

УДК 622.276.4

DOI: 10.15372/KhUR20180303

## Тенденции и перспективы развития физико-химических методов увеличения нефтеотдачи месторождений тяжелой нефти

Л. К. АЛТУНИНА, В. А. КУВШИНОВ, Л. А. СТАСЬЕВА, И. В. КУВШИНОВ

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

(Поступила 16.04.18)

### Аннотация

Основная проблема эксплуатации месторождений с трудноизвлекаемыми запасами, в том числе залежей высоковязкой нефти, связана с низким коэффициентом извлечения нефти (КИН) при разработке базовым воздействием – закачкой вытесняющего агента и теплоносителя. В обзоре рассмотрены тенденции и перспективы развития физико-химических методов увеличения нефтеотдачи месторождений такого рода нефти, разрабатываемых на естественном режиме и в сочетании с тепловыми методами. Главными источниками актуальной информации служат материалы мировых конгрессов и ежегодных международных конференций по проблемам добычи тяжелой нефти в странах со значительными геологическими запасами тяжелых нефтей и битумов. Одним из решений этой проблемы может стать разработка физико-химических методов, базирующихся на наногетерогенных химически эволюционирующих системах на основе ПАВ, как в виде “холодных” технологий, так и совместно с паротепловым воздействием на пласт. Перспективность концепции химически эволюционирующих нефтьвытесняющих систем подтверждается результатами промысловых испытаний технологий увеличения нефтеотдачи, созданных в Институте химии нефти СО РАН.

**Ключевые слова:** тяжелая высоковязкая нефть, увеличение нефтеотдачи, термические методы, физико-химические методы, химически эволюционирующие системы, композиции ПАВ, координационные соединения, полиолы, промысловые испытания

### Оглавление

Введение . . . . .	262
Термические методы увеличения нефтеотдачи . . . . .	263
Комплексные физико-химические и тепловые методы . . . . .	263
Термотропные гели для увеличения нефтеотдачи и ограничения водопритока . . . . .	264
“Холодные” технологии . . . . .	266
Полимерно-щелочное и микроэмульсионное заводнение . . . . .	267
Химически эволюционирующие системы для увеличения нефтеотдачи . . . . .	269
Нефтьвытесняющие композиции на основе ПАВ и аммиачной буферной системы. . . . .	270
Химически эволюционирующие системы на основе ПАВ, координирующих растворителей и комплексных соединений . . . . .	272
Заключение . . . . .	276

## ВВЕДЕНИЕ

Согласно прогнозным оценкам, неуклонно растущие потребности мировой экономики в углеводородах будут удовлетворяться за счет освоения ресурсов новых нефтедобывающих регионов Северного полушария планеты, а также разработки месторождений тяжелых, высоковязких нефтей и битумов [1, 2].

Традиционно сырая нефть классифицируется как легкая, средняя или тяжелая, в зависимости от ее плотности, выражаемой в  $\text{кг}/\text{м}^3$  (СИ) или в градусах ( $^{\circ}\text{API}$ ). Геологическая служба США подразделяет нефти по плотности следующим образом,  $^{\circ}\text{API}$  ( $\text{кг}/\text{м}^3$ ): легкая  $>31.1$  (менее 870), средняя 31.1–22.3 (870–920), тяжелая 22.3–10.0 (920–1000), сверхтяжелая  $<10.0$  (более 1000). Плотность битума из месторождений в районе Альберта (Канада) составляет примерно  $8^{\circ}\text{API}$  ( $1010 \text{ кг}/\text{м}^3$ ).

Запасы тяжелых нефтей в мире примерно в пять раз превышают объем остаточных извлекаемых запасов легких нефтей малой и средней вязкости (по оценкам специалистов – 810 и 162 млрд т соответственно). Большими запасами тяжелых, высоковязких нефтей обладают Канада, Венесуэла, Мексика, США,

Россия, Кувейт и Китай (рис. 1) [3–5]. В России они сосредоточены в республиках Коми, Татарстан и на территории Тюменской области. Объем промышленных запасов в терригенных породах достигает 4 млрд т (64%), в карбонатных коллекторах – 2.3 млрд т, или 36% от общих запасов. Среднегодовой суммарный объем добычи тяжелых нефтей в мире приближается к 500 млн т, а накопленная добыча превышает 14 млрд т. В настоящее время тяжелые, высоковязкие нефти рассматриваются в качестве основного резерва, что определяет актуальность фундаментальных и прикладных научно-исследовательских работ по формированию новых подходов к решению проблем их добычи [4–10].

Основная проблема эксплуатации месторождений тяжелых нефтей заключается в том, что естественные термобарические условия – низкие пластовые температуры и давления – не обеспечивают их необходимой подвижности, от которой зависит полнота ее извлечения на естественном режиме разработки. Применение различных систем поддержания пластового давления (заводнение, закачка воздуха, газов) не дает желаемого результата, так как существенные различия в вяз-

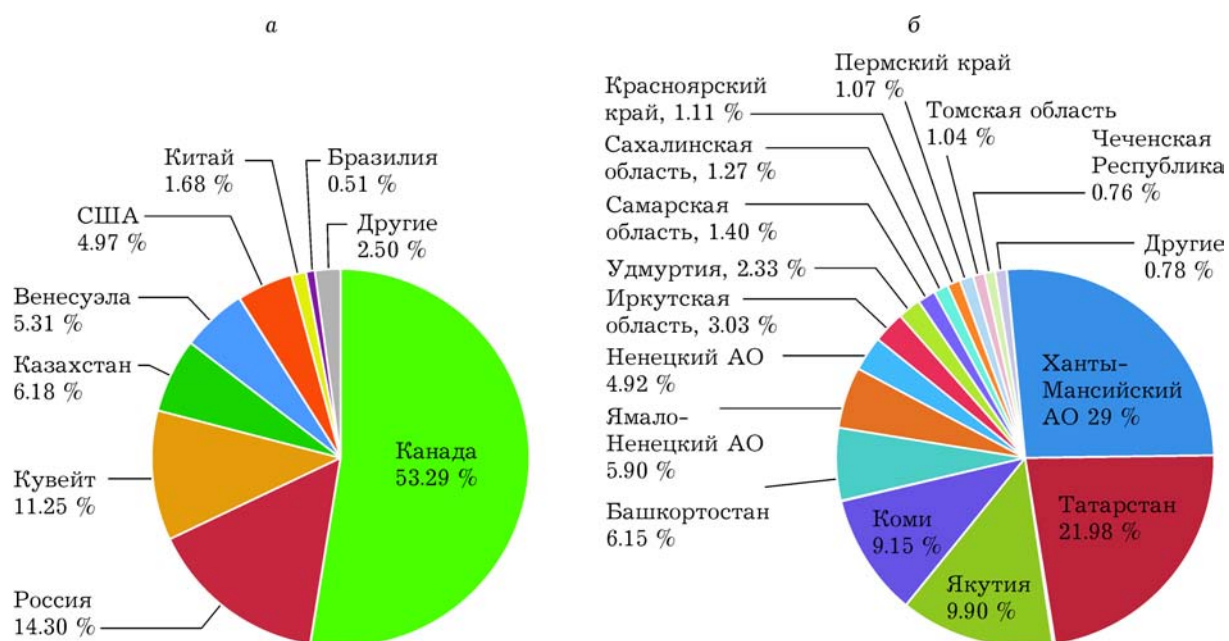


Рис. 1. Распределение тяжелых, вязких нефтей в мире (а) и в России (б) [3].

кости вытесняющего агента и нефти резко снижают эффективность разработки месторождения. При вытеснении высоковязкой нефти водой, маловязким жидким или газообразным флюидом создается вязкостная неустойчивость фронта вытеснения и, как следствие, формируется непоршневой режим вытеснения, приводящий к преждевременным прорывам вытесняющего агента в добывающие скважины. В итоге существенно снижается коэффициент охвата продуктивного пласта применяемым воздействием. В среднем, конечный коэффициент извлечения тяжелой нефти традиционными нетермическими методами не превышает 10–15 % от балансовых запасов месторождения.

#### ТЕРМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ УВЕЛИЧЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ

Для решения проблемы увеличения нефтеотдачи залежей тяжелой, высоковязкой нефти предлагается широкий спектр различных методов [11–23]. Самые распространенные среди них – термические, основанные на снижении вязкости нефти при нагревании и, как следствие, на увеличении ее подвижности в пластовых условиях.

Теоретически и экспериментально интенсивно исследуются разнообразные варианты термического воздействия: закачка водяного пара и горячей воды, внутрипластовое сухое и влажное горение, термохимическое генерирование тепла за счет реакций с пластовой водой и породой, микроволновой нагрев, использование тепла геотермальных источников.

Из них наиболее эффективным, достигшим стадии широкомасштабного промышленного применения, стал метод паротеплового воздействия путем стационарной или циклической закачки пара. Этот подход непрерывно развивается: совершенствуются конструкции паронагнетательных скважин, появились новые паротепловые методы, в частности система парогравитационного дренажа SAGD и ее многочисленные модификации. Совершенствуются парогенераторы и системы наземного парораспределения. Обычно закачивают пар, сухость которого на устье скважины равна 70–80 %, температура 310–320 °С. Давление закач-

ки не превышает 15–18 МПа. При сжигании 1 т нефти в парогенераторе вырабатывается 10–15 т пара. Обработка считается эффективной, если на 3–4 т пара дополнительно добывается 1 т нефти. Наиболее эффективен первый цикл; эффективность последующих циклов снижается приблизительно обратно пропорционально порядковому номеру цикла.

