

Нефть. Газ. НОВАЦИИ

научно-технический журнал

ISSN 2077-5423

№10/2014

16+

главная тема номера:

Промысловая химия

**ЧИТАЙТЕ
В НОМЕРЕ:** Инновационная
технология МУН и ИДН,
основанная на применении
реагента **НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ**

Фото на обложке ООО «ВИРАЖ»

Номер подготовлен при участии:



ООО «ВИРАЖ»



ЗАО «КИМЕКОБАНГ»



ИНСТИТУТ
ХИМИИ НЕФТИ
СН РАН



ХИМИСТРАНСКОБЕНЗ

стр. 55

Инновационная технология регулирования процесса извлечения трудноизвлекаемых запасов нефти и газа на основе применения полифункционального реагента ХСИ-4601

Innovative Procedure to Control the Process of Hard-to-Recover Oil and Gas Production at the Basis of «ХСИ-4601» Poly-functional Agent Application



Р.Н. Фахретдинов, д.х.н., проф.,
действительный член РАЕН



Г.Х. Якименко, к.т.н.
YakimenkoGH@cse-inc.ru

/ООО МПК «ХимСервисИнжиниринг»,
г. Москва
Тел. +7 (495) 718 58 12/

R.N. Fakhretdinov,
DSc, professor, RAES academician,
G.Kh. Yakimenko, PhD
/ООО МПК «ChimServiceEngineering»,
Moscow/

Представлена прогрессивная технология повышения эффективности разработки месторождений на основе применения реагентов нового поколения, обладающих свойствами координировать вокруг себя асфальтосмолистые структуры. Приведены результаты исследований состава и свойств остаточной нефти, проведенных по схеме, использующей принципиально новый подход к изучению физикохимии нефтяного пласта. Продемонстрировано, как разработанные новые методические основы исследований состава и свойств остаточной нефти позволили создать инновационную технологию МУН и ИДН, основанную на применении реагента ПФР ХСИ-4601 и рекомендуемую в качестве нового метода регулирования заводнения с целью повышения КИН.

The paper presents the progressive procedure to improve the efficiency of field development process through the application of reagents of new generation that possess the properties to coordinate asphalt/was structures round them. It contains the results of composition study and research in residual oil properties performed as per the scheme with new completely different approach towards the study of oil reservoir physics and chemistry. The authors illustrate the way the designed new practical basis of these researches with composition and properties of residual oil have enabled to get the innovative EOR and IOR procedure at the basis of PFR «ХСИ-4601» reagent and recommend it as a new method of water-flooding to improve ORF.

Ключевые слова: химические методы увеличения нефтеотдачи (МУН), технология повышения эффективности заводнения, исследование остаточной нефти, металлопорфирины (МП), изменение физико-химических свойств нефтей, комплексообразующий полифункциональный реагент ПФР ХСИ-4601, устойчивость нефтяных дисперсных систем (НДС), ванадилкомплексы нефтей, вытеснение нефти растворами ПФР.

Key words: chemical enhanced oil recovery (EOR), procedure to increase efficiency of water-flooding, residual oil study, metal-porphyrins (MP), change in oil physical and chemical properties, PFR «ХСИ-4601» comprehensive poly-functional reagent, stability of oil disperse systems (DS), vanadyl oil complex, oil displacement by PFR solutions.

В последнее время значительно ухудшилась структура остаточных извлекаемых запасов большинства нефтяных месторождений отрасли, что обусловлено их общим истощением и переходом значительного количества объектов разработки на завершающие стадии. Разработка этих запасов традиционными методами и технологиями оказывается недостаточно эффективной. Базовым направлением увеличения

эффективности использования начальных извлекаемых запасов за счет роста коэффициента извлечения нефти является развитие и промышленное применение химических методов увеличения нефтеотдачи. Повышение нефтеотдачи пластов требует новых подходов к разрабатываемым технологиям. Такими оказались фундаментальные исследования при разработке новых технологий МУН, которые основаны на изучении состава



и свойств остаточной нефти после заводнения, химических процессов, протекающих в пластовых условиях с применяемыми химреагентами, механизмов взаимодействия реагентов с пластовыми флюидами, на выявлении влияния факторов пластовой среды на их стабильность [1, 2].

Комплексный подход, основанный на физико-химических исследованиях характеристик основных свойств химреагентов и изменений их под действием геологических и технологических факторов пластовой среды с помощью различных современных инструментальных методов, лабораторных и промышленных исследований, позволил разработать инновационную технологию повышения эффективности заводнения с применением реагентов нового поколения, активирующих фазовые переходы на границе раздела «нефть – вода». Фазовые переходы сопровождаются изменением соотношения углеводородного состава нефти за счет разрушения асфальтосмолистых компонентов нефти. С помощью спектрального атомно-абсорбционного метода установлено, что часть соединений ванадия из нефтяной фазы переходит в водную фазу под действием комплексообразующих реагентов, в частности ХСИ-4601. Можно предположить, что реагент ХСИ-4601 снижает энергию активации перехода соединений ванадия из нефтяной фазы в водную и образует более стабильные хелатные комплексы в водной фазе. При этом в результате перехода части соединений ванадия в водную фазу в нефтя-

ной происходят значительные изменения, на что указывают новые физико-химические параметры нефти (вязкость, состав нефти).

