потоков пластовых флюидов, снижают гидродинамическую анизотропию пласта (полимерные растворы, гели, эмульсии, пены).

Основной вывод из практики применения всевозможных МУН на месторождениях Западной Сибири состоит в том, что наиболее успешными оказались методы, повышающие охват пласта закачиваемой водой. Связано это с тем, что на многих месторождениях препятствием к достижению проектных показателей является прогрессирующее обводнение добываемой нефти (обводненность больше 70 %) уже на ранней стадии разработки из-за низкого коэффициента охвата ($K_c \sim 0.1-0.2$). При этом в промытых водой, высокопроницаемых зонах пласта коэффициент вытеснения нефти водой близок к максимально достижимому (0.6–0.7), вытеснение нефти водой близко к поршневому.

МУН, повышающие только K_v , например закачка низкоконцентрированных растворов поверхностно-активных веществ и полимеров, оказались малоуспешными в промысловых условиях. В то же время МУН, повышающие K_c или оба коэффициента вместе, дали положительный технологический и экономический эффект вне зависимости от конкретного механизма воздействия [8–15]. К ним относятся:

– гидродинамические методы изменения направления фильтрационных потоков (нестационарное циклическое заводнение в различных вариантах);

– физико-химические методы регулирования фильтрационных потоков: закачка концентрированных растворов ПАВ, композиций ИХН, ИХН-КА, сшитых полимерных (СПС) и полимерно-дисперсных систем (ПДС), вяз-

коупругих (ВУС) и гелеобразующих составов (ГОС), газа, эмульсий, пены, а также генерирование подобных систем непосредственно в пласте (ГАЛКА, ГАЛКА-ПАВ, МЕТКА, органосиликатные составы).

Проблема охвата пласта заводнением с позиций подземной газогидродинамики сводится к задаче управления фильтрационными потоками пластовых флюидов [16]. В настоящее время доминирует взгляд на роль МУН прежде всего как на эффективное средство управления фильтрационными потоками, повышения охвата пластов заводнением или иным активным воздействием. Эту же цель преследуют гидроразрывом пласта (ГРП) и бурением горизонтальных скважин.

Нефть, оставшуюся в залежи после заводнения, называют остаточной. По экспертным оценкам, ее запасы можно классифицировать следующим образом:

1) нефть, остающаяся в слабопроницаемых пропластках и участках, не охваченных водой (27 %);

2) нефть в застойных зонах однородных пластов (19 %);

3) нефть, остающаяся в линзах и у непроницаемых экранов, не вскрытых скважинами (24 %);

4) капиллярно-удержанная и пленочная нефть (30 %).

Таким образом, нефть, которая не охвачена процессом заводнения вследствие неоднородности залежи (пункты 1–3), составляет 70 % всех остаточных запасов, представляя собой основной резерв для увеличения нефтеотдачи. Для извлечения остаточной нефти чрезвычайно важен положительно зарекомендовавший себя системный подход к МУН, позволяющий организовать в определенном порядке и согласовать во времени различные типы воздействий на группы добывающих и нагнетательных скважин [17].

В Институте химии нефти СО РАН с 1981 г. начата разработка физико-химических методов увеличения нефтеотдачи пластов. Предложен новый научный подход к созданию эффективных нефтевытесняющих композиций на основе ПАВ и щелочных буферных систем. Разработан комплекс оригинальных приборов и методов изучения физико-химических и реологических свойств поверхностных

и объемных фаз в системе нефть – порода – раствор ПАВ. Создана новая перспективная концепция использования энергии пласта или закачиваемого теплоносителя для генерации нефтewытесняющего флюида, гелей и зольей непосредственно в пласте.

В Институте разработаны физико-химические основы методов увеличения нефтеотдачи пластов с применением гелеобразующих систем и композиций поверхностно-активных веществ. Принципы подбора композиций для увеличения нефтеотдачи реализуют новую концепцию нефтewытесняющих жидкостей как физико-химических систем с отрицательной обратной связью, длительное время сохраняющих и саморегулирующих в пласте оптимальный для целей нефтewытеснения комплекс свойств. В последние годы ведется работа над новыми технологиями увеличения нефтеотдачи с применением неорганических и полимерных гелеобразующих систем, способных генерировать гели непосредственно в пласте. Их применение позволяет создавать в пласте отклоняющие экраны, регулировать фильтрационные потоки, что приводит к увеличению добычи нефти и снижению обводненности продукции. Экологическая безопасность реагентов, их безвредность для человека позволяют широко использовать гель-технологии на месторождениях Западной Сибири.

Добыча нефти – процесс геологического масштаба, поэтому любое воздействие на этот процесс будет успешным, если только оно сопоставимо с ним по материальным и энергетическим ресурсам. Очевидно, что химические реагенты, используемые в технологических процессах добычи нефти, должны быть относительно дешевыми, крупнотоннажными и экологически безопасными. Их применение не должно приводить к необратимым изменениям экологической обстановки в районах нефтедобычи. Поиск новых дешевых источников сырья для использования в технологиях повышения нефтеотдачи особенно важен. В этом плане представляются перспективными совместные работы ИХН СО РАН и Института химии твердого тела и механохимии СО РАН по исследованию возможности получения растворимых продуктов из растительного сырья (целлюлозы, рисовой шелухи) с применением механохимического воздействия и ко-

ординирующих растворителей, а также использование отечественных многотоннажных промышленных продуктов, отходов химических, нефтехимических производств, угольной промышленности Кузбасса и др.

Разработаны и используются на месторождениях Западной Сибири и других регионов семь технологий повышения нефтеотдачи пластов. Дополнительная добыча нефти в среднем составляет 1–3 тыс. т на 1 скважино-обработку, срок окупаемости затрат – 5–10 месяцев. За счет применения технологий Института химии нефти СО РАН на месторождениях Западной Сибири добыто более 1 млн т нефти. В технологиях используются отечественные многотоннажные промышленные продукты, отходы химических и других производств. Успешно проведены опытно-промышленные испытания гель-технологий на месторождении “Белый Тигр” на шельфе Южно-Китайского моря (Вьетнам).