Паротепловое воздействие – технологически сложная и высокозатратная система разработки. По этой причине перспективно исследовать возможность применения физико-химических методов для интенсификации разработки и повышения нефтеотдачи залежей тяжелых высоковязких нефтей в виде нетермических “холодных” технологий и в сочетании с паротепловым воздействием [24–27].

#### КОМПЛЕКСНЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕПЛОВЫЕ МЕТОДЫ

В настоящее время возможности увеличения эффективности паротепловых методов путем их совмещения с физико-химическими интенсивно изучаются в лабораторных условиях и в рамках промысловых пилотных проектах. В свете этого подхода исследуются добавки к водяному пару углекислого газа, легких углеводородных растворителей, неконденсирующихся газов. Для выравнивания профиля приемистости водяного пара используют чередующуюся закачку пены и пара. Пену получают непосредственно в пласте последовательной закачкой неконденсирующегося газа, в частности азота, и водного раствора термоустойчивых поверхностно-активных веществ (ПАВ). В качестве добавок к водяному пару и в чередующемся сочетании с ним легких углеводородных растворителей используют алканы от пропана до гексана. Ароматические растворители типа бензола и толуола – намного более эффективные растворители тяжелых нефтей и битумов, однако их применение сдерживается серьезными экологическими рисками ввиду токсичности как самих веществ, так и продуктов их естественной деградации.

Совместная закачка углекислого газа и водяного пара дает заметный эффект, однако эта технология нашла промышленное применение только на некоторых месторождениях тяжелой нефти Северной Америки, где по-

близости расположены залежи углекислого газа. Основная проблема использования  $\text{CO}_2$  – сильная углекислотная коррозия металлов и сплавов наземного и внутрискважинного оборудования. Тем не менее продолжают исследования возможности использования  $\text{CO}_2$  техногенного происхождения, в частности, из дымовых газов. Стимулом к ним стали также международные соглашения об ограничении выбросов парниковых газов в атмосферу. Перспективно применение совместно с паром химических веществ, образующих углекислый газ при нагревании непосредственно в пласте. Этот технологический прием широко используется в нефтewытесняющих композициях ИХН СО РАН [6, 27]. Входящий в их состав карбамид в водном растворе при нагревании до температуры  $70\text{ }^\circ\text{C}$  и выше гидролизуется, превращаясь в  $\text{CO}_2$  и  $\text{NH}_3$ . Из 1 т карбамида получается  $373\text{ м}^3\text{ CO}_2$  и  $747\text{ м}^3$  аммиака. Первый растворяется преимущественно в нефти и снижает ее вязкость, выгодно изменяя соотношение подвижностей нефти и водной фазы. Технологии ИХН СО РАН с использованием карбамидсодержащих нефтewытесняющих и гелеобразующих композиций применяются в России при разработке месторождений Западной Сибири, пермокарбоновой залежи тяжелой высоковязкой

нефти Усинского месторождения (республика Коми), прошли успешную апробацию на месторождениях тяжелой нефти в Китае и Германии [27–31].

#### ТЕРМОТРОПНЫЕ ГЕЛИ ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ И ОГРАНИЧЕНИЯ ВОДОПРИТОКА

В ИХН СО РАН на протяжении ряда лет изучаются физико-химические и гидродинамические аспекты внутрипластовой генерации гелей. Исследованы кинетика гелеобразования, фазовые равновесия, реологические и фильтрационные свойства термотропных гелеобразующих систем: полимерных систем с нижней критической температурой растворения (НКТР) на основе эфиров целлюлозы (ЭЦ), неорганических систем “соль алюминия – карбамид – ПАВ – вода” и др. [22–24, 27–31]. Термотропные гелеобразующие системы в поверхностных условиях представляют собой маловязкие водные растворы, которые в пластовых условиях превращаются в гели под действием тепловой энергии пласта или закачиваемого теплоносителя.

Исследование гелеобразующей способности термотропных систем методами ротационной вискозиметрии в области температур  $20\text{--}150\text{ }^\circ\text{C}$  и давлении до 50 атм в динамических

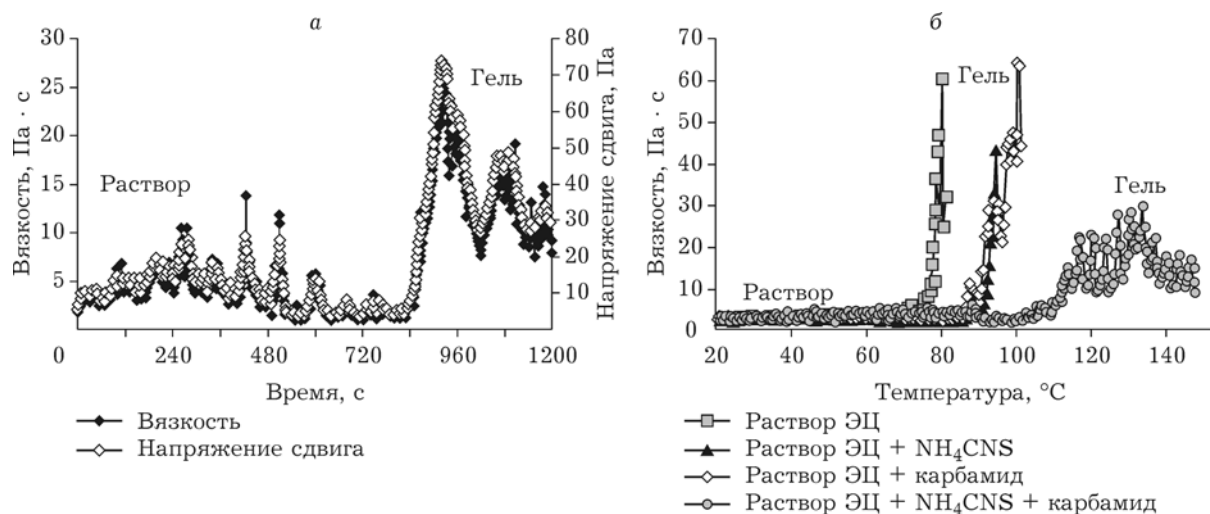


Рис. 2. Изменение вязкости при скорости сдвига  $3\text{ с}^{-1}$  в термотропных гелеобразующих системах “соль алюминия – карбамид – вода” (а) в процессе термостатирования при  $T = 150\text{ }^\circ\text{C}$  и “полимер с НКТР (простой эфир целлюлозы) – вода” (б) при фазовом переходе “раствор – гель”.

условиях при всестороннем сжатии показало, что при определенной температуре раствор превращается в твердообразный гель коагуляционной структуры с резко выраженной тиксотропией и пределом текучести 25–90 Па (рис. 2). С повышением скорости нагружения предел текучести растет. Вид реологических зависимостей указывает на вязкоупругие свойства гелей. Следует отметить, что в области скоростей сдвига  $0.01\text{--}5\text{ с}^{-1}$  при высоких давлениях, в условиях всестороннего сжатия, напряжение сдвига и вязкость гелей в системах “соль алюминия – карбамид – вода” и “ЭЦ – вода” на несколько порядков превышают данные, полученные при атмосферном давлении (см. рис. 2). Температуру и время гелеобразования можно регулировать добавками электролитов и неэлектролитов (см. рис. 2, б). Гели устойчивы и сохраняют свои реологические характеристики при температурах вплоть до 150–200 °С. По результатам исследования кинетики гелеобразования и реологических характеристик систем “соль алюминия – карбамид – вода – ПАВ” и “ЭЦ – карбамид – вода” созданы гелеобразующие системы ГАЛКА® и МЕТКА® соответственно с различным временем гелеобразования (от нескольких минут до нескольких суток) в интервале температур 30–320 °С. С их помощью в пласте можно создавать отклоняющие экраны, регулировать фильтрационные потоки, тем самым увеличивая добычу нефти и снижая обводненность продукции.

В 2002–2006 гг. на пермо-карбоневой залежи высоковязкой нефти Усинского месторождения на поздней стадии разработки проведены промысловые испытания технологий с применением гелеобразующих композиций ГАЛКА® при паротепловом и пароциклическом воздействии, с 2007 г. технологии используются в промышленном масштабе. В 2014–2017 гг. на Усинском месторождении по комплексным технологиям обработаны 185 скважин, дополнительная добыча нефти превысила 800 тыс. т. Применение гелей при площадном воздействии приводит к увеличению охвата пласта закачкой пара, снижению обводненности продукции на 3–45 %, увеличению дебитов по нефти на 11–33 % и уменьшению дебитов по жидкости на 14–25 %. При паро-

циклическом воздействии прирост дебита по нефти составил 3–24 т/сут на скважину, дополнительная добыча нефти – в среднем 980 т на скважино-обработку. Опытные промышленные испытания композиций ГАЛКА® успешно проведены на месторождениях Китая, Вьетнама и Германии.

Промысловые испытания технологии селективного ограничения водопритока добывающих скважин при площадной закачке пара с применением термообратимой полимерной гелеобразующей композиции МЕТКА® выполнены в 2014 г. на пяти добывающих скважинах Усинского месторождения. Полученные результаты свидетельствуют о высокой эффективности данной технологии. После закачки композиции МЕТКА® возрастают дебиты по нефти (примерно на 11 000 т, или по 2100 т на скважину) и снижается обводненность продукции. Длительность эффекта обработки составляет 16 мес. Технология рекомендована к промышленному использованию. Успешно проведены промысловые испытания композиций МЕТКА® на месторождениях Китая, Вьетнама и Омана.