При разработке технологии воздействия на пласт знание состава и свойств остаточной нефти выдвигается нами на первый план. Последнее обстоятельство носит принципиальный характер, поскольку дело приходится иметь в основном с остаточной после вытеснения водой нефтью, которая существенно отличается от добываемой, нативной нефти. Исследования проведены с использованием современных физико-химических методов анализа: хромато-масс-спектрометрии, ЯМР ^1H и ^{13}C -, ИК-, УФ-спектроскопии и др.

По физико-химическим свойствам органическая часть остаточных нефтей отличается высоким содержанием серы и кислорода, что свидетельствует о присутствии в них значительного количества соединений смолистого характера. С целью сохранения постоянства состава компонентов остаточной нефти нами разработана схема исследования и новые методы разделения и анализа нефти. Выделение парафино-нафтеновых углеводородов с минимальным содержанием ароматических и сераорганических соединений достигается специальными приемами. Проводится предварительная деасфальтизация в 40-50-кратном избытке гексана с последующим обессоливанием сырья на мелкопористом адсорбенте с определенным размером пор. Чистота парафино-нафтеновой части достигается

на стадии дальнейшего хроматографирования на мелкопористом адсорбенте с размером частиц 100-200 меш. Схема исследования остаточной нефти имеет принципиально новый подход в области физико-химии нефтяного пласта.

Были изучены остаточные нефти ряда месторождений Башкортостана и Татарстана. Объектом исследования являлся специально отобранный керновый материал из заводненных прослоев исследуемых месторождений, а также добываемые нефти соответствующих площадей (табл. 1, 2). Выделенные группы соединений остаточных нефтей обладают большей молекулярной массой по сравнению с добываемыми. Массовое содержание высокомолекулярной части остаточных нефтей составляет 15-25 %, отбензиненных – 13-30 %, для остаточных нефтей характерно пониженное содержание парафино-нафтеновых и ароматических углеводородов. По соотношению числа атомов C/H можно судить о более высокой степени водородной насыщенности остаточной нефти. Кроме того, по элементному составу остаточные нефти отличаются от добываемых большим содержанием гетероатомов (S, N, O), что указывает на преимущественное содержание в них полициклических соединений сложной структуры.

Изучены вопросы изменения доли остаточной нефти при центрифугировании для различных типов нефти одного из исследуемых месторождений (рис. 1). Замеры доли остаточной нефти (Д) проведены при трех скоростях вращения

Таблица 1

Структурно-групповой состав исследуемых нефтей

| Углеводороды | Месторождение 1 | | Месторождение 2 | | Месторождение 3 | | Месторождение 4 | |
|-------------------------|-----------------|------------|-----------------|------------|-----------------|------------|-----------------|------------|
| | Отбензиненной | Остаточной | Отбензиненной | Остаточной | Отбензиненной | Остаточной | Отбензиненной | Остаточной |
| Парафиново-нафтеновые | 53,5 | 27,63 | 41,6 | 28,62 | 48,9 | 46,7 | 35,9 | 25,7 |
| Ароматические | 32,76 | 32,29 | 37,3 | 28,28 | 36,6 | 26,5 | 26,4 | 36,5 |
| Смолистые силикагелевые | 10,71 | 22,45 | 13,8 | 23,92 | 13,1 | 17,1 | 17,1 | 34,3 |
| Асфальтены | 2,15 | 16,86 | 6,4 | 18,28 | 4,2 | 8,01 | 5,7 | 11,2 |

Использовались образцы добываемой нефти месторождений 1-4.

Таблица 2

Физико-химические характеристики исследуемых нефтей

| Характеристика | Месторождение 1 | | Месторождение 2 | | Месторождение 3 | | Месторождение 4 | |
|----------------------|-----------------|------------|-----------------|------------|-----------------|------------|-----------------|------------|
| | Отбензиненная | Остаточная | Отбензиненная | Остаточная | Нативная | Остаточная | Нативная | Остаточная |
| Моль. масса | 410 | 503 | 460 | 563 | 412 | 484 | 404 | 507 |
| Элементный состав, % | | | | | | | | |
| C | 84,07 | 81,13 | 83,87 | 80,06 | 84,21 | 81,47 | 83,82 | 80,68 |
| H | 11,85 | 10,79 | 12 | 10,77 | 12,2 | 11,09 | 10,48 | 11 |
| S | 2,15 | 4,16 | 2,87 | 3,9 | 2,14 | 3,41 | 2,92 | 3,22 |
| N | 0,1 | 1,01 | 0,1 | 0,72 | 0,18 | 0,2 | отсут. | след. |
| O | - | - | 0,22 | 0,86 | 1,27 | 3,84 | 2,78 | 6,91 |
| C/H | 0,59 | 0,63 | 0,58 | 0,62 | 0,54 | 0,6 | 0,66 | 0,61 |

Методы анализа – элементный анализ, потенциометрическая йодатометрия, молекулярная масса; методы сжигания, ИК-, УФ-спектроскопия; масс-спектрометрия положительных и отрицательных ионов.