ПРИМЕНЕНИЕ КОМПОЗИЦИЙ ПАВ И ЩЕЛОЧНЫХ БУФЕРНЫХ СИСТЕМ

В ходе развития физико-химических МУН отчетливо прослеживается тенденция надеждения нефтewытесняющего флюида элементами саморегулирования, позволяющими ему длительное время сохранять свои функции в пласте. В ИХН СО РАН реализован один из вариантов этой тенденции, основанный на представлениях о нефтewытесняющем флюиде как физико-химической системе с отрицательной обратной связью. Эти представления были положены в основу разработки физико-химических принципов подбора композиций ПАВ с учетом термодинамических и кинетических параметров системы нефть – порода – водная фаза, влияющих на вытеснение нефти из пористой среды. Предложено использовать щелочные буферные системы с максимумом буферной емкости в интервале рН 9.0–10.5 для обеспечения в нефтewытесняющих композициях ИХН отрицательной обратной связи, позволяющей им сохранять и саморегулировать комплекс коллоидно-химических свойств, оптимальный для целей нефтewытеснения [6]. Выбор щелочных буферных систем обусловлен важной ролью

физико-химических процессов с участием гидроксил-ионов в механизме вытеснения нефти из капиллярно-пористой среды пласта водными растворами ПАВ. К числу таких взаимодействий относятся реакции нейтрализации кислотных групп, омыление сложноэфирных связей, депротонирование донорных гетероатомов гетероатомных соединений нефти, ассоциация гидроксил-ионов с ароматическими фрагментами молекул нефтяных компонентов, влияние на структуру воды и, тем самым, на гидрофобное связывание и конформационную подвижность гидрофобных частей ПАВ. В результате этих взаимодействий снижается межфазное натяжение и межфазная вязкость на границе нефть-вода, увеличивается смачиваемость водой породы коллектора и уменьшаются потери ПАВ вследствие адсорбции на породе.

Систематические исследования влияния pH и ионной силы водных растворов электролитов на межфазное натяжение нефтей и их фракций позволили разработать электрокапиллярную модель межфазного слоя, согласно которой он обладает свойствами ионообменной мембраны, представляющей собой амфотерный адсорбционный слой естественных ПАВ нефти. Модель объясняет экстремальный характер зависимости межфазного натяжения нефтей от pH водной фазы существованием двойного электрического слоя (ДЭС), возникающего в результате ионизации ионогенных групп естественных ПАВ нефти – гетероатомных соединений, входящих в состав смол и асфальтенов. Модель позволяет связать компонентный состав нефти с физико-химическими параметрами межфазного слоя, определяющими механизм вытеснения нефти водными растворами: межфазным натяжением, адсорбцией природных ПАВ нефти, составом и концентрацией электролитов водной фазы. В рамках этой модели зависимость межфазного натяжения нефти s от pH водной фазы выражается уравнением

$$s = s_i + bJ^2 [\lg(a_{H^+} + KI) - pH_i]^2 - c\omega^4 [\lg(a_{H^+} + KI) - pH_i]^4 - G_0RT \ln(1 + K_a I) \quad (1)$$

где pH_i – изоионная точка межфазного слоя (pH максимума кривой $s - pH$); s_i – межфазное натяжение в изоионной точке; b – интегральная емкость ДЭС; c – параметр, ха-

рактеризующий зависимость интегральной емкости ДЭС от его потенциала; a_{H^+} – активность ионов водорода водной фазы; K – константа ионообменного равновесия для межфазной мембраны; I – ионная сила водной фазы; K_a – константа адсорбции ионов электролита в межфазном слое; G_0 – предельная адсорбция ионов электролита в межфазном слое; R – универсальная газовая постоянная; T – температура; $J = 2.303RT/F$; F – число Фарадея.

На рис. 1 приведена в качестве примера расчетная и экспериментальная зависимость межфазного натяжения от pH для нефти Советского месторождения пласта АВ₁₋₂ на границе с водным раствором электролита с постоянной ионной силой.

Наиболее перспективны для промышленного применения на месторождениях Западной Сибири композиции ИХН на основе ПАВ и аммиачной буферной системы, образуемой аммиаком и аммиачной селитрой – дешевыми промышленными продуктами, имеющими практически неограниченную сырьевую базу. Отличительная особенность композиций ИХН состоит в том, что их компоненты являются составной частью геохимических циклов азота, углерода и кислорода. Это обеспечивает их экологическую приемлемость и многофункциональность: компоненты служат источником питания аборигенной пластовой микрофлоры, естественными индикаторами-трассерами фильтрационных потоков в залежи и др.

Для закачивания в зимнее время в северных районах предложены низкозастывающие композиции ИХН-60 и ИХН-100 – маловяз-

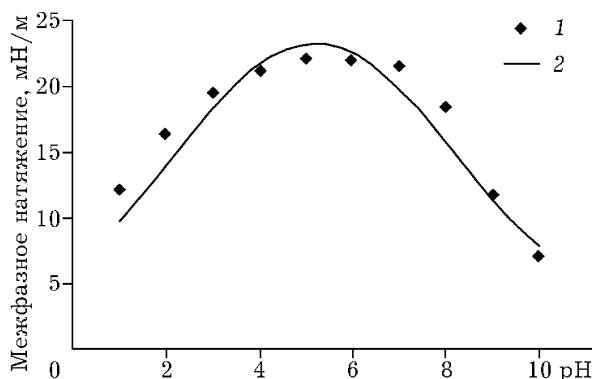


Рис. 1. Зависимость межфазного натяжения нефти (Советское месторождение, пласт АВ₁₋₂) на границе с водным раствором электролита с постоянной ионной силой ($I = 0.1$ моль/кг воды) от pH: 1 – эксперимент, 2 – модель.

кие, пожаробезопасные жидкости с температурой замерзания $-33 \dots -55$ °С. Композиции ИХН обеспечивают прирост коэффициента вытеснения на 10–20 %. Они могут применяться в широком интервале пластовых температур и пластовых вод, при разработке низкопроницаемых и неоднородных пластов. В процессе вытеснения нефти композициями ИХН подвижность фильтруемой жидкости возрастает в 3–7 раз, что указывает на возможность значительного увеличения приемистости нагнетательных скважин при проведении обработки призабойной зоны пласта. Удельные потери ПАВ (адсорбция) на керновом материале при вытеснении нефти составляют 0.2–0.6 мг/г.