В развитие этих работ для ограничения водопритока и увеличения нефтеотдачи месторождений высоковязких нефтей при заводнении, паротепловом и пароциклическом воздействиях в области температур 60–220 °С в ИХН СО РАН создана высокотемпературная гелеобразующая композиция МЕГА с двумя гелеобразующими компонентами – полимерным и неорганическим, на основе системы “соль алюминия – простой эфир целлюлозы – карбамид – вода”. Эта композиция непосредственно в пласте образует связнодисперсные наноразмерные структуры типа “гель в геле” с улучшенными реологическими характеристиками и структурно-механическими свойствами. Гелеобразование в данном случае обусловлено тепловой энергией пласта или закачиваемого теплоносителя, без сшивающего агента. При нагревании выше НКТР ЭЦ в системе за счет фазового перехода сначала образуется полимерный гель, затем внутри него по механизму гидролитической поликонденсации, инициируемой продуктами гидролиза карбамида, – гель гидроксида алюминия, т. е. структура “гель в геле”. Благодаря этому улучшаются структурно-механические свойства геля, его вязкость и упругость кратно возрастают. Об-

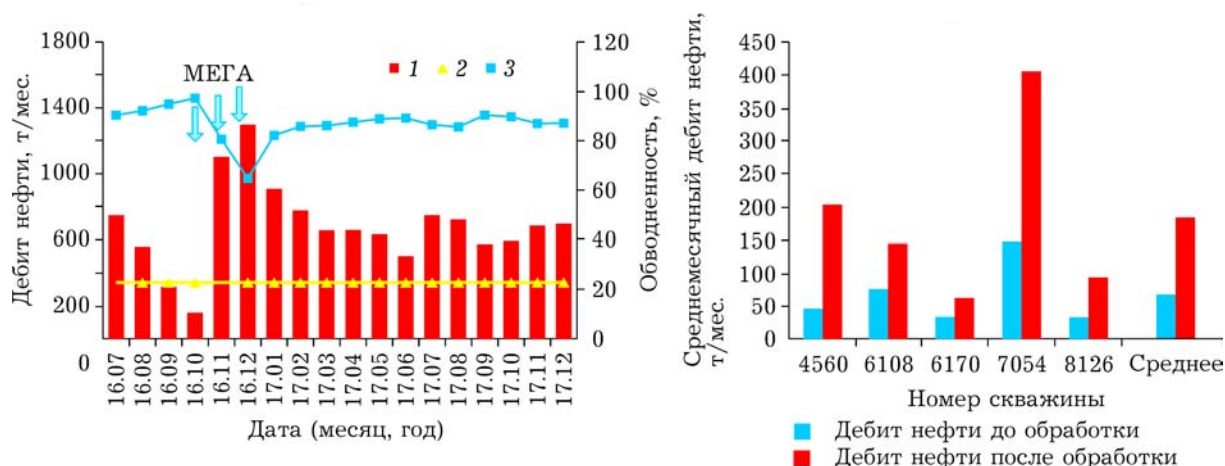


Рис. 3. Ограничение водопритока композицией МЕГА суммарно по пяти добывающим скважинам пермо-карбонной залежи Усинского месторождения, 2016–17 гг.: 1 – дебит нефти, 2 – среднее за 2016 г. (до обработки), 3 – обводненность.

разрушающиеся в пласте гели сдерживают прорыв воды или пара из нагнетательных в добывающие скважины, перераспределяют фильтрационные потоки пластовых флюидов в нефтяном пласте, способствуя стабилизации либо снижению обводненности продукции окружающих добывающих или пароциклических скважин и увеличению добычи нефти.

Первые опытно-промышленные работы с применением гелеобразующей наноструктурированной композиции МЕГА для ограничения водопритока и увеличения нефтеотдачи успешно проведены в 2016–2017 гг. на девяти добывающих скважинах пермо-карбонной залежи Усинского месторождения при пароциклической обработке и в зоне площадной закачки пара. Объем закачиваемой композиции составлял 80–120 м<sup>3</sup> на скважину. После обработки скважин наблюдается значительное (на 12–40 %) снижение обводненности, кратное увеличение дебитов по нефти (рис. 3). Технология рекомендована к промышленному применению.

#### “ХОЛОДНЫЕ” ТЕХНОЛОГИИ

Практика показала, что эффективность паротеплового воздействия снижается с уменьшением толщины пласта и увеличением его неоднородности, расчлененности, в основном из-за непроизводительных потерь тепла через кровлю и подошву пласта, а также в

случае, когда пласт сложен неконсолидированным, несцементированным песчаником, который легко разрушается при закачке пара. В такой ситуации перспективны физико-химические технологии, применяемые как совместно с паротепловым воздействием, так и самостоятельно, в виде “холодных” технологий [24–26].

“Холодные” технологии предполагают использование различных принципов воздействия на высоковязкую нефть и вмещающую ее породу-коллектор: закачка смешивающихся с нефтью легких газообразных или жидких углеводородов, иногда с добавками полярных соразтворителей, например, процесс Vapex, закачка жидких композиционных систем, переводящих нефть в состояние низковязкой прямой эмульсии или растворяющих породу. К числу таких технологий также относятся виброволновые, вибросейсмические воздействия, влияющие на фазовое состояние и реологию тяжелой нефти. Большое внимание уделяется микробиологическому воздействию на залежи высоковязкой нефти. Промышленно используется и продолжает развиваться “холодный” процесс CHOPS добычи высоковязкой нефти из слабосцементированной песчаной породы коллектора в виде смеси с песком, основанный на поддержании депрессии на пласт, достаточной для разрушения призабойной зоны скважин и образования фрактальной сети протяженных каверн (“червоточ-

чин”) за счет выноса песка, что существенно увеличивает дебит скважин.

Существенное повышение нефтеотдачи залежей тяжелой нефти может быть достигнуто при использовании “холодных” физико-химических технологий, в частности, путем закачки в продуктивные пласты композиций химических реагентов. Некоторые из них – ПАВ, растворители,  $\text{CO}_2$  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, золи, гели, эмульсии, пены).

Нефть, оставшаяся в залежи после заводнения, называют остаточной. По данным экспертных оценок, остаточные запасы классифицируются следующим образом [32]:

- нефть, остающаяся в слабопроницаемых пропластках и участках, не охваченных водой, – 27 %;
- нефть в застойных зонах однородных пластов – 19 %;
- нефть, остающаяся в линзах и у непроницаемых экранов, не вскрытых скважинами, – 24 %;
- капиллярно-удержанная капельная и пленочная нефть – 30 %.

Нефтяной пласт характеризуется чрезвычайно развитой поверхностью раздела фаз. По этой причине капиллярно-удержанная капельная и пленочная нефть, остающаяся в пласте после заводнения, составляет не менее 30 % всех остаточных запасов и именно на ее извлечение ориентированы “холодные” физико-химические технологии. Опыт показывает, что для этих целей важно применять положительно зарекомендовавший себя системный подход к методам увеличения нефтеотдачи (МУН), который позволяет организовать в определенном порядке и согласовать во времени различные типы воздействий на группы добывающих и нагнетательных скважин [23–34].

Из химических “холодных” технологий в настоящее время интенсивно исследуются полимерно-щелочное заводнение и заводнение с использованием микроэмульсий [35, 36]. Эти технологии имеют давнюю историю и первоначально создавались для увеличения нефтеотдачи месторождений легких нефтей [37–39]. Однако с появлением новых полимеров и ПАВ

интерес к ним возродился, особенно в применении к тяжелым нефтям.

#### **ПОЛИМЕРНО-ЩЕЛОЧНОЕ И МИКРОЭМУЛЬСИОННОЕ ЗАВОДНЕНИЕ**

По мнению многих исследователей, полимерно-щелочное заводнение, Alkali-Surfactant-Polymer waterflooding (ASP) – один из наиболее привлекательных химических методов увеличения нефтеотдачи. В композициях ASP щелочь и ПАВ обеспечивают в пласте сверхнизкое межфазное натяжение на границе с вытесняемой нефтью, а полимер – хороший контроль подвижности и режим поршневого вытеснения. Однако на практике, особенно для залежей вязкой нефти с карбонатной породой-коллектором, эффективность ASP оказалась намного меньше ожидаемой, прежде всего из-за гидрофобности породы и высокой минерализации пластовой воды хлоридно-кальциевого типа, характерной для залежей тяжелой нефти. Наличие катионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  в пластовом рассоле приводит к разложению или осаждению ПАВ и особенно полимера при неизбежном смешивании щелочной композиции с вытесняемой нефтью и пластовой водой в процессе вытеснения. В настоящее время основные усилия исследователей направлены на устранение указанных негативных явлений путем создания солеустойчивых форм реагентов, а также чередованием закачки порций композиции и пресной воды с целью пресечь или минимизировать негативные последствия контакта композиции с пластовой водой.