ротора: 1000, 1400 и 1800 об./мин. По оси абсцисс

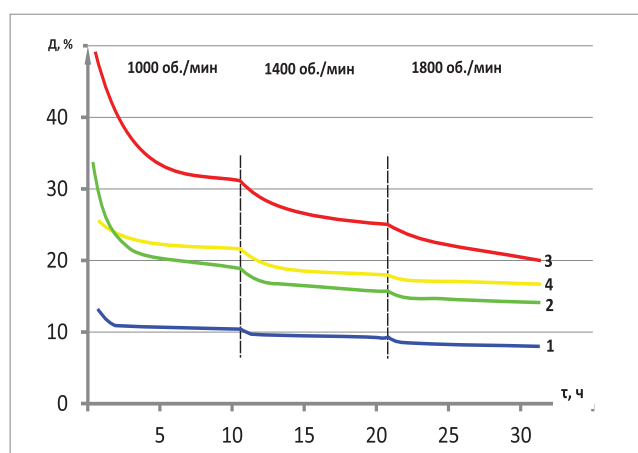


Рис. 1. Изменение доли остаточной нефти при центрифугировании во времени:

1 – нативная; 2 – модель остаточной; 3 – остаточная; 4 – отбензиненная

отложено время центрифугирования в час, по оси ординат – доля остаточной нефти в процентах. Изменения доли остаточной нефти от времени и скорости центрифугирования происходили ступенчато. При меньшей скорости вращения ротора центрифуги с поверхности уходят наименее прочно связанные компоненты нефти. При повышении скорости вращения и при увеличении радиуса ротора в движение вовлекаются более прочно связанные с поверхностью слои нефти.

Анализ экспериментальных данных показывает, что наибольшей степенью взаимодействия с твердой поверхностью обладает остаточная нефть, что объясняется высоким содержанием смол, асфальтенов, окисленных соединений, повышенной молекулярной массой, вязкостью. Степень взаимодействия разработанной модели нефти приближается к остаточной. Добываемая и отбензиненная нефти практически не отличаются по степени взаимодействия и имеют более

низкие адгезионные свойства на всех исследуемых поверхностях.

Как показали исследования, остаточные нефти изученных месторождений характеризуются повышенным содержанием асфальтенов, смол, а также металлопорфиринов, образующих с реакционноспособными соединениями нефтей устойчивые ассоциаты и надмолекулярные структуры. Наличие жесткоструктурных ассоциатов предопределяет повышенную вязкость, низкую фазовую проницаемость при гетерофазной фильтрации, высокую адгезию на поверхности поровых каналов и, как следствие, высокую остаточную нефтенасыщенность обводненных коллекторов.

Одним из малоизученных и интересных компонентов нефти считаются металлопорфирины (МП) – циклические тетрапирролы, в которых пиррольные кольца соединены друг с другом ненасыщенными метиленовыми мостиками между α -углеродными атомами, а β -атомы замещены различными радикалами. Основа структуры порфирина – порфин. Металлопорфирин образуется путем замещения атомов водорода в NH-группах катионами металлов, МП обладают значительной поверхностной активностью. Кроме этого, ванадий, входящий в их состав, является ядом для катализаторов в нефтепереработке.

Представляется перспективным найденный новый метод извлечения остаточной нефти, основанный на принципе взаимодействия комплексообразующих агентов с полярными нефтяными компонентами. Метод основан на химическом воздействии на МП нефти, что приводит к разрушению асфальтосмолистых структур. При воздействии химических реагентов на нефть на границе «нефть – вода» происходят обменные процессы между ассоциатами в нефти и химическими добавками. В связи с этим на практике становится возможным применение водных растворов химических реагентов, способных взаимодействовать с МП, переводя их из нефтяной фазы в водную.



Таблица 3

Компонентный состав нефтей после контакта с водными растворами реагента ХСИ-4601

| Масс. доля реагента в растворе, % | Парафино-нафтеносодержащие углеводороды | Ароматические углеводороды | | | Смоли I | Смоли II | Асфальтены |
|-----------------------------------|---|----------------------------|---------|---------|---------|----------|------------|
| | | Легкие | Средние | Тяжелые | | | |
| Арланская нефть | | | | | | | |
| 0 | 23,6 | 4,5 | 8,0 | 19,4 | 4,9 | 26,2 | 13,4 |
| 0,5 | 26,3 | 5,8 | 9,7 | 19,0 | 4,2 | 24,1 | 10,9 |
| 1,0 | 27,8 | 6,5 | 11,6 | 18,3 | 3,6 | 23,3 | 8,9 |
| 2,0 | 27,5 | 8,2 | 13,6 | 17,1 | 3,1 | 22,1 | 7,4 |
| Нурлатская нефть | | | | | | | |
| 0 | 14,7 | 5,8 | 6,9 | 27,1 | 5,3 | 29,3 | 10,9 |
| 0,5 | 27,1 | 8,9 | 9 | 24,3 | 4,4 | 20,3 | 6,0 |
| 1,0 | 30,6 | 10,6 | 9,8 | 23,5 | 3,2 | 17,2 | 5,1 |
| 2,0 | 33,4 | 11,2 | 10,2 | 22,8 | 2,9 | 14,6 | 4,9 |

Концепция, положенная в основу новой технологии, базируется на химическом воздействии на МП нефтей полифункциональными реагентами, что приводит к разрушению асфальтосмолистых структур. Что касается химического аспекта изучаемого вопроса, то в основу наших рассуждений легли положения химии координационных соединений, согласно которым МП способны вступать в реакцию экстраординации с соединениями, обладающими комплексообразующими свойствами, образуя при этом так называемые экстракомплексы. Поскольку атом ванадия в ванадилпорфиринах нефтей является координационным центром в молекулах асфальтенов, то комплексообразующие реагенты, находящиеся в водной фазе, избирательно реагируют с МП нефтей на границе раздела фаз и тем самым способствуют разрушению асфальтосмолистых структур. Это, в свою очередь, приводит к изменению физико-химических свойств нефтей.

С целью определения влияния комплексообразующего реагента ПФР на физико-химические свойства нефтей было изучено их взаимодействие с нефтями ряда месторождений.