Разработаны две технологии с применением композиций ИХН:

- обработка призабойных зон скважин большими объемами композиций;
- закачка большеобъемных оторочек (порций) композиций с целью воздействия на межскважинное пространство пласта.

В 1984–2000 гг. проведена обработка призабойных зон более 150 нагнетательных скважин в различных геолого-физических условиях на месторождениях Томской и Тюменской областей. Обработка призабойных зон приводит к увеличению приемистости скважин в 1.5–2.5 раза, снижению давления нагнетания на 30–40 %, повышению эффективности ра-

боты добывающих скважин, гидродинамически связанных с нагнетательными. Продолжительность эффекта – от 6 до 16 месяцев. Дополнительная добыча нефти составляет 20–30 т на 1 т закачанной композиции. Технология экономически эффективна, время окупемости затрат – 4–9 месяцев. Применяема для пластов с температурой 10–130 °С, проницаемостью 0.005–0.500 мкм², причем наибольший эффект достигается на низкопроницаемых неоднородных коллекторах юрских и меловых отложений, типичных для Западной Сибири.

Опытно-промышленные испытания технологии закачки большеобъемных оторочек композиций ИХН с регулируемой щелочностью проводили с 1985 по 1989 г. в различных геолого-физических условиях на 12 опытных участках нефтяных месторождений Западной Сибири: пластах АВ₁ Советского, ЮВ₁ Вахско-го, АВ₁₋₃, АВ₂₋₃, БВ₁₀ Самотлорского, БВ₁₀ Лор-Еганского, ЮВ₁ Мало-Черногорского и АС₄ Мамонтовского месторождений (табл. 1), а также в Республике Коми на опытных участках пласта В₃ Северо-Савиноборского месторождения. Всего закачено более 30 тыс. т композиций ИХН. Объем оторочек составлял 0.2–0.4 % от нефтенасыщенного порового объема пласта опытных участков.

Анализ состояния разработки опытных участков с привлечением результатов геофи-

ТАБЛИЦА 1

Показатели добычи нефти с применением композиций ИХН на опытных участках месторождений Западной Сибири

Месторождение, пласт, номер нагнетательной скважины	Балансовые запасы нефти, тыс. т	Закачка ИХН, тыс. т	Прирост КИН, %	Дополнительная добыча нефти	
				тыс. т	т/т ИХН
Самотлорское, А ₁₋₃ , 4110	1576.0	5.0	12.8	201.7	40.3
» Б ₁₀ , 12168	369.0	2.3	27.5	101.5	44.1
» Б ₁₀ , 12162	403.9	1.6	3.9	15.8	9.9
» А ₁ ¹⁺² , 15930	582.9	1.7	5.3	30.9	18.2
» А ₁ ³ , 15618	589.0	1.5	2.8	16.5	11.0
Лор-Еганское, Б ₁₀ :					
участок 1 (129, 132, 133, 134)	706.9	2.1	2.9	20.5	9.8
участок 3 (85, 86, 87, 88)	901.2	4.2	8.3	74.8	17.8
Мало-Черногорское, Ю ¹ , 239	551.6	1.8	3.7	20.4	11.3
Советское, А ₁ , 644	2458.0	5.8	7.5	184.4	31.8
Мамонтовское, АС ₄ , 2054	768.0	0.8	7.1	54.5	68.1

зических, гидродинамических и физико-химических исследований показал, что под воздействием композиций ИХН наблюдается улучшение процесса заводнения: снижение, стабилизация обводненности или уменьшение темпов ее роста; улучшение параметров призабойной зоны нагнетательных скважин и пласта (продуктивность, гидропроводность, пьезопроводность, проницаемость); увеличение динамических уровней; снижение остаточной нефтенасыщенности; улучшение характеристик вытеснения нефти; увеличение или сохранение коэффициента действующей толщины пласта. Приемистость нагнетательных скважин возрастает, происходит интенсификация разработки. Композиции ИХН движутся по пласту как единое целое, с постепенным разбавлением. Продвижение фронта композиции сопровождается снижением обводненности (максимально на 30–40 %) и возрастанием pH продукции от 6–7 до 8–10. Отдельные компоненты композиции ИХН в надежно определяемых концентрациях (0.001–0.1 %) обнаруживаются в продукции добывающих скважин длительное время, до 2–3 лет, максимальная концентрация ПАВ и аммиачной селитры составляет 0.2–1.0 %. Выход компонентов по скважинам происходит в сравнимых количествах, что свидетельствует об охвате пласта всего опытного участка. Соотношение количества ПАВ и нефти в извлекаемой продукции прямо пропорционально – наибольший выход ПАВ сопровождается увеличением удельной добычи нефти.

Извлекаемые воды при выходе композиций ИХН становятся менее коррозионно-активными, чем закачиваемая вода. Так, скорость коррозии образцов-свидетелей, установленных в нефтесборах на опытных участках Лор-Еганского месторождения, составила 0.1 мм/год. Установлено, что при содержании композиций ИХН в извлекаемой воде до 0.5 % процессы как предварительного сброса, так и окончательного обезвоживания нефти улучшаются.

Проведена оценка технологической и экономической эффективности применения композиции ИХН на месторождениях Западной Сибири. Повышение нефтеотдачи составило 3–14 % (см. табл. 1). Технология позволяет добыть дополнительно 20–30 т нефти на 1 т

композиции, или 140–200 т нефти в расчете на 1 т ПАВ.

Промысловые испытания выявили стимулирующее влияние композиций ИХН на развитие пластовой микрофлоры. Компоненты аммиачной буферной системы являются составной частью геохимического цикла азота и служат дополнительным азотистым питанием для анаэробных и аэробных микроорганизмов в трофических цепях микробного биоценоза нефтяного пласта. Исследования микробиологических процессов, проведенные на участках закачки композиций ИХН-60 и ИХН-100 в пласты АВ₁ Советского, АВ₁, АВ₂₋₃, БВ₁₀ Самотлорского, ЮВ₁ Вахского и БВ₁₀ Лор-Еганского месторождений, показали, что количество денитрифицирующих и гетеротрофных микроорганизмов, в том числе *Pseudomonas* и *Actinomyces*, значительно выше, чем на контрольных участках. Численность сульфатредуцирующих бактерий в извлекаемых водах опытных участков значительно меньше, чем в закачиваемых и извлекаемых водах контрольных участков.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕПЛОЙ ЭНЕРГИИ ПЛАСТА

Физико-химические принципы подбора, реализованные в композициях ИХН, получили дальнейшее развитие в разработке физико-химических методов воздействия на пласт, в которых тепловая энергия пласта или закачиваемого теплоносителя используется для внутрипластовой генерации щелочных буферных систем, CO₂, а также для образования свободно- и связнодисперсных систем (неорганических гелей и золей), повышающих нефтевытеснение и охват пласта заводнением. Научной основой этих способов послужили результаты исследований кинетики гидролиза и гелеобразования в системе соль алюминия – карбамид – ПАВ – вода – порода.