Ключевой момент применения микроэмульсионных нефтевытесняющих композиций – их способность создавать сверхнизкое межфазное натяжение на границе с нефтью и с пластовой водой [37, 38]. В рамках теории несмешивающегося вытеснения это обеспечивает большое значение капиллярного числа, которое служит критерием эффективности композиции, ее способности снижать остаточную нефтенасыщенность путем доотмыва капиллярно-удерживаемой капельной и пленочной нефти. Важным аспектом механизма действия микроэмульсионной нефтевытесняющей композиции является фазовое распределение ее поверхностно-активных компонентов в системе

“нефть – микроэмульсионная композиция – пластовая вода”. Экспериментально установлено, что сверхнизкое межфазное натяжение, “обращение” фаз и образование “среднефазных” микроэмульсий возможны только при значении коэффициента распределения ПАВ, близком к единице. В “среднефазных” или критических микроэмульсиях, относящихся к системам III типа по классификации Винзора, существует третья, богатая ПАВ, микроэмульсионная фаза (“средняя фаза”), которая находится в равновесии и с нефтью, и с водной фазой. Этот тип систем представляет интерес как оптимальный для извлечения остаточной капиллярно-удержанной капельной и пленочной нефти. Наилучшей системой считается такая, в которой богатая ПАВ “средняя фаза” солюбилизирует одинаковые объемы нефти и воды и характеризуется сверхнизким натяжением на границе как с нефтяной, так и с водной фазами. Многофункциональные ПАВ или смеси ПАВ, имеющие одинаковое сродство к нефти и воде, соответствуют условиям существования систем III типа по классификации Винзора. В этой связи тип фазовой диаграммы системы зависит от тех же факторов, что влияют на распределение ПАВ между нефтью и пластовой водой. Как правило, промышленные ПАВ – это смеси разных молекул, олигомеров, которые могут по-разному распределяться между фазами. По этой причине гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ) композиции ПАВ чувствителен к изменению ее состава, например, вследствие разбавления или сорбции ПАВ в процессе фильтрации в пласте. Продолжаются попытки сформулировать ряд требований к ПАВ в рамках коллоидно-химических представлений (в частности, исходя из концепции ГЛБ), которые будут эффективными для нефтевытесняющих среднефазных микроэмульсионных композиций. Прежде всего, они должны быть нефтеводорастворимыми, образовывать мицеллы как в водной, так и в нефтяной фазах, чтобы солюбилизовать и нефть, и воду. Для того чтобы коэффициент распределения ПАВ был близок к единице и, тем самым, обеспечивалось минимальное межфазное натяжение, необходимо, чтобы критические концентрации мицеллообразования (ККМ) ПАВ в водной и нефтяной фазах были сопоставимы между

собой. Кроме того, энергии межмолекулярного взаимодействия ПАВ с водой и нефтью должны быть значимыми и примерно одинаковыми. Это условие обеспечивается при сочетании сильных гидрофильных и олеофильных групп в молекулах ПАВ. Эксперименты показывают, что для достижения сверхнизкого межфазного натяжения и образования среднефазных микроэмульсий важны определенный ионный состав и ионная сила как самой композиции, так и пластовой воды [37, 38]. В термодинамической интерпретации роль добавок электролитов и неэлектролитов заключается в выравнивании значений ККМ в обеих фазах и уменьшении энергии переноса молекул ПАВ между фазами.

Микроэмульсионные композиции демонстрируют высокую нефтевытесняющую способность в лабораторных исследованиях, однако, согласно результатам известных промысловых испытаний, недостаточно устойчивы в пластовых условиях. Это обусловлено тем, что различные внутрипластовые процессы (гидродинамическая дисперсия, сорбция, химическое взаимодействие с породой и пластовой водой) приводят к быстрому изменению оптимальной солености композиции и соотношения солюбилизируемых объемов воды и нефти, в диапазоне которых реализуется сверхнизкое межфазное натяжение. По этой причине основные усилия исследователей в настоящее время направлены на расширение диапазонов указанных параметров и придание композициям способности к авторегуляции.

Для разработки таких композиций привлекают теорию и практику фазовых превращений в системах “жидкость – жидкость” вблизи критического состояния, характеризующегося сверхнизким межфазным натяжением. Ряд исследователей в области коллоидной химии уже давно отметили связь проблемы устойчивости лиофильных нанодисперсных систем, лиофильных коллоидов с критическими состояниями и фазовыми переходами второго рода. С позиций повышения нефтеотдачи привлекательность этой проблемы определяется возможностью практической реализации критического состояния, а точнее, области критических состояний в виде среднефазных микроэмульсий или мицеллярных растворов, характеризующихся сверхнизким меж-



фазным натяжением на границе как с нефтью, так и с водой, и обладающих повышенной нефтewытесняющей способностью. Сейчас формируется подход к созданию таких жидкостей, исходя из представлений о критическом состоянии [37, 38]. Известно, что критическое состояние – это особенная точка на фазовой диаграмме, в которой исчезает различие между сосуществующими фазами, а межфазное натяжение равно нулю. Если ограничиться только трехфазными системами, то, согласно правилу фаз, у однокомпонентной системы нет критических точек, у двухкомпонентной системы – одна критическая точка, у трехкомпонентной – множество критических точек. Следовательно, в многокомпонентной системе критическое состояние легче реализуется и более стабильно. Это основной практически важный вывод. Другой состоит в том, что межфазное натяжение может обратиться в нуль еще до того, как сосуществующие фазы станут тождественными по своему составу, т. е. вблизи критического состояния. С точки зрения термодинамики межфазное натяжение – это свободная энергия межфазной поверхности, определяемая как разность внутренней энергии поверхности и произведения температуры на энтропию этой поверхности. Поэтому для того чтобы межфазное натяжение приблизилось к нулю, необязательно, чтобы внутренняя энергия и энтропия стали равными нулю, достаточно, чтобы их разность стремилась к нулю. Это условие соответствует области состояний вблизи критического, где исчезает различие между контактирующими фазами на макроуровне: макроскопическая поверхность раздела фаз становится неустойчивой, и фазы самопроизвольно диспергируются. Система становится наногетерогенной, благодаря чему у нее появляется дополнительная степень свободы. Такая система, в частности среднефазная микроэмульсия, будет термодинамически устойчивой: затрата свободной поверхностной энергии на самопроизвольное диспергирование макрофазы компенсируется выигрышем свободной энергии из-за повышения энтропии за счет включения обособившихся микроэмульсионных капель в тепловое (броуновское) движение. Согласно Я. И. Френкелю [40], повышение энтропии обусловлено особой формой поверхностного

теплового движения, которую можно рассматривать как результат суперпозиции капиллярных волн. Капиллярные волны проникают в глубь жидкости на расстояние порядка длины волны, т. е. существуют на поверхности капли лишь до тех пор, пока линейный размер капли намного больше длины волны. Разумеется, капиллярные волны исчезают, когда размер капли становится меньше длины капиллярной волны, и эта ситуация соответствует термодинамически устойчивой микроэмульсии со сверхнизким межфазным натяжением.

Взгляды Я. И. Френкеля, созвучные современным представлениям (например, развиваемым Де Женном [41]), целесообразно учитывать при создании микроэмульсий для повышения нефтеотдачи. Практически значимы следующие теоретические аспекты: ключевая роль неупорядоченных (аморфных) поверхностных фаз в образовании микроэмульсий; гибкая бинепрерывная поверхность раздела как поверхностная эвтектика; соПАВ как разупорядочивающий компонент в микроэмульсии. Микроэмульсии со сверхнизким межфазным натяжением и высокой вязкостью, солюбилизующие нефть и воду, перспективны в качестве нефтewытесняющих жидкостей для увеличения нефтеотдачи залежей тяжелой нефти.

#### **ХИМИЧЕСКИ ЭВОЛЮЦИОНИРУЮЩИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ**

Современная тенденция развития физико-химических методов увеличения нефтеотдачи базируется на “смарт”-материалах со сложной иерархической структурой [42–45]. Перспективной представляется разработка систем, химически эволюционирующих непосредственно в пласте, с приобретением коллоидно-химических свойств, оптимальных для целей нефтewытеснения. Химическая эволюция инжектированных систем определяется термобарическими пластовыми условиями, взаимодействием с породой коллектора и пластовыми флюидами. В результате образуются гели и золи, нефтewытесняющие жидкости с высокой кислотнo-основной буферной емкостью, эмульсионные и газожидкостные системы коллоидной степени дисперсности [44–48].

В случае залежей с трудноизвлекаемыми запасами нефти и газа в низкопроницаемых

гидрофобных продуктивных пластах эффективны химически эволюционирующие системы, включающие композиции, которые способны химически реагировать с породой пласта и пластовыми флюидами. В процессе движения в пласте композиции последовательно изменяют свой состав и свойства: от кислотных породорастворяющих вначале до нейтральных или щелочных нефтевытесняющих и золеобразующих после взаимодействия с породой.