Нефти Арланского и Нурлатского месторождений сильно отличаются по исходной вязкости, поэтому они

и были подвергнуты обработке ПФР. Результаты изучения компонентного состава нефтей после контакта с водными растворами ПФР представлены в **табл. 3**. Обработка нефтей водным раствором реагента приводит к изменению группового химического состава, а именно – к увеличению содержания парафино-нафтеносодержащих и легких ароматических углеводородов при одновременном снижении количества тяжелых компонентов.

С точки зрения коллоидной химии нефть представляет собой дисперсную систему. Проблема устойчивости НДС и ее регулирования имеет научное и практическое значение для повышения эффективности разработки месторождений, для формирования и применения нефтяных углеродных материалов. Образование экстракомплексов приводит к разрушению надмолекулярной структуры МП и, как следствие, к изменению устойчивости нефтяных дисперсных систем.

Для изучения влияния ПФР на устойчивость НДС были определены факторы кинетической устойчивости нефтей Арланского и Нурлатского месторождений до и после обработки растворами реагентов (**табл. 4**). Использован подход, основанный на изучении фактора агрегативной устойчивости НДС. Навеску нефти растворяли в

композиции с последующим определением оптической плотности в верхних и нижних слоях центрифуги при различных длинах волн. По размерам частиц дисперсной системы можно судить об устойчивости системы к расслоению. Меньшие размеры частиц обуславливают большую кинетическую устойчивость системы. Возрастание фактора устойчивости после обработки нефтей водными растворами ПФР свидетельствует о том, что в нефти увеличивается количество мелкодисперсных частиц асфальтенов. Повышение фактора устойчивости в случае добавки ПАВ (СНО-4Б) свидетельствует о том, что дисперсность нефтей увеличивается. Уменьшение же размеров частиц дисперсной системы, согласно положениям физико-химической механики НДС, вызывает снижение структурной вязкости системы, что хорошо согласуется с полученными данными.

В связи с тем, что методы определения фактора устойчивости основаны на определении относительной оценки размеров асфальтеновых частиц, а атом ванадия в ванадилпорфиринах служит координационным центром в молекулах асфальтенов, наши положения о связи комплексообразующей способности исследуемых реагентов с ванадилпорфиринами нефтей и их

Таблица 4

Влияние водных растворов полифункциональных реагентов на фактор устойчивости НДС

| Наименование продукта | Положение слоя | Оптическая плотность | Фактор устойчивости |
|--|----------------|----------------------|---------------------|
| Арланская нефть + вода | верхний | 0,78 | 0,6 |
| | нижний | 1,3 | |
| Арланская нефть + 2 % ПФР-1 | верхний | 1,21 | 1 |
| | нижний | 1,2 | |
| Арланская нефть + 0,1 % ПФР-2 | верхний | 1,3 | 0,81 |
| | нижний | 1,49 | |
| Арланская нефть + 0,1 % ПФР-2 + 0,2 % СНО-4Б | верхний | 1,19 | 0,99 |
| | нижний | 1,2 | |
| Нурлатская нефть + вода | верхний | 1,02 | 0,54 |
| | нижний | 1,03 | |
| Нурлатская нефть + 2 % ПФР-1 | верхний | 1 | 0,98 |
| | нижний | 1,02 | |
| Нурлатская нефть + 2 % ПФР-1 + 4 % СНО-4Б | верхний | 1,02 | 1 |
| | нижний | 1,02 | |
| Нурлатская нефть + 0,1 % ПФР-2 + 2 % СНО-4Б | верхний | 0,99 | 0,93 |
| | нижний | 1,06 | |

влиянием на физико-химические свойства нефтей вполне правомерны.

Рассмотрена зависимость эффективной вязкости образца нефти одного из месторождений от скорости сдвига. Как видно из представленных данных, вязкость нефти снижается после контакта с водными растворами ПФР до 4 раз (рис. 2).

Выполнен комплекс исследований взаимодействия ПФР с породой разного минералогического состава. При контакте водных растворов реагентов с пористой средой возможна их адсорбция на твердой поверхности коллектора. Это, с одной стороны, ведет к уменьшению содержания химреагента в водной фазе, а с дру-

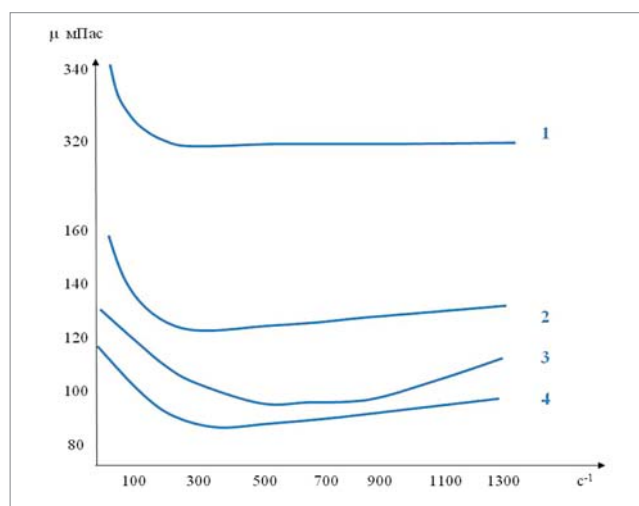


Рис. 2. Зависимость эффективной вязкости от скорости сдвига

гой стороны – к изменению смачиваемости, играющей основную роль в процессах капиллярного вытеснения нефти водой и химреагентами. Имеются результаты исследования капиллярной пропитки нефтенасыщенных образцов керна пластовой водой и водными растворами ПФР, а также распределения ПФР между водной и нефтяной фазами. Объектами исследований являлись нефтенасыщенные образцы керна Арланского и Таныпского месторождений. Эксперименты по капиллярному впитыванию показали способность ПФР в низкопроницаемых коллекторах Арланского месторождения улучшать вытеснение капиллярно удерживаемой нефти.