Применительно к условиям высокотемпературных пластов созданы композиции ИХН-КА с регулируемой щелочностью и вязкостью [6, 15]. Они представляют собой водный раствор смеси неионогенного и анионоактивного ПАВ, карбамида и аммиачной селитры. В пласте под действием высокой температуры

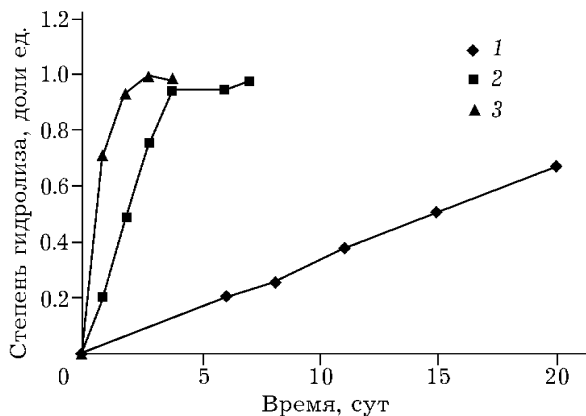


Рис. 2. Влияние температуры на кинетику гидролиза карбамида в композиции ИХН-КА. Температура, °C: 80 (1), 100 (2), 120 (3).

карбамид гидролизуется с образованием углекислого газа и аммиака (рис. 2).

При этом наблюдаются несколько полезных эффектов. Растворение углекислого газа в нефти приводит к уменьшению ее вязкости. Углекислый газ и аммиак снижают набухание глинистых минералов породы-коллектора, и тем самым способствуют сохранению начальной проницаемости пласта. Эту же роль выполняет аммиачная буферная система, образующаяся при растворении аммиака в водном растворе аммиачной селитры (рис. 3). Кроме того, благодаря своей щелочности (рН 9–10) и присутствию ПАВ, она способствует интенсификации противоточной пропитки и вытеснению нефти.

С целью оптимизации состава композиций ИХН-КА систематически изучалось влияние температуры, концентраций компонентов и

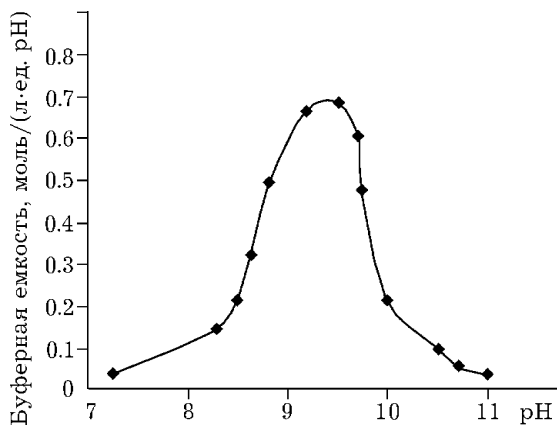


Рис. 3. Зависимость буферной емкости от pH для композиции ИХН-КА после термостатирования в течение 15 сут при 100 °C.

породы пласта на кинетику гидролиза карбамида. Установлено, что наибольшее влияние на скорость гидролиза оказывают температура и концентрация аммиачной селитры. Влияние ПАВ менее заметно. В присутствии ПАВ и особенно аммиачной селитры гидролиз карбамида замедляется. С повышением температуры тормозящее влияние ПАВ и селитры сильно снижается. Максимальное значение рН устанавливается уже при степени гидролиза 10–20 %, при этом максимальная буферная емкость достигается только в присутствии селитры. При 353 К порода пласта не влияет на скорость гидролиза, а при 373 К и выше незначительно снижает ее.

Кинетика суммарной реакции гидролиза карбамида в растворах композиции в интервале температуры 353–373 К и при массовой доле карбамида 0.5–20 % подчиняется уравнению первого порядка:

$$\ln(1 - a) = kt \quad (2)$$

где k – константа скорости гидролиза, с^{-1} ; t – время, с.

При 373 К порядок реакции выше первого. Константа скорости реакции гидролиза карбамида увеличивается от $1.4 \times 10^{-7} \text{ с}^{-1}$ при 353 К до $36 \times 10^{-7} \text{ с}^{-1}$ при 373 К. На основании температурной зависимости константы скорости определены параметры уравнения Аррениуса – энергия активации E и предэкспоненциальный множитель A реакции гидролиза карбамида ($E = 134 \text{ кДж/моль}$, $A = 1.51 \times 10^{-13} \text{ с}^{-1}$).

Таким образом, непосредственно в пласте образуются CO_2 и нефтевытесняющие жидкости типа композиций ИХН с высокой буферной емкостью в области рН 9.0–10.5. Технология физико-химического воздействия композиций ИХН-КА на пласт сочетает в себе преимущества заводнения растворами щелочей и ПАВ с воздействием CO_2 .

Карбамид и аммиачная селитра практически не сорбируются породами нефтяных месторождений, что обусловило их применение в качестве индикаторов-трассеров фильтрационных потоков в пласте. Адсорбция ПАВ из растворов композиций ИХН-КА на ядрах месторождений Западной Сибири меньше, чем из растворов ПАВ в воде. При вытеснении нефти композициями ИХН-КА существенно возрастала подвижность фильтруемой жид-

кости, проницаемость керна увеличивалась на 6–60 %. Прирост коэффициента вытеснения при доотмыве нефти составлял 13.2–21.9 % при первичном вытеснении 17.2–23.2 %.