#### *Нефтевытесняющие композиции на основе ПАВ и аммиачной буферной системы*

В ИХН СО РАН на протяжении ряда лет развивается концепция воздействия на залежь высоковязкой нефти композициями на основе ПАВ, которые в пласте под действием теплоносителя химически эволюционируют с образованием  $\text{CO}_2$  и аммиачной буферной системы [6, 22, 27–29, 49–52]. В скважину перед нагнетанием пара закачивается оторочка композиции на основе системы “ПАВ – карбамид – соль аммония – вода”. В пласте под действием высокой температуры пара карбамид гидролизует, образуя углекислый газ и аммиак.  $\text{CO}_2$ , в отличие от  $\text{NH}_3$ , намного легче растворяется в нефти, чем в воде. Коэффициент распределения  $\text{CO}_2$  в системе “нефть – вода” в интервале температур 35–100 °С и давлений 10–40 МПа находится в пределах 4–10, тогда как для аммиака он не превышает  $6 \cdot 10^{-4}$ . Как следствие, в системе “нефть – вода” нефтяная фаза будет обогащена  $\text{CO}_2$ , водная – аммиаком, который с солью аммония образует щелочную систему с максимальной буферной емкостью в интервале значений pH 9–10 [6, 49–52], что оптимально для целей нефтевытеснения. При этом наблюдается ряд положительных эффектов. Растворение  $\text{CO}_2$  снижает вязкость нефти.  $\text{CO}_2$  и аммиак в паровой фазе способствуют сохранению парогазовой смеси при температуре ниже температуры конденсации пара, повышают эффективность процесса переноса компонентов нефти по механизму дистилляции, снижают набухание глинистых минералов породы-коллектора и тем самым способствуют сохранению начальной проницаемости пласта. Эту же роль выполняет аммиачная буферная система, образующаяся при

растворении  $\text{NH}_3$  в водном растворе солей аммония. Кроме того, благодаря своей щелочности (pH 9–10) и присутствию ПАВ, она способствует интенсификации противоточной пропитки и дополнительному вытеснению нефти, уменьшению межфазного натяжения и деструктированию, разжижению высоковязких слоев или пленок на границах “нефть – вода – порода”, которые ухудшают фильтрацию жидкостей в пласте и снижают полноту извлечения нефти [49–52]. По результатам исследований созданы нефтевытесняющие композиции на основе ПАВ, которые генерируют в пласте при паротепловом воздействии  $\text{CO}_2$  и щелочную буферную систему (композиции НИИКА®), способствуя снижению вязкости нефти и дополнительному ее вытеснению.

На пермо-карбоновой залежи Усинского месторождения и месторождении Гаошен (КНР) в 2003–2007 гг. проведены промышленные испытания композиций НИИКА®. Установлено, что при стационарной закачке пара обводненность снижается на 10–20 %, дебиты по нефти возрастают в среднем на 40 %. При пароциклическом воздействии добыча нефти возрастает в 1.5–3 раза, вязкость ее снижается в 2–3 раза. В настоящее время технологии с применением композиций НИИКА® реализуются в промышленном масштабе.

Показана перспективность комплексной технологии чередующейся закачки пара, термотропных гелеобразующих и нефтевытесняющих композиций. Технология уже используется в промышленном масштабе. В 2008–2011 гг. после закачки композиций ГАЛКА® и НИИКА® в 41 паронагнетательную скважину Усинского месторождения дебиты по нефти в добывающих скважинах возрастали на 4–30 т/сут, обводненность снижалась на 5–20 % (рис. 4). В 2014–2016 гг. успешно проведены закачки композиций ГАЛКА® и НИИКА® в 82 паронагнетательные скважины. Результаты проведенных работ свидетельствуют о синергизме методов паротеплового и физико-химического воздействия на пласт, перспективности их комплексного применения для увеличения нефтеотдачи залежей высоковязких нефтей.

Следующим шагом стала разработка композиций с регулируемой вязкостью и щелочностью, повышающими коэффициенты нефтевытеснения и охвата пласта при заводне-

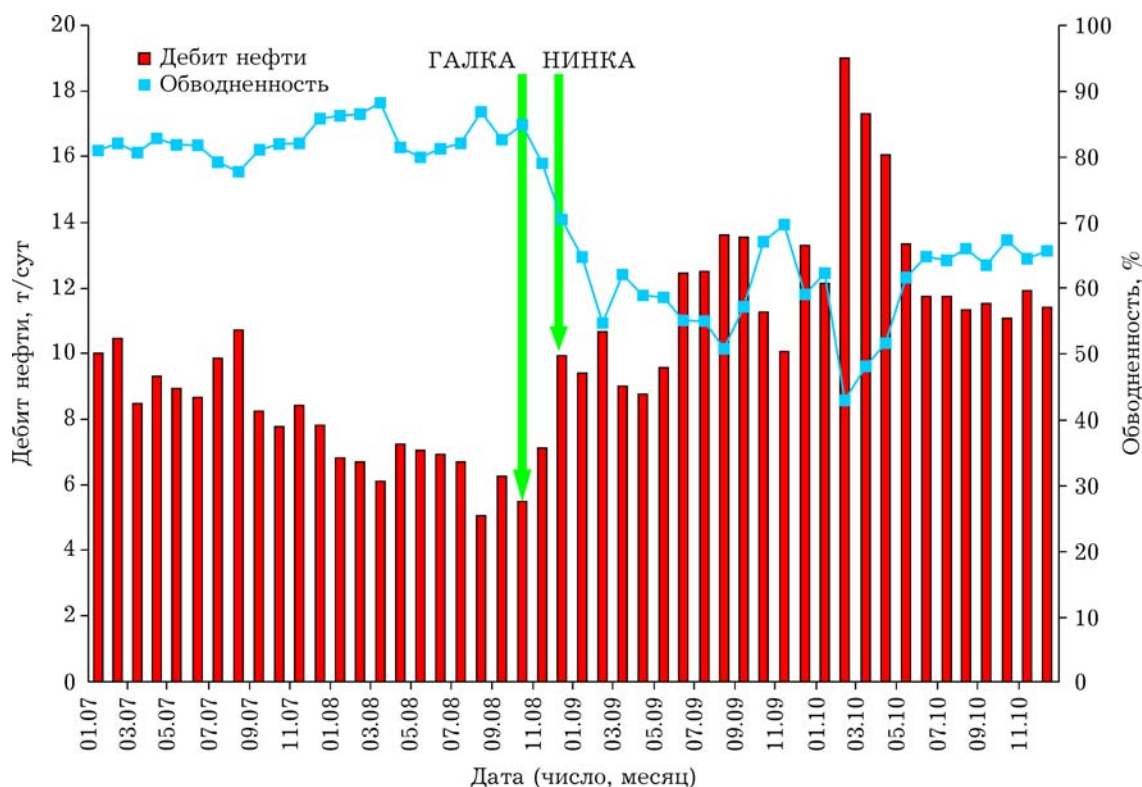


Рис. 4. Увеличение добычи нефти для участка паронагнетательной скважины № 6168 пермо-карбоневой залежи Усинского месторождения после закачки композиций ГАЛКА® и НИНКА®.

нии и паротепловом воздействии. Создана загущенная нефтewытесняющая композиция на основе ПАВ, солей аммония, алюминия и карбамида (НИНКА-З), которая в результате химической эволюции непосредственно в пласте становится еще и потокоотклоняющей [31, 44]. При тепловом воздействии карбамид в пласте гидролизуется, образуя  $\text{CO}_2$  и  $\text{NH}_3$ , который с солью аммония дает щелочную аммиачную буферную систему, оптимальную для целей нефтewытеснения. Повышение pH сопровождается гидролизом соли алюминия и образованием золя  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , при этом вязкость композиции увеличивается на 1–2 порядка. Благодаря этому увеличивается охват пласта тепловым воздействием, к разработке подключаются низкопроницаемые пропластки, снижается вязкость нефти, улучшается ее доотмыв. В результате повышаются коэффициент охвата пласта, коэффициент извлечения нефти (КИН) и интенсификация ее добычи.

Исследования кинетики образования золя и реологических свойств растворов и зольей, полученных при 90, 150 и 200 °C, показали,

что после термостатирования растворов золеобразующей нефтewытесняющей композиции с регулируемой вязкостью и щелочностью, в зависимости от концентрации соли алюминия, их вязкость растворов возрастает в 6–78 раз, щелочность повышается до pH 7.7–10.1. В качестве примера на рис. 5 приведены резуль-

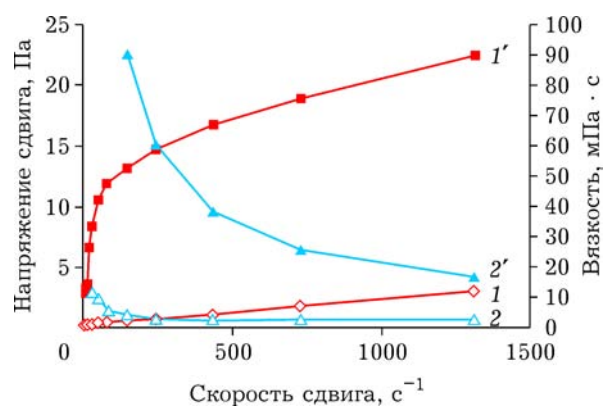


Рис. 5. Реологические кривые течения (1, 1') и вязкости (2, 2') раствора золеобразующей нефтewытесняющей композиции НИНКА-З до (1, 2) и после 5 ч термостатирования при 150 °C (1', 2').

