Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Самарский государственный технический университет»

На правах рукописи

БАБИЦКАЯ КСЕНИЯ ИГОРЕВНА

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ДОБЫЧИ ВЫСОКОВЯЗКОЙ НЕФТИ И ОГРАНИЧЕНИЯ ВОДОПРИТОКА МИЦЕЛЛЯРНЫМИ РАСТВОРАМИ СЕЛЕКТИВНОГО ДЕЙСТВИЯ

Специальность 25.00.17 - Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ:
кандидат химических наук
В.В. Коновалов

Самара - 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 5
ГЛАВА 1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ПО МИЦЕЛЛЯРНЫМ РАСТВОРАМ, ИХ СОСТАВАМ, ТЕХНОЛОГИЯМ ПРИМЕНЕНИЯ В ПРОЦЕССАХ УВЕЛИЧЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ, ИНТЕНСИФИКАЦИИ ДОБЫЧИ НЕФТИ И ОГРАНИЧЕНИЯ ВОДОПРИТОКА В ДОБЫВАЮЩИХ СКВАЖИНАХ 10
1.1 Поверхностно-активные вещества и их классификация 10
1.2 Основные свойства растворов ПАВ 11
1.2.1 Мицеллообразование в растворах ПАВ 11
1.2.2 Межфазное натяжение и критическая концентрация мицеллообразования24
1.2.3 Процессы солюбилизации в мицеллярных растворах 27
1.2.4 Влияние растворов ПАВ на реологические свойства нефти 29
1.2.5 Снижение концентрации ПАВ в пористой среде 31
1.3 Применение поверхностно-активных веществ в нефтедобыче 35
Выводы к 1 главе 45
ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ 47
2.1 Объекты исследования 47
2.2 Методика измерений среднего диаметра мицелл в водных растворах ПАВ с помощью динамического рассеяния света 49
2.3 Методика определения величин межфазного натяжения 51
2.4 Методика определения динамической вязкости 54
2.5 Определение смачивающего действия ПАВ по поднятию воды в пористой среде 56
2.6 Методика определения изменения давления прокачки химических композиций через насыпной керн 57
2.6.1 Подготовка керна 58
2.6.2 Описание и принцип работы установки производства ФГБОУ ВО «СамГТУ» 58
2.6.3 Описание и принцип работы установки ПИК-ОФП-1-40-АР/РР (АО "Геологика", Россия) 61

2.6.4 Устройство и работа 62
Выводы ко 2 главе 65
ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ 67
3.1 Исследования физико-химических, структурно-механических и реологических свойств разработанного мицеллярного состава 68
3.2 Оценка влияния разработанного состава на структурно-механические и реологические свойства нефти 71
3.3 Определение смачивающего действия по поднятию жидкости в пористой среде 73
3.4 Оценка влияния растворов электролитов на реологические свойства разработанного мицеллярного раствора 74
3.5 Разработка методики прогноза изменения динамической вязкости МР при его контакте с минерализованной водой 79
3.6 Фильтрационные исследования эффективности разработанного мицеллярного раствора на насыпных моделях керна 84
Выводы к 3 главе 87
ГЛАВА 4 ПРОВЕДЕНИЕ ОПЫТНО-ПРОМЫСЛОВЫХ ИСПЫТАНИЙ РАЗРАБОТАННОГО СОСТАВА НА ТЕРРИГЕННЫХ КОЛЛЕКТОРАХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ САМАРСКОЙ ОБЛАСТИ И ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРЕДЛАГАЕМОЙ ТЕХНОЛОГИИ 88
4.1 Критерии отбора скважин под опытно-промысловые испытания и краткие характеристики выбранных объектов 88
4.2 Описание лабораторных исследований с целью оценки эффективности разработанного мицеллярного раствора под условия скважины-кандидата 90
4.3 Описание технологического процесса закачки мицеллярного раствора 94
4.4 Результаты опытно-промысловых испытаний разработанного мицеллярного раствора 97
4.5 Оценка технико-экономического эффекта от применения технологии 102
Вывод к главе 4 103
ЗАКЛЮЧЕНИЕ 104

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ 106
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ..... 107
ПРИЛОЖЕНИЕ А 122
ПРИЛОЖЕНИЕ Б..... 124

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

В последнее время в России наблюдается значительный рост доли трудноизвлекаемых запасов нефти (ТРИЗ), которая достигает 20% в общем балансе запасов. Эффективная разработка ТРИЗ требует совершенствования существующих и разработки новых технологических решений для интенсификации добычи нефти в осложненных геолого-физических условиях.

К настоящему моменту предложено множество технологий разработки месторождений высоковязких нефтей, из которых наиболее часто используются тепловые и физико-химические методы, а также их различные сочетания.