В 1990–1992 гг. на месторождениях Западной Сибири с высокой пластовой температурой проведены опытно-промышленные испытания технологии нефтедобычи с использованием композиций ИХН-КА. На Нивагальском месторождении (пласт Ю₁) проведена закачка оторочек композиций ИХН-КА в три нагнетательные скважины и обработка призабойных зон добывающих скважин опытного участка с целью увеличения их продуктивности за счет разглинизации призабойной зоны скважины, удаления остатков фильтра бурового раствора. На Талинском месторождении (пласт Ю_{К10-11}) проведена обработка призабойных зон шести нагнетательных скважин. Всего закачено более 2.5 тыс. т композиций ИХН-КА. Промысловые испытания показали эффективность композиций ИХН-КА по отношению к низкопроницаемым пластам с высокой температурой, их технологичность и экологическую безопасность. Дополнительная добыча нефти за 1991–1992 гг. составила более 40 тыс. т, прирост нефтеотдачи – 4.8–10.6%.

ПРИМЕНЕНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ГЕЛЕОБРАЗУЮЩИХ СИСТЕМ

Проблема охвата при заводнении особенно серьезна для многопластовых залежей, состоящих из гидродинамически разобщенных пластов в нефтяной зоне, вдали от водонефтяного контакта, так как в этом случае не действует механизм выравнивания фронта вытеснения за счет межпластовых капиллярного и гидродинамического перетоков. Добывающие скважины преждевременно обводняются уже на ранней стадии разработки. В этом случае желательно, чтобы МУН, повышающие охват, предваряли методы, повышающие коэффициент вытеснения.

Промысловым признаком наличия гидродинамически изолированных слоев является ступенчатость графиков зависимости обводненности от накопленного отбора нефти. На участках залежи, где имеются скважины с

таким поведением, желательно вначале применить МУН, повышающий охват, а уже после него использовать МУН, увеличивающий коэффициент вытеснения.

В Институте химии нефти СО РАН в течение ряда лет изучаются физико-химические и гидродинамические аспекты внутрипластовой генерации гелей. Гелеобразующие системы в поверхностных условиях являются маловязкими водными растворами, а в пластовых условиях превращаются в гели. Гелеобразование происходит под действием тепловой энергии пласта или закачиваемого теплоносителя, а также в результате взаимодействия закачиваемой системы с пластовыми флюидами и породой-коллектором. Исследованы кинетика гелеобразования, реологические и фильтрационные характеристики гелей различных типов для неоднородных пластов с проницаемостью в интервале от 0.01 до 10 мкм². Предложены гелеобразующие системы с различным временем гелеобразования – от нескольких минут до нескольких суток – в интервале температур 40–200 °С. С их использованием разработаны три гелетехнологии для увеличения нефтеотдачи высоконеоднородных пластов, которые применяются на месторождениях Западной Сибири [6, 18–20].

Технологии с применением неорганических гелеобразующих композиций эффективны для увеличения охвата пласта при закачке воды или пара в области температур 40–300 °С. В них используется способность системы соль алюминия – карбамид – вода – ПАВ непосредственно в пласте генерировать неорганический гель и CO₂. В пласт закачивается гомогенный водный раствор, содержащий гелеобразующую систему. За счет тепловой энергии пласта или закачиваемого теплоносителя карбамид постепенно гидролизует, образуя CO₂ и аммиак, pH раствора увеличивается, происходит гидролиз ионов алюминия, в результате чего через определенное время во всем объеме раствора практически мгновенно образуется гель (рис. 4). Время гелеобразования зависит от температуры пласта и соотношения компонентов. Так, для определенной композиции при 100 °С оно составляет 6 ч, при 90, 80, 70 и 60 °С – 1, 3, 6 и 30 сут соответственно.

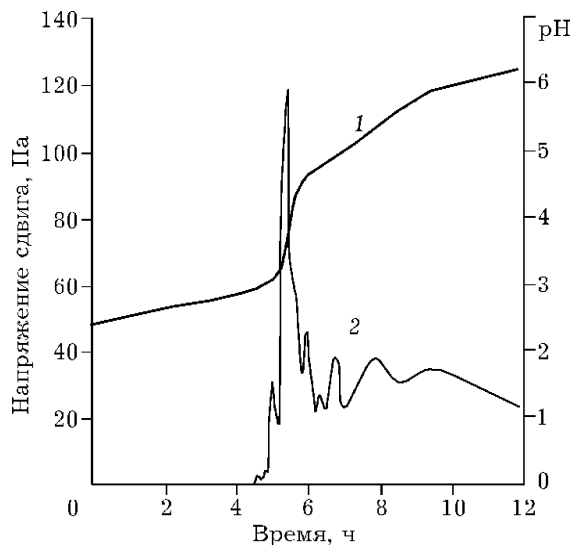


Рис. 4. Изменение pH (1) и напряжения сдвига (2) гелеобразующего раствора в процессе термостатирования при 97 °C.

Методами капиллярной, ротационной и вибрационной вискозиметрии исследованы реологические свойства гелей и зелей, образующихся в системе соль алюминия – карбамид – ПАВ – вода в интервале температур 70–120 °C. Установлено, что гель гидроксида алюминия является тиксотропным псевдопластическим твердообразным телом коагуляционной структуры. В результате образования геля снижается проницаемость пласта для воды. Степень снижения проницаемости тем выше, чем больше исходная водонасыщенность и проницаемость породы пласта. Статическое напряжение сдвига геля в моделях пласта зависит от концентрации гелеобразующего раствора и находится в пределах 3–8 Па для гелей без ПАВ и 10–40 Па для гелей с ПАВ.

Принцип внутрислоевого гелеобразования использован для создания загущенных композиций ИХН-КА и гелеобразующих систем ГАЛКА и ГАЛКА-ПАВ. Введением в композиции дополнительных компонентов можно регулировать их поверхностно-активные, реологические и кинетические параметры с целью адаптации к конкретным геолого-физическим условиям.

В 1989–1995 гг. на месторождениях Западной Сибири были успешно проведены опытно-промышленные испытания технологии повышения нефтеотдачи пластов с высокой температурой (выше 70 °C) за счет увеличе-

ния охвата пласта заводнением с применением неорганических гелеобразующих составов ГАЛКА. В результате использования технологии происходит перераспределение фильтрационных потоков, увеличивается охват пласта заводнением, что влечет за собой увеличение конечной нефтеотдачи пласта на 3–8 пунктов. Дополнительная добыча нефти составляет от 400 до 3000 т на 1 скважино-обработку.