Применительно к условиям Арланского и Таныпского месторождений исследовалась адсорбция ПФР (табл. 5, 6). Адсорбция реагента изучалась в статических и динамических условиях. Адсорбция в статических условиях определялась путем измерения концентраций реагентов в водных растворах до и после контакта их с породой, а в динамических условиях – по изменению содержания реагентов в пробах воды, профильтрованной через нефтенасыщенные пористые среды. Концентрация реагентов в пробах воды определялась спектрофотометрическим методом.

В динамических условиях адсорбция ПФР в коллекторах Арланского месторождения составляет 2,6 мг/г, Таныпского – может достигать 14 мг/г.

В статических условиях величина адсорбции, определенная для разных пород, существенно не отличается и не превышает 5 мг/г.

С целью оценки поверхностной активности ПФР проведены измерения межфазного натяжения ПФР на границе с керосином, а также с арланской и югомаш-максимовской нефтями. Наблюдается уменьшение межфазного натяжения на границе с исследованными нефтями (табл. 7).

На основании изложенного можно отметить, что, с одной стороны, ПФР, реагируя с ванадилкомплексами

Таблица 5

Адсорбция в статических условиях

| Исходная массовая доля ПФР в растворе, % | Адсорбция, мг/г | |
|--|-------------------------------|-----------|
| | Месторождение | |
| | Арланское, Ново-Хазинская пл. | Таныпское |
| 0,05 | 2,5 | 1,0 |
| 0,1 | 1,1 | 3,1 |
| 0,2 | 1,3 | 2,2 |
| 0,5 | 1,8 | 1,0 |
| 1 | 1,8 | 0 |
| 2 | 4,8 | 4,8 |

Таблица 6
Адсорбция в динамических условиях

| Место-рождение | Проницаемость пористой среды, мкм ² | Пористость, % | Нефтевытесняющий агент | Объем фильтрации, п.о. | Адсорбция, мг/г |
|----------------|--|---------------|---|------------------------|-----------------|
| Арланское | 0,9 | 23,8 | Пластовая вода (1,1 г/см ³) | 5,4 | 2,6 |
| | | | 2 % р-р ПФР в пластовой воде | 4,5 | |
| Таныпское | 0,289 | 16 | Пластовая вода (1,1 г/см ³) | 12,3 | 3,33 |
| | | | 0,5 % р-р ПФР | 6 | 14,97 |
| | | | 5,0 % р-р ПФР | 6 | |

нефтей на границе раздела фаз, образуют новые хелатные комплексы в водной фазе за счет разрушения ванадилпорфириновых соединений в нефти и фазового перехода из нефти в воду; с другой стороны, адсорбция ПФР на породе, возможно, в виде новых хелатных комплексов ПФР – ванадий, приводит к изменению смачиваемости нефти на породе, что должно самым лучшим способом влиять на способность ПФР повышать эффективность вытеснения нефти из нефтяного коллектора.

Для определения вытесняющих свойств растворов ПФР были проведены серии сопоставительных опытов. В качестве вытесняющей жидкости использовалась модель пластовой воды плотностью 1100 кг/м³ Арланского месторождения. Коэффициент вытеснения нефти и остаточная нефтенасыщенность определялись объемным методом.

В табл. 8 представлены результаты вытеснения нефти из насыпных моделей пласта водными растворами ПФР малообъемными оторочками. Представлена динамика вытеснения нефти водой, 0,5%-ным и 5,0%-ным растворами ПФР из естественных песчаников (ТТНК). Использование водных растворов ПФР дает прирост коэффициента вытеснения в 9-17 % (табл. 9). На основании проведенных исследований по определению вытесняющей способности нефти растворами ПФР из насыпных и естественных песчаников месторождений терригенного карбона установлено, что остаточная нефтенасыщенность уменьшается до 17 %.

Таблица 7
Межфазное натяжение ПФР на границе с углеводородами

| Массовая доля реагента, % | Межфазное натяжение, мН/м | | |
|---------------------------|---------------------------|-----------------|---------------------|
| | Керосин | Арланская нефть | Югомаш-максимовская |
| 0 | 44 | 44,2 | 45,5 |
| 0,05 | 48,8 | 43,1 | 41,2 |
| 0,1 | 53,2 | 29,3 | 32,7 |
| 0,2 | 49,5 | 38,2 | 32,8 |
| 0,5 | 45,6 | 24,05 | 27,3 |
| 1 | 41,8 | 21,4 | 29,1 |