Основой для разработки физико-химических способов стимуляции скважин и пластов является применение целого комплекса химических соединений, таких как поверхностно-активные вещества (ПАВ), полимеры, органические и неорганические кислоты, углеводородные растворители, соли и др. В последнее время множество работ посвящено применению смесей ПАВ различных классов. Синергетические эффекты смесевых ПАВ позволяют существенным образом изменять физико-химические характеристики составов, обеспечивая им необходимые технологические свойства.

Одной из задач, имеющих важное прикладное значение, является повышение эффективности добычи высоковязкой нефти из терригенных пластов с подошвенными водами. Интенсификация добычи нефти в указанных условиях может быть обеспечена использованием комплексных технологий, направленных на снижение поступления пластовой воды к забою скважины, улучшение реологических характеристик пластовой нефти и фильтрационных характеристик пласта.

Степень разработанности темы

Значительный вклад в развитие методов химического воздействия на нефтяные пласты внесли следующие ученые: Алтунина Л.К., Бабалян Г.А., Башкирцева Н.Ю., Горбунов А.Т., Городнов В.П., Девликамов В.В., Дияров И.Н., Желтов Ю.В., Забродин Д.П., Зейгман Ю.В., Ибатуллин Р.Р., Ибрагимов

Н.Г., Кувшинов В.А., Ленченкова Л.Е., Лысенко В.Д., Мирзаджанзаде А.Х., Муслимов Р.Х., Петраков А. М., Петухов А.В., Позднышев Г.Н., Ребиндер П.А., Рогачев М.К., Рубинштейн Л.И., Русанов А.И., Смирнова Н.А., Собанова О.Б., Стрижнев В.А., Стрижнев К.В., Сургучев М.Л., Телин А.Г., Фукс Г.И., Хавкин А.Я., Швецов И.А., J.W. McBain, W.R. Foster, W.B. Gogarty, L.W. Holm, K. Holmberg, L.W. Lake, K.L. Mittel и многие другие.

Исходя из вышеизложенного, можно сделать вывод, что разработка химических составов и технологий их применения, позволяющих интенсифицировать добычу высоковязкой нефти из терригенных коллекторов, слабореагирующих на кислотные обработки, с одновременным ограничением водопритока к скважине, т.е. имеющих селективные свойства воздействия на продуктивный нефтяной пласт, является актуальной задачей.

Цель диссертационной работы - повышение эффективности разработки залежей высоковязких нефтей в терригенных коллекторах за счет использования мицеллярных растворов (МР) селективного действия.

Идея диссертационной работы – селективное поведение МР на основе водного раствора анионного, цвиттерионного и неионогенного ПАВ в нефтенасыщенных и водонасыщенных пропластках обеспечивает повышение эффективности разработки терригенных коллекторов нефтяных месторождений.

Задачи исследований

1. Выполнить обзор и анализ существующих технологий интенсификации добычи высоковязкой нефти и ограничения водопритока к скважине с использованием водных растворов ПАВ;
2. Провести экспериментальные исследования поверхностных и реологических свойств разрабатываемых МР;
3. Установить изменения в реологическом поведении МР при их контакте с минерализованными водами и высоковязкими нефтями;

4. Разработать методику прогноза изменения вязкости МР при их смешении с водами различной минерализации (на примере пластовых вод месторождений юга Самарской области);

5. Выполнить фильтрационные испытания разработанного состава на насыпных моделях керна с различной нефтенасыщенностью;

6. Разработать и обосновать технологию интенсификации добычи высоковязкой нефти и ограничения водопритока к скважине с применением МР селективного действия;

7. Провести промысловые испытания разработанного состава на терригенных коллекторах месторождений Самарской области и оценить эффективность предлагаемой технологии по результатам опытных испытаний.

Методы решения поставленных задач

При выполнении работы использованы стандартные теоретические, общепринятые и разработанные методы проведения экспериментальных исследований (исследования физико-химических свойств, поверхностных и реологических свойств МР в стандартных условиях; определение размеров мицелл; физическое моделирование процессов фильтрации МР на насыпной модели пористой среды и др.). Обработка результатов экспериментальных данных проводилась с использованием методов математической статистики.

Научная новизна работы

1. Выявлено, что предложенное сочетание анионного, цвиттерионного и неионогенного ПАВ в водном мицеллярном растворе обладает комплексным действием: изменяет смачиваемость терригенных пород, при смешении с нефтью снижает ее вязкость в 5 раз, уменьшает межфазное натяжение на границе с нефтью в 15 раз и повышает собственную вязкость в 2 раза при контакте с пластовой водой, чем ограничивает ее поступление в скважину.