В состав композиции ГАЛКА входят алюминий хлористый и карбамид, являющиеся продуктами многотоннажного производства. Кроме того, разработаны композиции ГАЛКА с использованием промышленных алюмосодержащих отходов вместо алюминия хлористого, что приводит к удешевлению композиции в 3–5 раз. В 1996–1997 гг. на месторождениях Западной Сибири успешно проведены опытно-промышленные испытания водоизолирующих составов ГАЛКА на основе алюмосодержащих отходов промышленных производств. Произведена закачка композиции ГАЛКА в 14 нагнетательных скважин в объеме 13–46 м³ на скважину. Через 2–3 месяца после закачки добывающие скважины, гидродинамически связанные с нагнетательными, реагируют снижением объемов добываемой воды и увеличением дебитов по нефти (рис. 5). Организовано опытно-промышленное производство концентрата композиции ГАЛКА из алюмосодержащих отходов, который поставляется в железнодорожных цистернах. Концентрат является низкозастывающим, температура его замерзания составляет –20...–25 °C, что позволяет проводить работы круглый год. В 2000 г. ИХН СО РАН совместно с ЗАО “Химеко-ГАНГ” организовано производство твердой товарной формы композиции ГАЛКА.

В 1997–2000 гг. осуществлялось промышленное использование композиции ГАЛКА на месторождениях Западной Сибири. Например, в 1999 г. на 8 месторождениях Западной Сибири – Южно-Сургутском, Правдинском, Северо-Сальмском, Средне-Асомкинском, Восточно-Сургутском, Петелинском и Майском – проведена закачка композиции ГАЛКА в 41 нагнетательную скважину. При этом на Майском месторождении осуществлена закачка через кустовую насосную станцию (КНС) в 26 скважин. Дополнительно добыто 225.5 тыс. т

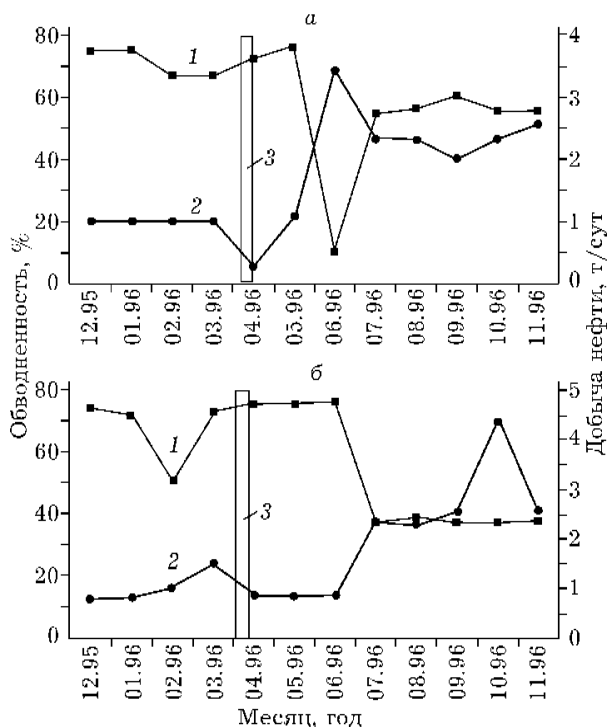


Рис. 5. Результаты закачки композиции ГАЛКА в нагнетательную скважину 1119 на опытном участке пласта Ю, Покачевского месторождения. Добывающие скважины – 1120 (а), 1130 (б): 1 – обводненность, 2 – добыча нефти, 3 – закачка композиции ГАЛКА.

нефти, удельный технологический эффект составил 3.4 тыс. т на скважино-обработку при продолжительности эффекта более 12 месяцев. Срок окупаемости затрат 5–9 месяцев. В 2000 г. технология с применением композиции ГАЛКА внедрялась на пяти месторождениях ОАО «Юганскнефтегаз» в рамках инвестиционных проектов. За первые 6 месяцев проведено 50 скважино-обработок, в том числе 1 скважина на Майском месторождении обработана дважды. Закачено 12 тыс. м³ рабочего раствора (1184 т товарного реагента). Дополнительная добыча нефти по состоянию на 01.10.2000 г. составила 31.3 тыс. т, удельный технологический эффект – 1.6 тыс. т на скважино-обработку. Эффект воздействия продолжается. Хорошие результаты получены на высокотемпературных пластах группы Ю Южно-Сургутского и Восточно-Сургутского месторождений, где удельный технологический эффект составил 1.6–2.2 тыс. т/скважино-обработку. Так, обработка четырех нагнетательных скважин Восточно-Сургутского месторождения произведена в июне 2000 г. в зоне наибольших отборов, что привело к сниже-

нию обводненности до 7 % и, как следствие, к получению дополнительной добычи в объеме 9.0 тыс. т. Прирост добычи нефти составил 30 %, эффект воздействия продолжается. Окончательный технологический эффект обработки на Средне-Асомкинском месторождении будет оценен позже, так как большинство скважин обработано только в сентябре 2000 г. и продолжительность воздействия еще не закончена.

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМООБРАТИМЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ГЕЛЕЙ

В ИХН СО РАН разработан метод повышения нефтеотдачи высоконеоднородных пластов путем регулирования фильтрационных потоков, увеличения охвата пласта заводнением термообратимыми полимерными гелями [21–23], которые образуются из растворов полимеров с нижней критической температурой растворения. Фактором, вызывающим гелеобразование, является тепловая энергия пласта. Главная особенность метода в том, что при низких температурах растворы маловязкие, при высоких – превращаются в гели. Процесс обратим – при охлаждении гель разжижается, становится снова маловязким раствором, при повторном нагревании опять застудневает и так многократно. Наиболее перспективными полимерами являются эфиры целлюлозы (ЭЦ). Зависимость вязкости растворов ЭЦ от температуры в интервале 20–95 °С имеет экстремальный характер: в начале нагревания происходит снижение вязкости, а затем увеличение (рис. 6) до превращения раствора в гель. Температуру и время гелеобразования в интервале от 40 до 120 °С можно регулировать неорганическими и органическими добавками, подстраивая под конкретные пластовые условия температуру и минерализацию воды (рис. 7, 8). Гели устойчивы при температурах до 200–250 °С и могут использоваться как эффективное средство ограничения водопритока, предотвращения прорыва газа, ликвидации газовых конусов.