Таблица 8
Фильтрационные исследования с использованием насыпной модели пласта

| № | Некоторые характеристики моделей | | | Коэффициент вытеснения, % | Прирост коэффициента вытеснения, % |
|---|----------------------------------|---------------------------------|----------------------------|---------------------------|------------------------------------|
| | Пористость, % | Проницаемость, мкм ² | Вытесняющая жидкость, п.о. | | |
| 1 | 22,7 | 1,13 | вода | 64,5 | |
| | | | 0,1 % ПФР, 0,3 п.о. | 72,2 | 7,7 |
| 2 | 29,9 | 0,97 | вода | 62,2 | |
| | | | 0,1 % ПФР, 0,3 п.о. | 68,7 | 6,5 |
| 3 | 20,5 | 1,1 | вода | 63,1 | |
| | | | 0,1 % ПФР, 0,3 п.о. | 74 | 10,9 |
| 4 | 23,4 | 0,92 | вода | 67,8 | |
| | | | 0,1 % ПФР, 0,3 п.о. | 76 | 8,2 |
| 5 | 30,2 | 0,9 | вода | 59,9 | |
| | | | 0,5 % ПФР, 0,3 п.о. | 67,2 | 7,3 |
| 6 | 30,1 | 0,79 | вода | 53,3 | |
| | | | 0,5 % ПФР, 0,5 п.о. | 66,4 | 13,1 |
| | | | 2 % ПФР, 1,0 п.о. | 67,3 | 14 |
| 7 | 30,3 | 0,89 | вода | 60,1 | |
| | | | 0,5 % ПФР, 0,3 п.о. | 77,2 | 17,1 |

Модель пласта из насыпного кварцевого песка широкой фракции длиной 1,0 м и диаметром 0,035 м.

Таблица 9
Результаты фильтрационных экспериментов (керновый материал)

| Пористость, % | Проницаемость, мкм ² | Последовательность закачивания | Объем закачивания, п.о. | Коэффициент вытеснения, д.ед. | Прирост коэффициента вытеснения, % |
|---------------|---------------------------------|--------------------------------|-------------------------|-------------------------------|------------------------------------|
| 16 | 0,246 | вода | 12 | 0,62 | |
| | | 0,5 % ПФР | 24 | 0,64 | 2 |
| | | 5,0 % ПФР | 10 | 0,66 | 4 |
| | | вода | 12 | 0,66 | 4 |
| 24 | 0,53 | вода | 16 | 0,62 | |
| 23,3 | 0,527 | 0,5 % ПФР | 16 | 0,66 | 4 |
| | | вода | 10 | 0,66 | 4 |
| 11 | 0,035 | вода | 24 | 0,61 | |
| 10 | 0,028 | 0,5 % ПФР | 24 | 0,78 | 17 |
| | | вода | 12 | 0,78 | 17 |

Линейная модель пласта с использованием образцов кернов длиной 0,58 м и диаметром 0,028 м.

Таким образом, разработанные новые методические основы исследований состава и свойств остаточной нефти позволили создать инновационную технологию повышения эффективности разработки месторождений на основе применения реагентов нового поколения, обладающих свойствами координировать вокруг себя асфальтосмолистые структуры. В ходе экспериментальных работ установлено, что при фильтрации растворов ПФР выявляется следующий комплексный механизм воздействия:

- улучшение смачиваемости пористой среды;
- изменение компонентного состава нефти и снижение вязкости;
- снижение поверхностного натяжения на границе раздела фаз;
- повышение коэффициента вытеснения.

Инновационная технология МУН и ИДН основана на применении реагента ПФР ХСИ-4601 (производство ООО МПК «ХимСервисИнжиниринг») (рис. 3) и рекомендуется в качестве нового метода регулирования заводнения с целью повышения КИН.



Рис. 3. Сертификат соответствия и сертификат на применение химпродукта

Литература

1. Фахретдинов Р.Н., Якименко Г.Х. Новые аспекты в технологиях повышения нефтеотдачи пластов // Вестник ЦКР Роснедра. – 2012. – №4. – С. 32-36.

2. Фахретдинов Р.Н., Якименко Г.Х. Эффективность использования новых фундаментальных решений проблем при разработке нефтяных залежей с трудноизвлекаемыми запасами // Сборник научных трудов ОАО «ВНИИнефть им. А.П. Крылова». – 2012. – № 147. – С.49-61.

Интервью с автором



Доклад «Инновационная технология регулирования процесса извлечения трудноизвлекаемых запасов нефти и газа на основе применения полифункционального реагента ХСИ-4601», представленный в рамках научно-практического семинара «Химреагенты нового поколения в области повышения нефтеотдачи пласта» (г. Самара, 16 октября, 2014 г.), вызвал особый интерес у слушателей и, как следствие, – множество вопросов и самые разные высказывания. И это вполне закономерно: предложенную технологию, по мнению специалистов, можно назвать революционной. Необычный материал требует и особого подхода к его изложению, который нашел отражение в том, что авторам статьи была предоставлена уникальная возможность непосредственного общения с представителями российского нефтяного бизнеса, чье мнение для них

имеет особое значение. Предлагаем вашему вниманию интервью с автором **Р.Н. Фахретдиновым**, д.х.н., профессором, генеральным директором ООО МПК «ХимСервис-Инжиниринг». Интервью не совсем обычное – в данном случае мы отошли от общепринятых традиций и вопросы были сформулированы не журналистами, а специалистами, представителями российских нефтяных компаний.

После взаимодействия ПФР с нефтью, если мы правильно понимаем, происходит разложение тяжелых фракций нефти и переход ванадийсодержащих металлопорфиринов в водную фазу. Затем возможна адсорбция комплексов «ПФР – ванадий» на поверхности поровых каналов. Можно ли говорить о том, что в этом случае мы теряем ванадий, который могли бы добыть с нефтью, а вместо этого он адсорбируется на поверхности поровых каналов, оставаясь в продуктивных пластах?