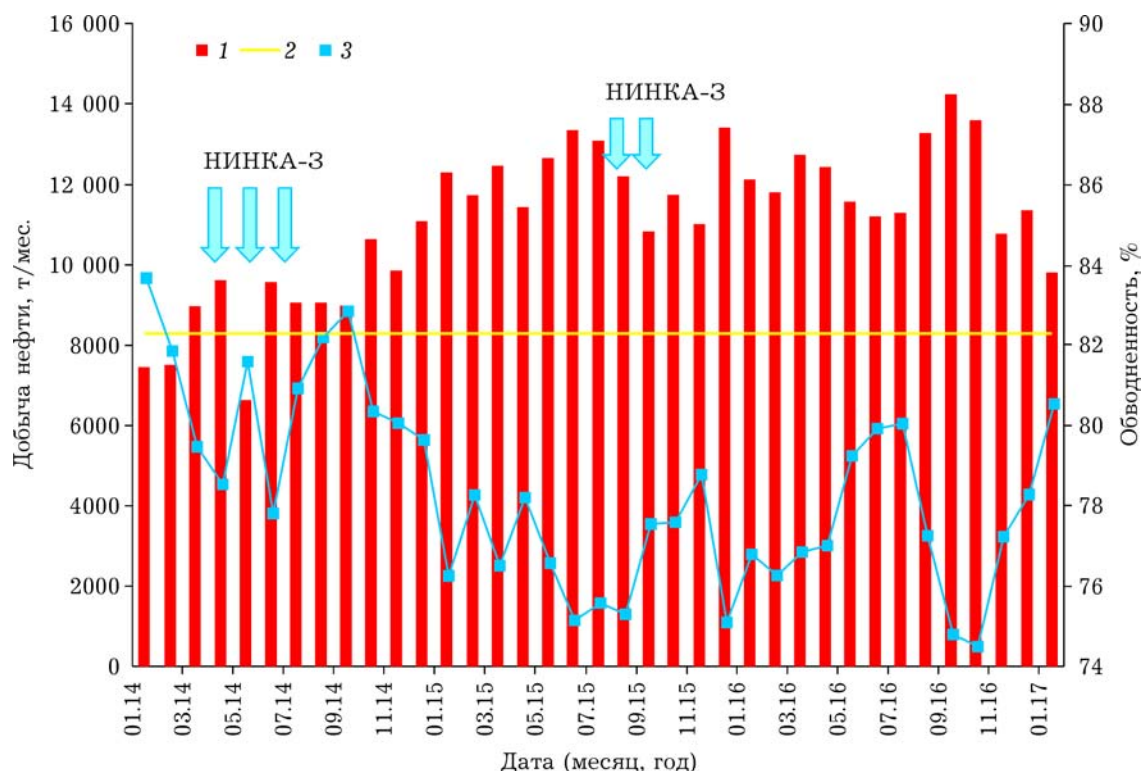


Рис. 6. Увеличение дебитов по нефти и снижение обводненности до и после закачки в паронагнетательные скважины композиции НИИКА-З в 2014–2015 гг.: 1 – добыча нефти, 2 – средняя добыча за 6 мес. до обработки, 3 – обводненность.

таты исследования реологических свойств раствора композиции (концентрация соли алюминия 2,5 %) до и после образования золя в результате термостатирования при 150 °С в течение 5 ч. Измерения проводили после охлаждения раствора до 20 °С. Видно, что до термостатирования композиция является ньютоновской жидкостью, а после образования золя – вязкопластичной.

В 2014–2015 гг. проведены промышленные испытания композиции, выполнена закачка загущенной композиции НИИКА-З в семь паронагнетательных скважин на участке паротеплового воздействия пермо-карбоневой залежи Усинского месторождения, республика Коми (рис. 6). Объем закачки составлял 80–110 м<sup>3</sup> на скважину, эффект отслеживали по 75 добывающим скважинам участка. Из данных рис. 6 видно, что после закачки устойчиво снижается обводненность продукции и повышается добыча нефти. Суммарный эффект по участку превышает 70 тыс. т дополнительно добытой нефти.

#### *Химически эволюционирующие системы на основе ПАВ, координирующих растворителей и комплексных соединений*

Традиционно химически эволюционирующие системы развиваются в форме кислотных композиций, в направлении усложнения их состава и расширения спектра полезных функций. Наряду с известными находят применение комплексные кислоты, образующиеся в результате донорно-акцепторного взаимодействия компонентов композиции. Их состав и свойства регулируются концентрациями и соотношением донора и акцептора. Комплексные кислоты обладают поверхностно-активными свойствами, могут увеличивать нефтеотдачу низкопроницаемой матрицы пласта одновременно за счет растворения и капиллярной противоточной пропитки матрицы. Примером практического использования комплексных кислот в технологиях увеличения нефтеотдачи могут служить композиции на основе борофтористоводородной кислоты [53].

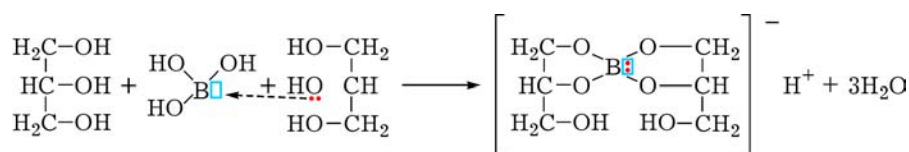


Рис. 7. Донорно-акцепторное взаимодействие борной кислоты и глицерина с образованием комплексной глицеринборной кислоты.

В работах ИХН СО РАН химически эволюционирующие системы исследуются в виде композиций ПАВ на основе неорганических многоосновных кислот (борной и фосфорной) и координационных растворителей – многоатомных спиртов (полиолов) [54–58]. В системах “неорганическая поликислота – полиол” за счет донорно-акцепторного взаимодействия образуются намного более сильные комплексные кислоты, чем исходная кислота. Донорно-акцепторное взаимодействие позволяет усилить кислотность нефтевытесняющих композиций и увеличить продолжительность их действия в пласте за счет повышения буферной емкости и расширения диапазона буферного действия в кислой области значений pH. Взаимодействие такого рода протекает в среде водного раствора полиола (глицерина, маннита, сорбита), который служит координирующим растворителем, а полиол в нем – основание Льюиса, донор электронной пары. Растворенные в координирующем растворителе кислоты Льюиса (борная или фосфорная), а также акваионы некоторых металлов (кальция, магния, железа и алюминия) являются акцепторами электронной пары донора. Химическая связь по типу “донор – акцептор” обладает свойствами поляризованной ковалентной связи и называется координационной или дативной связью. Взаимодействие донора и ак-

цептора приводит к образованию молекулярного комплекса “донор – акцептор”, называемого координационным соединением или аддуктом и по силе существенно превосходящего исходную кислоту Льюиса. Этот факт стимулировал многочисленные исследования возможности применения комплексных кислот в физико-химических технологиях повышения нефтеотдачи, как в России, так и за рубежом.

На рис. 7 приведена схема образования комплексной кислоты и ее диссоциации на ионы на примере взаимодействия борной кислоты и глицерина.

Атом кислорода гидроксильной группы в молекуле глицерина (донор) отдает свою неподеленную электронную пару на свободную орбиталь акцептора – атома бора в молекуле борной кислоты. В результате из одной молекулы борной кислоты и двух молекул глицерина образуется молекула координационного соединения – глицеринборная кислота, на четыре порядка более сильная, чем борная. Место борной кислоты в этой схеме может занимать акваион металла, обладающий свойствами кислоты Льюиса, например двухзарядный катион кальция и магния или трехзарядный катион алюминия и железа. Молекулы комплексной кислоты способны взаимодействовать с акваионами металлов за счет своих гидроксильных спиртовых групп. На рис. 8 приведе-

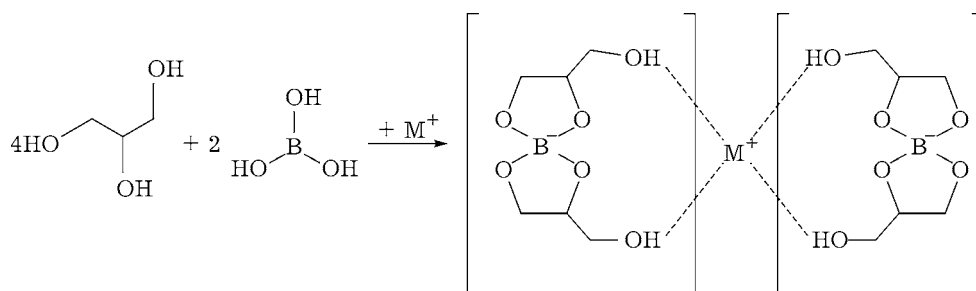


Рис. 8. Схема взаимодействия глицеринборной кислоты с катионом металла в растворе с образованием растворимого внешнесферного циклического комплекса.

на схема реакции, в которой отражена стереохимическая особенность молекулы глицеринборной кислоты – способность образовывать растворимые внешнесферные циклические комплексы с ионами металлов за счет концевых гидроксильных групп.

С повышением концентрации акваионов металла в растворе, наряду с циклическими структурами, возможно образование полимероподобных ассоциатов, в которых акваионы металлов играют роль мостиков, связывающих молекулы комплексной кислоты в линейные и разветвленные пространственные ассоциативные структуры. Как правило, такое структурообразование способствует значительному возрастанию вязкости. Изменение вязкости и плотности за счет добавок солей указанных металлов можно учитывать при регулировании физико-химических и реологических свойств композиций. Кроме того, такое взаимодействие улучшает совместимость комплексных кислот на основе полиолов с пластовыми водами, особенно с высокоминерализованными, с высоким содержанием солей кальция и магния.

Система “борная кислота – многоатомный спирт – электролиты – вода” представляет интерес как основа нового типа нефтевытесняющих жидкостей, эффективных в условиях низких пластовых температур, где действие традиционных композиций слабое. Физико-химические свойства этой системы обусловлены донорно-акцепторным взаимодействием многоатомных спиртов с борной кислотой, в котором анионы кислоты выступают в качестве четырехдентатного лиганда – кислоты Льюиса. В зависимости от pH и природы присутствующих электролитов в этой системе образуются различные координационные комплексы глицерина и анионов борной кислоты, которые при взаимодействии с водорастворимыми неионогенными ПАВ дают эффективные нефтевытесняющие жидкости с высокой смачивающей и моющей способностью.