Для термообратимых полимерных гелей, которые образуются в системе простой эфир целлюлозы с нижней критической температурой растворения (НКТР) – водная фаза, исследовано влияние комплексообразующих

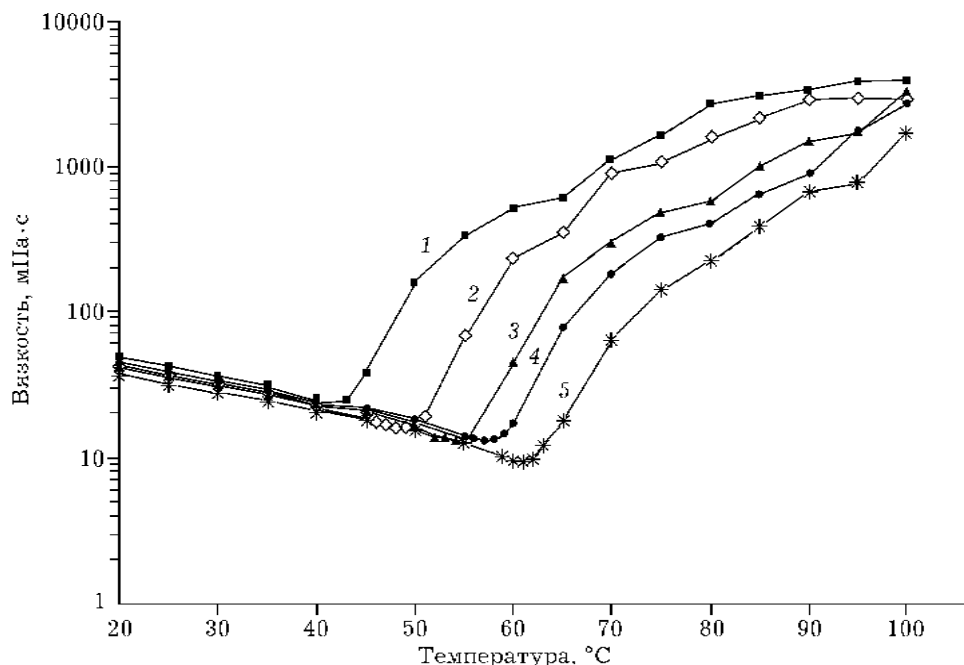


Рис. 6. Зависимость вязкости 1 % растворов эфира целлюлозы от температуры при различной минерализации пластовых вод. Минерализация, г/л: 60 (1), 30 (2), 15 (3), 7,5 (4), 0 (5).

электролитов и неэлектролитов на фазовые равновесия и кинетику гелеобразования (см. рис. 7, 8). Наибольшее влияние на изменение температуры гелеобразования растворов эфира целлюлозы оказывают анионы, их влияние коррелирует с положением в лиотропном ряду. Влияние катионов существенно меньше. Наибольшее снижение НКТР вызывают соли, содержащие анион Cl^- , противоположное действие – увеличение НКТР –

оказывают соли с анионом NCS^- . Существенно увеличивают НКТР тиомочевина, этиловый и изопропиловый спирты. Установлено, что действие добавок электролитов и неэлектролитов аддитивно.

Проведенные исследования позволили выбрать оптимальные гелеобразующие составы для использования в технологиях повышения нефтеотдачи за счет ограничения водопритока при заводнении и при тепловом воздейст-

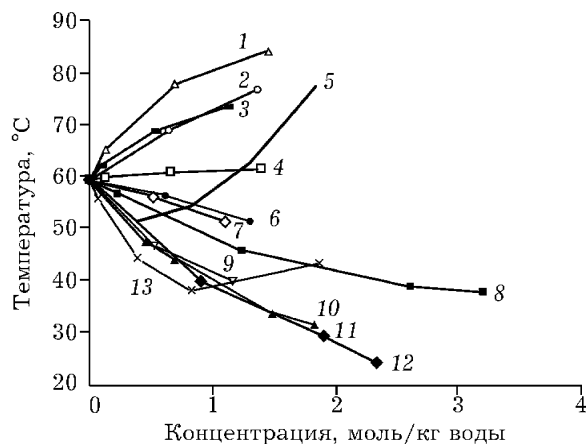


Рис. 7. Влияние электролитов на температуру гелеобразования растворов эфира целлюлозы: 1 – NH_4NCS , 2 – NaNCS , 3 – KNCS , 4 – NH_4NO_3 , 5 – ZnCl_2 , 6 – NaNO_3 , 7 – KNO_3 , 8 – LiCl , 9 – MgCl_2 , 10 – CaCl_2 , 11 – KCl , 12 – NaCl , 13 – AlCl_3 .

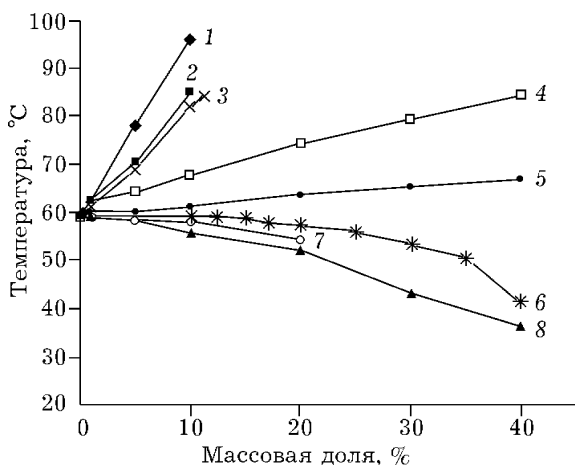


Рис. 8. Влияние неэлектролитов на температуру гелеобразования растворов эфира целлюлозы: 1 – тиомочевина, 2 – изопропиловый спирт, 3 – этиловый спирт, 4 – карбамид, 5 – триэтанолламин, 6 – этиленгликоль, 7 – полигликоль, 8 – глицерин.