Р.Н. Фахретдинов:

– Изучен процесс перераспределения ванадия в системе «нефть – вода» при обработке нефти водным раствором ПФР. ПФР взаимодействует только с реакционно-активными центрами ванадия, которые образуют стабильные хелатные комплексы в водной

фазе. Только при периодическом дозировании реагента ПФР достигается эффект от данного механизма воздействия. Что касается потери ванадия – не стоит говорить об этом при содержании ванадия в нефтях, недостаточном для его выделения в промышленных объемах. А в тех нефтях, где возможна промышленная добыча ванадия, применение ПФР не наносит количественного ущерба.

Снижение межфазного натяжения на контакте «нефть – водный раствор ПФР» не выглядит достаточным. Для получения эффекта от снижения МФН и извлечения защемленной нефти требуется снижение межфазного натяжения на порядок и более. Планируете ли вы расширять функционал предлагаемого реагента ПФР с целью большего снижения межфазного натяжения?

Р.Н. Фахретдинов:

– Механизм действия ПФР ступенчато снижает МФН за счет образования на границе раздела фаз хелатного комплекса «ванадий – ПФР», который, в свою очередь, ведет к снижению МФН и образованию мицеллярного раствора. Таким образом, вытеснение нефти происходит за счет снижения вязкости нефти, ступенчатого снижения МФН и увеличения охвата за счет мицеллообразования.

Хотелось бы уточнить размеры экстракомплексов, которые будут образовываться в результате реакции. Могут ли они блокировать поровые каналы?

Р.Н. Фахретдинов:

– Экстракомплексы стабилизируют нефтяную фазу за счет разрушения асфальтосмолистых структур,

что увеличивает проницаемость по нефти.

Каково влияние растворов ПФР на коэффициент охвата? Либо вы предлагаете следом качать вязкую оторочку?

Р.Н. Фахретдинов:

– Ответ по механизму дан ранее (вопрос 1). Технология направлена на увеличение коэффициента нефтевытеснения за счет изменения вязкости нефти и коэффициента охвата – за счет равномерного вытеснения нефти по разрезу.

Сама идея воздействия на пласт, и в частности на остаточную нефть, достаточно прогрессивна и имеет огромный потенциал. Но возникает вопрос по механизму действия данной технологии. Метод основан на химическом воздействии на МП нефти, что приводит к разрушению асфальтосмолистых структур. При воздействии химических реагентов на нефть на границе «нефть – вода» происходят обменные процессы между ассоциатами в нефти и химическими добавками.

Что происходит с тяжелыми компонентами – остаются на породе или переходят в водную фазу? Как потом меняется проницаемость?

Р.Н. Фахретдинов:

– ПФР, обладая высокими комплексообразующими и гидрофобизирующими свойствами, селективно взаимодействует с МП и металлами переходной валентности, образуя экстракомплексы. Образование экстракомплексов вызывает разрушение жесткоструктурных ассоциатов тяжелых компонентов, что в конечном итоге приводит к снижению вязкости нефти и ее подвижности в породе.

Поскольку атом ванадия в ванадилпорфиринах нефти является координационным центром в молекулах асфальтенов, комплек-

сообразующие реагенты, находящиеся в водной фазе, избирательно реагируют с МП нефтей на границе раздела фаз и тем самым способствуют разрушению асфальтосмолистых структур. Если происходит разрушение асфальтосмолистых структур, то как изменяются параметры флюида? Оценка должна производиться по параметрам «вязкость» и «плотность». Насколько целесообразно оценивать параметры флюида по оптической плотности?

Р.Н. Фахретдинов:

– Изучение комплексообразующей способности ПФР в реакции экстраординации с нефтяными ванадилпорфиринами позволило сравнить реакционную способность комплексообразователя, а также выполнить расчет констант устойчивости экстракомплексов. Образование экстракомплексов приводит к разрушению надмолекулярной структуры МП и, как следствие, к изменению устойчивости нефтяных дисперсных систем (НДС). Для изучения влияния ПФР на устойчивость НДС были определены факторы устойчивости нефтей до и после обработки растворами ПФР. Известно, что структурные единицы в нефтяных дисперсных системах могут иметь постоянные размеры и свойства только в дисперсной среде определенного состава и при неизменном воздействии внешних факторов. При изменении этих условий меняется степень дисперсности и, следовательно, свойства системы в целом (устойчивость, структурно-механические свойства и т.д.). В исследуемых системах внешним фактором, способным вызвать изменение степени дисперсности, является действие добавок, растворенных в воде, при условии, что остальные факторы остаются неизменными. Для исследования изменения размеров частиц нефтей до и после обработки их водными растворами добавок была определена оптическая плотность в верхних и нижних слоях центрифуга

при различных длинах волн. По размерам частиц дисперсной системы можно судить об устойчивости системы к расслоению. Меньшие размеры частиц обуславливают большую кинетическую устойчивость системы. Увеличение фактора устойчивости после обработки нефтей водными растворами ПФР свидетельствует о том, что в нефти увеличивается количество мелкодисперсных частиц асфальтенов. Уменьшение же размеров частиц дисперсной системы, согласно положениям физико-химической механики НДС, вызывает снижение структурной вязкости системы, что хорошо согласуется с полученными данными. Применение ПФР, способствующего уменьшению размеров асфальтеновых частиц, открывает принципиально новые возможности для технологической практики добычи нефти в процессе заводнения, особенно для высоковязких нефтей. Что касается изменения вязкости нефти, то данный параметр зафиксирован во всех опытах.