Проведенные в ИХН СО РАН экспериментальные исследования кислотно-основных равновесий в системах “борная кислота – полиол – вода” показали, что при взаимодействии борной кислоты и многоатомных спиртов в результате образования комплексных кислот значение pH существенно снижается. Так, при увеличении концентрации многоатомных

спиртов pH 1 % раствора борной кислоты в водно-спиртовых растворителях снижается с pH 5.9 до pH 1.7–2.7, 5 % раствора – с pH 3.4 до pH 1.5–2.2, 10 % – до pH 1.3–1.8. При этом уменьшение pH с увеличением концентрации полиола носит монотонный характер, что обусловлено непрерывным сдвигом равновесия реакции ионизации, сопряженным со сдвигом реакции образования комплекса борной кислоты с полиолом. Это подтверждается рассчитанными значениями концентрационных констант образования и ионизации глицеринборной кислоты в глицериновом координирующем растворителе.

Исследование влияния электролитов на кислотно-основные равновесия растворов в системе “вода – глицерин – борная кислота” показало, что наиболее сильное воздействие оказывают хлориды алюминия  $\text{AlCl}_3$ , железа  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_2$  и магния  $\text{MgCl}_2$  (рис. 9). Так, при увеличении концентрации хлорида алюминия в растворе до 20 мас. % кислотность снижается до pH –0.54, вязкость раствора возрастает до 17 500 мПа · с.

По результатам проведенных исследований в ИХН СО РАН создана кислотная нефтewытесняющая композиция пролонгированного действия на основе ПАВ, аддукта борной кислоты и глицерина (композиция ГБК), реализующая концепцию химически эволюционирующих систем. Она совместима с минерализованными пластовыми водами, имеет низкую температуру замерзания (–20...–60 °С), низкое межфазное натяжение на границе с нефтью,

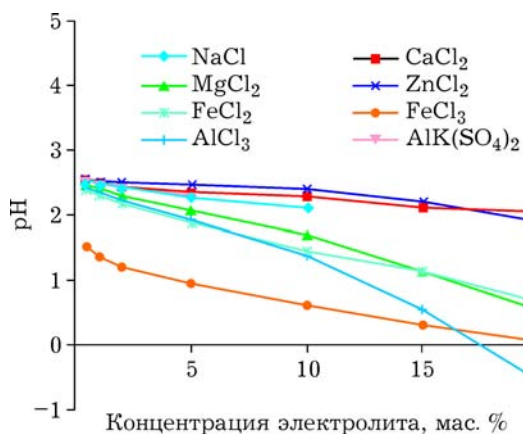


Рис. 9. Влияние электролитов на кислотное равновесие в системе “борная кислота – глицерин – вода” при 20 °С.



может применяться для повышения нефтеотдачи и интенсификации добычи нефти за счет увеличения проницаемости пород коллектора и продуктивности добывающих скважин, в широком интервале температур (10–250 °С). Наиболее эффективна в карбонатных коллекторах, в частности, пермо-карбоневой залежи Усинского месторождения. Композиция обладает замедленной реакцией с карбонатными породами. Высокая нефтewытесняющая способность, совместимость с минерализованными пластовыми водами и снижение набухаемости глин способствуют доотмыву остаточной нефти из высоко- и низкопроницаемых зон пласта.

При взаимодействии композиции с карбонатным коллектором выделяется CO<sub>2</sub>, который растворяется в нефти и снижает ее вязкость, повышая тем самым степень ее извлечения. Благодаря этому взаимодействию и гидролизу карбамида щелочность композиции повышается с pH 2.8–3.1 до pH 8.8–10.0 и она химически эволюционирует, превращаясь в щелочную нефтewытесняющую композицию, обеспечивая эффективное нефтewытеснение и про-

лонгированное воздействие на пласт. После термостатирования с композицией ГБК и карбонатным коллектором при температуре 70–120 °С вязкость нефти снижается в 1.2–2.7 раза.

Композиции на основе ПАВ, координирующих растворителей и комплексных соединений показали высокую эффективность в промышленных условиях (рис. 10) и рекомендованы для промышленного внедрения. Следует отметить их высокую технологичность, поскольку для приготовления и закачки используется только стандартное нефтепромысловое оборудование.

Нефтewытесняющие композиции на базе комплексных кислот экологически безопасны и обеспечены сырьевым ресурсом. Достаточно отметить, что мировое производство сырого глицерина в качестве побочного продукта промышленного синтеза биодизельного топлива в 2016 г. составило примерно 40 млн т. Причем для целей увеличения нефтеотдачи не нужно очищать сырой глицерин от примесей, что значительно повышает экономическую эффективность технологий.

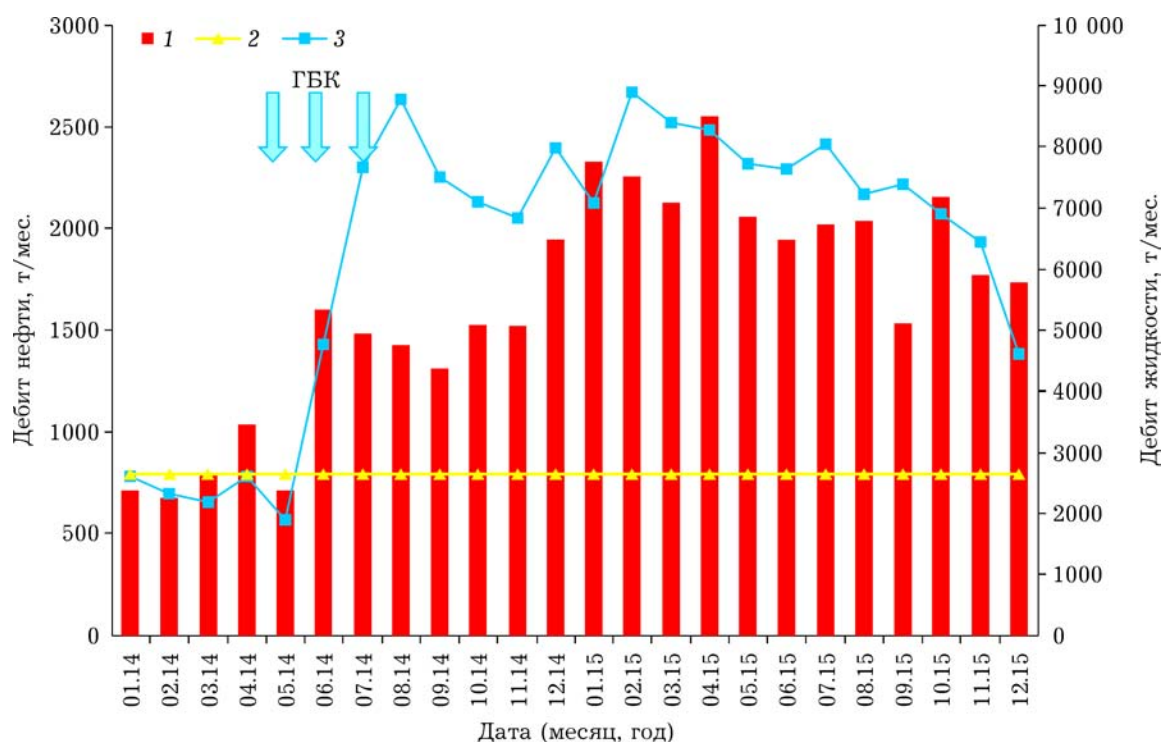


Рис. 10. Результаты применения композиции ГБК суммарно по 10 низкопродуктивным добывающим скважинам на пермо-карбоневой залежи Усинского месторождения: продолжительность эффекта 19 мес., дополнительная добыча нефти ~20 000 т, или 2 000 т/скв. 1 – дебит нефти, 2 – среднее за 2014 г. (до обработки), 3 – дебит жидкости.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для интенсификации разработки и увеличения нефтеотдачи месторождений с трудно-извлекаемыми запасами, в том числе залежей тяжелой, высоковязкой нефти, перспективными представляются физико-химические методы увеличения нефтеотдачи. Они базируются на использовании наногетерогенных химически эволюционирующих композиций на основе ПАВ, как в виде “холодных” технологий, так и совместно с паротепловым воздействием на пласт.