вии на пласт. Разработаны гелеобразующие композиции МЕТКА и технологии с их применением для увеличения охвата пласта, ограничения водопритока. В пласт закачивается маловязкий водный раствор, способный образовывать гели в пластовых условиях при температуре 40–120 °С. В высокопроницаемой части пласта, куда попадает основное количество композиции, образуется гелевый экран, что приводит к перераспределению фильтрационных потоков. В результате закачки композиций МЕТКА в нагнетательные скважины происходит выравнивание их профиля приемистости, снижение обводненности продукции и увеличение дебитов нефти добывающих скважин, гидродинамически связанных с нагнетательными. Составы МЕТКА технологичны в применении, наилучшая растворимость полимера в воде достигается при температуре 0–10 °С. Технологии с использованием этих композиций экономически эффективны и экологически безопасны, осуществляются с использованием стандартного нефтепромыслового оборудования, могут применяться для регулирования фильтрационных потоков в неоднородных нефтяных пластах, ограничения водопритока пласта при закачке воды или пара, ликвидации прорыва газа. Экологическая безопасность реагентов, их абсолютная безвредность для человека позволяют использовать эти технологии и при шахтном методе добычи нефти.

В 1996–1997 гг. успешно проведены широкомасштабные опытно-промышленные испытания технологий с применением термообратимых гелей на месторождениях Западной Сибири. В 1996 г. произведена закачка композиций МЕТКА в 11, в 1997 г. – в 47 нагнетательных скважин в объеме 50–100 м³ на скважину. Через 2–3 месяца после закачки добывающие скважины, гидродинамически связанные с нагнетательными, реагируют снижением объемов добываемой воды и увеличением дебитов по нефти. С 1998 г. компания ЛУКОЙЛ использует данные технологии в промышленном масштабе на месторождениях Западной Сибири. За 1998–2000 гг. проведена закачка гелеобразующих композиций в 158 скважин, дополнительная добыча нефти составила 194,5 тыс. т. Срок окупаемости затрат 5–9 месяцев. Все реагенты – продукты

многоотнажного промышленного производства. Эффективность технологии составляет в среднем 1630 т на скважину-обработку.

В настоящее время в ИХН СО РАН создаются новые комплексные методы и технологии повышения нефтеотдачи низкопроницаемых высоконеоднородных залежей на поздней стадии разработки, а также месторождений высоковязких нефтей путем последовательного воздействия гелеобразующими композициями, увеличивающими охват объектов заводнением, и нефтewытесняющими композициями, интенсифицирующими разработку.

Таким образом, с учетом отмеченных выше тенденций в нефтедобывающей отрасли и высоких цен на нефть можно прогнозировать устойчивый интерес к развитию физико-химических методов увеличения нефтеотдачи и расширению масштабов их применения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Н. Н. Лисовский, С. А. Жданов, И. Т. Мищенко, *Нефт. хоз-во*, 9 (1996) 36.
- 2 В. З. Гарипов, *Там же*, 7 (2000) 11.
- 3 Х. Х. Гумерский, С. А. Жданов, В. К. Гомзиков, *Там же*, 5 (2000) 38.
- 4 В. Е. Гавура, И. П. Васильев, В. В. Исайчев и др., *Применение методов увеличения нефтеотдачи на крупных месторождениях Западной Сибири*, ВНИИОЭНГ, Москва, 1996.
- 5 М. Л. Сургучев, А. Т. Горбунов, Д. П. Забродин и др., *Методы извлечения остаточной нефти*, Недра, Москва, 1991.
- 6 Л. К. Алтунина, В. А. Кувшинов, *Увеличение нефтеотдачи пластов композициями ПАВ*, Наука, Новосибирск, 1995.
- 7 В. Д. Лысенко, *Геология, геофизика и разработка нефтяных месторождений*, 6 (1996) 37.
- 8 И. Швецов, Г. Бакаев, В. Кабо и др., *Нефт. хоз-во*, 4 (1994) 37.
- 9 А. Ш. Газизов, Л. А. Галактионова, В. С. Адагымов, А. А. Газизов, *Там же*, 2 (1998) 12.
- 10 В. В. Девятов, Р. Х. Алмаев, П. И. Пастух, В. М. Санкин, *Применение водоизолирующих химвеществ на обводненных месторождениях Шаимского района*, ВНИИОЭНГ, Москва, 1995.
- 11 А. Г. Дябин, А. Я. Соркин, В. Е. Ступоченко и др., *Нефт. хоз-во*, 12 (2000) 16.
- 12 С. В. Иванов, Л. С. Бриллиант, *Там же*, 9 (2000) 47.
- 13 Е. В. Лозин, О. Г. Гафуров, Я. Г. Мухтаров, Р. Г. Штрагазин, *Там же*, 2 (1996) 39.
- 14 Н. А. Лебедев, *Там же*, 7 (1997) 16.
- 15 Л. К. Алтунина, В. А. Кувшинов, *Рос. хим. журн.*, 5 (1994) 16.
- 16 В. Н. Мартос, Т. М. Умариев, *Геология, геофизика и разработка нефтяных месторождений*, 2 (1994) 37.
- 17 Х. Х. Гумерский, А. Т. Горбунов, С. А. Жданов, А. М. Петраков, *Нефт. хоз-во*, 12 (2000) 12.

- 18 Л. К. Алтунина, А. А. Боксерман, В. А. Кувшинов, В. В. Полковников, Там же, 4 (1994) 45.
- 19 Л. К. Алтунина, В. А. Кувшинов, Там же, 4 (1995) 36.
- 20 L. K. Altunina, A. A. Bokserman, V. A. Kuvshinov, V. V. Polkovnikov, in H. J. Haan (Ed.), *New Development in Improved Oil Recovery*, *Geological Soc., Spec. Publ.*, 84 (1995) 219.
- 21 Л. К. Алтунина, В. А. Кувшинов, Л. А. Стасьева и др., *Нефтехимия*, 1 (1999) 42.
- 22 L. K. Altunina, V. A. Kuvshinov, *Proc. 9th Eur. Symp. Improved Oil Recovery*, Hague (Netherlands), 1997, p. 205.
- 23 L. K. Altunina, V. A. Kuvshinov and L. A. Stasyeva, *Progress in Mining and Oilfield Chemistry*, Vol. 2, Acad. Kiado, Budapest, 2000, p. 117.