В тексте также говорится об изменении смачиваемости, играющей основную роль в процессах капиллярного вытеснения нефти водой и химреагентами. Так все-таки данный реагент меняет структуру нефти или смачиваемость? Либо это синергетический эффект?

Р.Н. Фахретдинов:

– Да, это синергетический эффект. Обработка нефтей водным раствором ПФР приводит к изменению группового химического состава. А выполненные эксперименты по капиллярному впитыванию показали, что водные растворы ПФР увеличивают также адгезионное натяжение, что улучшает смачиваемость нефтенасыщенных пород и ведет к дополнительному вытеснению нефти из пористой среды.

Есть также вопрос, касающийся проведения фильтрационного эксперимента. Не указаны вязкост-



ные характеристики нефти, которой были насыщены и насыпная, и натуральная модели, непонятен объем прокачанной жидкости (имеется в виду поровый объем прокачки: в табл. № 8 это $0,3 V_{\text{пор}}$, в табл. № 9 это $10, 24 V_{\text{пор}}$)*; при таких объемах закачки расход реагента должен быть очень большим. Какими были перепады давления при проведении экспериментов? При каких температурах проводились данные работы и каким образом фактор температуры влияет на данный процесс? Какова вязкость раствора ПФР?

Р.Н. Фахретдинов:

– Вязкость нефти – 26,5 МПа·с, температура – 40 °С. Опыт 1 (керновые исследования) – перепад давления стабилизировался до достижения 0,04 МПа, опыт 2, 3 – 0,040 МПа, опыт 4 – 0,2 МПа, опыт 5 – 0,175 МПа. При прокачке больших объемов раствора ПФР оптимальной является минимальная концентрация реагента и расход реагента будет незначительным. Эксперименты проведены с большими объемами закачки для оценки эффективности применяемого реагента при доотмыве остаточной нефти; результаты были использованы для математического моделирования процесса на конкретном пилотном участке с длительным периодом закачки водного раствора ПФР. Вязкость растворов ПФР – 1,0...1,2 МПа·с. Увеличение температуры процесса приводит к снижению МП в нефти.

Хотелось бы получить образцы химии для оценки нашим институтом «СамараНИПИнефть» и возможного последующего ОПИ. Сейчас где-то планируются ОПИ? На реагент есть вся документация?

Р.Н. Фахретдинов:

– Образцы реагента ПФР ХСИ-4601 могут быть направлены для проведения лабораторного тести-

* Фахретдинов Р.Н., Якименко Г.Х. Инновационная технология регулирования процесса извлечения трудноизвлекаемых запасов нефти и газа на основе применения полифункционального реагента ХСИ-4601 // Научно-технический журнал «Нефть. Газ. Новации». 2014. – № 10/2014. – С. 55-61

рования. Техническое задание на выполнение лабораторных исследований необходимо согласовать с нами. Да, на реагент имеется вся необходимая разрешительная документация для применения в нефтяной отрасли.

Объясните химизм изменения группового химического состава нефтей под действием водного раствора реагента ХСИ-4601. Как из смол и асфальтенов у вас образуются парафины?

Р.Н. Фахретдинов:

– Металлопорфириновые комплексы составляют заметную массу нефтяных смол и особенно асфальтенов. На границе раздела «нефть – вода» происходит взаимодействие между ванадилпорфиринами нефтей и комплексообразующим реагентом, содержащимся в водной фазе. В результате этого взаимодействия разрушаются структуры, образованные в нефти асфальтосмолистыми веществами, вызывая распределение внешней сольватной (углеводородной) оболочки металлопорфириновых комплексов в нефти.

Переход центрального атома комплекса ванадия из нефтяной фазы в водную с образованием нового комплекса с ПФР сопровождается разрушением и диспергированием оставшихся в нефтяной части порфириновых оснований и сольватной углеводородной оболочки в нефти, что и приводит к изменению структурно-группового состава нефти. Наши результаты подтверждены также в исследованиях ООО «Роснефть – Центр исследований и разработок».

В заключение остается лишь добавить, что, к сожалению, общее на страницах журнала имеет свои ограничения. Возможно, кто-то пожелает получить более подробные ответы и информацию из первых уст.

**Телефон контакта:
7 (495) 718 58 12.**

**Н.А. Веремко,
к.т.н., доцент кафедры
МФТП РМ Российского
государственного
университета нефти и газа
им. И.М. Губкина,
начальник управления
повышения нефтеотдачи
пластов ООО «ЛУКОЙЛ-
Инжиниринг»:**

– Информация, представленная в презентации полифункционального реагента ХСИ-4601, предназначенного для повышения нефтеотдачи, довольно интересна.

Авторами с применением новейших методик и современного оборудования получены положительные результаты при исследовании изменения состава и свойств остаточной нефти при взаимодействии с полифункциональным реагентом ХСИ-4601. Особое внимание уделено изучению содержания металлопорфиринов в остаточной нефти.

При взаимодействии остаточных нефтей, содержащих металлопорфирины, с водным раствором ПФР происходит изменение группового химического состава нефти – увеличение содержания парафино-нафтеновых и легких ароматических углеводородов при одновременном снижении тяжелых компонентов, в результате чего отмечается снижение вязкости нефти в 3-8 раз.

Полученные явления важны при извлечении высоковязких нефтей, например Р+С залежи Усинского месторождения (вязкость нефти > 500 сПз), которые отличаются повышенным (до 285 нмоль/г) содержанием ванадиловых комплексов порфиринов (VO-P).