Масштабное промышленное применение новых технологий позволит продлить рентабельную эксплуатацию месторождений на поздней стадии разработки, будет способствовать развитию нефтедобывающей промышленности, расширению ее топливно-энергетической базы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках ФЦП “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы” по приоритетному направлению “Рациональное природопользование” (Соглашение о предоставлении субсидии № 14.604.21.0176 от 26.09.2017 г., уникальный идентификатор – RFMEFI60417X0176).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hein F. J. // *J. Petroleum Science and Engineering*. 2017. Vol. 154. P. 551–563.
- Palmgren C., Walker I., Carlson M., Uwiera M., Torlak M. // *World Heavy Oil Congress*. Edmonton, Alberta, Canada, 2011. WHOC11-520. P. 1–8.
- Яценко И. Г., Полищук Ю. М. Трудноизвлекаемые нефти: физико-химические свойства и закономерности размещения / Под ред. А. А. Новикова. Томск: В-Спектр, 2014. 154 с.
- Якуцени В. П., Петрова Ю. Э., Суханов А. А. // *Нефтегазовая геология. Теория и практика*. 2007 (2). С. 1–11.
- Altunina L. K., Kuvshinov V. A. // *Rus. Chem. Rev.* 2007. No. 76(10). P. 971–987.
- Тарасюк В. М. // *Экол. вест. России*. 2014. № 6. С. 22–27.
- Romero-Zeron L. *Chemical Enhanced Oil Recovery (сЕOR) – a Practical Overview*. InTech, 2016. 200 p.
- Рузин Л. М., Морозюк О. А., Дуркин С. М. // *Нефт. хоз-во*. 2013. № 8. P. 51–53.
- Sheng J. J. *Modern Chemical Enhanced Oil Recovery*. Houston: Gulf Publ., 2011. P. 617.
- Hascakir B. // *J. Petroleum Science and Engineering*. 2017. Vol. 154. P. 438–441.
- Santos R. G., Loh W., Bannwart A. C., Trevisan O. V. // *Brazilian J. Chem. Eng.* 2014. Vol. 31, No. 03. P. 571–590.
- Banerjee D. K. *Oil Sands, Heavy Oil, and Bitumen: from Recovery to Refinery*. Tulsa: PennWell, 2012. P. 185.
- Speight J. G. *Enhanced Recovery Methods for Heavy Oil and Tar Sands*. Houston: Gulf Publ., 2009. P. 354.
- Alvarado V. *Introduction to Enhanced Oil Recovery (EOR) Processes and Bioremediation of Oil-Contaminated Sites*. InTech, 2012. P. 318.
- Lake L. W. *Enhanced Oil Recovery* / Englewood Cliffs. NJ: Prentice Hall, 1989. P. 550.
- Рузин Л. М., Чупров И. Ф. *Технологические принципы разработки залежей аномально вязких нефтей и битумов*. Ухта: УГТУ, 2007. с. 244.
- Бурже Ж., Сурио П., Комбарну М. *Термические методы повышения нефтеотдачи пластов*. М.: Недра, 1989. с. 422.
- Антониади Д. Г. *Увеличение нефтеотдачи пластов газовыми и парогазовыми методами*. М.: Недра, 1998. С. 230.
- Байбаков Н. К., Гарушев А. Р., Антониади Д. Г., Ишханов В. Г. *Термические методы добычи нефти в России и за рубежом*. М.: ВНИИОЭНГ, 1995. 181 с.
- Kovscek A. R. // *J. Petroleum Science and Engineering*. 2012. No. 98–99. P. 130–143.
- Altunina L. K., Kuvshinov V. A. // *Oil & Gas Science and Technology*. Rev. IFP. 2008. Vol. 63, No. 1. P. 37–48.
- Altunina L. K., Kuvshinov V. A., Chertekov M. V., Ursegov S. O. // *Abstr. Book of the 21st World Petroleum Congress*. Moscow, Russia. June 15–19, 2014. P. 10–11.
- Altunina L., Kuvshinov V., Kuvshinov I. // *Society of Petroleum Engineers – SPE Arctic and Extreme Environments Conference and Exhibition, AEE*, 2013. Vol. 2. P. 1057–1082.
- Tagavifar M., Fortenberry R., de Rouffignac E., Sepehrnoori K., Pope G. A. // *SPE J.* 2016. Vol. 21, Issue 01, February. P. 74–86.
- Tagavifar M., Fortenberry R., de Rouffignac E., Sepehrnoori K., Pope G. A. // *SPE Heavy Oil Conference*. Calgary, Alberta, Canada, June 10–12, 2014.
- Алтунина Л. К., Кувшинов В. А., Кувшинов И. В. // *Нефть и газ (Казахстан)*. 2015. № 3 (87). С. 31–50.
- Кувшинов И. В., Кувшинов В. А., Алтунина Л. К. // *Нефт. хоз-во*. 2017. № 1. С. 44–47.
- Altunina L. K. // *SPE Russian Petroleum Technology Conf.* 26–28 October, Moscow, Russia, 2015.
- Altunina L. K., Kuvshinov V. A. // *Proc. of the Scientific-Practical Conf. “Research and Development – 2016”*. Moscow, December 14–15, 2016 / K. V. Anisimov, A. V. Dub, S. K. Kolpakov, A. V. Lisitsa, A. N. Petrov, V. P. Polukarov, O. S. Popel, V. A. Vinokurov (Eds.). Cham: Springer, 2017. P. 287–296.
- Алтунина Л. К., Кувшинов В. А., Кувшинов И. В., Стасьева Л. А., Чертенков М. В., Шкрабюк Л. С., Андреев Д. В. // *Нефт. хоз-во*. 2017. № 7. С. 26–29.
- Сургучев М. Л., Горбунов А. Т., Забродин Д. П., Зискин Е. А., Малютин Г. С. *Методы извлечения остаточной нефти*. М.: Недра, 1991. С. 424.
- Гумерский Х. Х., Горбунов А. Т., Жданов С. А., Петраков А. М. // *Нефт. хоз-во*. 2000. № 12. С. 12–15.
- Жданов С. А., Крянев Д. Ю., Петраков А. М. // *Нефт. хоз-во*. 2006. № 5. С. 84–86.
- Sheng J. J. *Modern Chemical Enhanced Oil Recovery*. Houston: Gulf Publ., 2011. P. 617.
- Delamaide E., Bazin B., Rousseau D., Degre G. // *SPE EOR Conference at Oil and Gas West Asia*. 31 March–2 April, Muscat, Oman, 2014. SPE-169715.
- Мицеллообразование, соллобилизация и микроэмульсии / Под ред. К. Миттела. М.: Мир, 1980. С. 597.



- 37 Нежи П. // Микроэмульсии – структура и динамика / Под ред. С. Фриберга и П. Боторелья. М.: Мир, 1990. С. 291–316.
- 38 Горбунов А. Т., Бученков Л. Н. Щелочное заводнение. М.: Недра, 1989. С. 160.
- 39 Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975. С. 592.
- 40 De Genne P. G., Taupin C. // J. Phys. Chem. 1982. Vol. 86. P. 2294–2304.
- 41 Хавкин А. Я. Наноявления и нанотехнологии в добыче нефти и газа. М.-Ижевск: НИЦ “Регулярная и хаотическая динамика”, ИИКИ, 2010, с. 692.
- 42 Advanced Hierarchical Nanostructured Materials / Q. Zhang, F. Wei (Eds.). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2014. P. 512.
- 43 Altunina L. K. Nanostructured Systems for Enhanced Oil Recovery // AIP Conf. Proc., Vol. 1683. Tomsk, Russia, 21–25 September 2015. Melville, NY: AIP Publ., Oct. 27, 2015.
- 44 Altunina L. K., Kuvshinov I. V., Kuvshinov V. A., Kozlov V. V., Stasyeva L. A. // Proc. of the Int. Conf. on Advanced Materials with Hierarchical Structure for New Technologies and Reliable Structures (AMHS'17). October 9–13, 2017. AIP Conf. Proc. Vol. 1909. P. 020004. Publ. by the American Institute of Physics. URL: <https://doi.org/10.1063/1.5013685> (дата обращения 01.12.2017)
- 45 Altunina L. K., Kuvshinov V. A., Stasyeva L. A., Alekseev V. N. // Progress in Oilfield Chemistry. Vol. 7. Smart Fields, Smart Wells and Smart Technologies / Ed. by I. Lakatos. 2007. P. 75–82.
- 46 Алтунина Л. К., Кувшинов В. А., Стасьева Л. А. // Химия уст. разв. 2011. Т. 19, № 2. С. 127–136.
- 47 Алтунина Л., Кувшинов В., Кувшинов И., Чертенков М. // Oil&Gas J. Russia. 2016. № 1. С. 16–20.
- 48 Алтунина Л. К., Кувшинов В. А. Увеличение нефтеотдачи пластов композициями ПАВ. Новосибирск: Наука, 1995. 198 с.
- 49 Altunina L. K., Kuvshinov V. A., Stasyeva L. A. // Progress Mining and Oilfield Chem. Vol. 5 / Ed. I. Lakatos. Budapest, 2003. P. 123–132
- 50 Altunina L. K., Kuvshinov V. A. // 13th Europ. Symp. Improved Oil Recovery. April 25–27, 2005. Budapest, Hungary, 2005. Paper C12.
- 51 Алтунина Л. К., Кувшинов В. А. // Технологии ТЭК. 2007. № 1 (32). С. 46–52.
- 52 Crowe C., Masmonteil J., Touboul E., Thomas R. // Oilfield Rev. 1992. October. P. 24–40.
- 53 Алтунина Л., Кувшинов В., Кувшинов И., Чертенков М. // Oil&Gas Journal Russia. 2016. Январь–февраль. С. 80–84.
- 54 Altunina L. K., Kuvshinov I. V., Kuvshinov V. A. and Stasyeva L. A. // AIP Conf. Proc. USA. 2017. Vol. 1909. P. 020005.
- 55 Akhtar F., Rahman A., Islam S., Hoque A. // J. Bangladesh Chem. Soc. 2012. Vol. 25(1). P. 15–20.
- 56 Шварц Е. М. Комплексные соединения бора с полиоксисоединениями. Рига: Зинатне, 1968. С. 120.
- 57 Троицкий Г. В., Ажицкий Г. Ю. Изоэлектрическое фокусирование белков в борат-глицериновом рН-градиенте. Киев: Наук. думка, 1984. С. 220.
- 58 Altunina L. K., Kuvshinov V. A., Kuvshinov I. V. // Int. Conf. & Exhibition Understanding the Harmony of the Earth's Resources through Integration of Geosciences. April 11–14, 2016. Saint Petersburg, 2016. Paper Th A 04.