2. Установлены закономерности изменения поверхностных и реологических свойств мицеллярного раствора от концентрации ПАВ и электролитов, а также при смешении мицеллярного раствора с минерализованными пластовыми водами и высоковязкими нефтями.

Защищаемые научные положения

1. Применение водного мицеллярного раствора на основе смесевых ПАВ (нонилфенол со степенью оксиэтилирования 10, кокоамидопропилбетаин и лаурилсульфат натрия) обеспечивает изменение смачиваемости терригенных пород, улучшает поверхностные и реологические свойства пластовых флюидов.

2. Использование разработанной технологии, основанной на закачке мицеллярного раствора в терригенные коллекторы, позволяет селективно изменять реологические свойства пластовых флюидов, что приводит к повышению эффективности добычи высоковязкой нефти и снижению обводненности скважинной продукции.

Практическая значимость

1. Разработан водный МР для одновременной интенсификации добычи высоковязкой нефти и ограничения водопритока к скважине, а также технология его применения.

2. Разработана методика расчёта изменения вязкости МР при его смешении с высокоминерализованными водами.

3. Проведены промысловые испытания разработанного состава на терригенных коллекторах месторождений Самарской области и оценена эффективность предлагаемой технологии.

4. Материалы диссертационной работы использованы в производственных процессах нефтедобычи при проектировании и выполнении обработок призабойной зоны скважины, в учебном процессе при проведении лекционных, лабораторных и практических занятий для студентов, обучающихся по направлению 21.03.01 «Нефтегазовое дело».

Апробация работы

Основные положения, результаты теоретических и экспериментальных исследований, выводы и рекомендации работы были представлены на 15 международных, всероссийских и региональных научно-практических конференциях и семинарах, в т.ч. на научно-практической конференции с Международным участием «Нефтегазовый комплекс: Проблемы и инновации»

(г. Самара, 2016 г.); Международной научно-практической конференции «Практические аспекты нефтепромысловой химии» (г. Уфа, 2016 г.); X Международном научно-техническом конгрессе студенческого отделения общества инженеров-нефтяников - Society of Petroleum Engineers (г. Москва, 2016 г.); Международном научном симпозиуме студентов, аспирантов и молодых учёных имени академика М.А. Усова (г. Томск, 2015 г.); Международном симпозиуме 18th European Symposium on Improved Oil Recovery (Дрезден, Германия, 2015 г.); X, XI, XII Международных конференциях «Ашировские чтения» (г. Туапсе, 2013 г., 2014 г., 2015 г.); Региональной научно-технической конференции молодых специалистов ОАО "Оренбургнефть" (г. Бузулук, 2015 г.); IV Международной конференции «NANOTECHNOILGAS-2014» (г. Москва, 2014 г.); Межрегиональном научно-практическом семинаре «Рассохинские чтения» (г. Ухта, 2014 г.); Всероссийской научно-технической конференции «Актуальные проблемы развития нефтегазового комплекса России» (г. Москва, 2014 г.); XXV, XXVI Региональных научно-технических конференциях молодых специалистов ОАО «Самаранефтегаз» (г. Отрадный, 2013 г., 2014 г.); Всероссийской конференции-конкурсе студентов выпускного курса (г. Санкт-Петербург, 2013 г).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 14 научных работ, в том числе 3 статьи в изданиях, входящих в перечень ВАК Министерства образования и науки России. Выдан патент на изобретение № 2610952.

Структура и объем диссертационной работы

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 124 страницах, включает 13 таблиц и 56 рисунков. Список литературы содержит 137 наименований.

ГЛАВА 1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ПО МИЦЕЛЛЯРНЫМ РАСТВОРАМ, ИХ СОСТАВАМ, ТЕХНОЛОГИЯМ ПРИМЕНЕНИЯ В ПРОЦЕССАХ УВЕЛИЧЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ, ИНТЕНСИФИКАЦИИ ДОБЫЧИ НЕФТИ И ОГРАНИЧЕНИЯ ВОДОПРИТОКА В ДОБЫВАЮЩИХ СКВАЖИНАХ

1.1 Поверхностно-активные вещества и их классификация

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) – это вещества, молекулы которых состоят из двух частей – гидрофильной (полярная группа) и гидрофобной (углеводородный радикал). ПАВ обладают способностью адсорбироваться на твердых поверхностях, на границах раздела фаз, снижать межфазное натяжение и агрегироваться (самоорганизовываться) [70].

Классификации ПАВ традиционно основаны на функциональности (например, эмульгаторы, диспергирующие агенты, флокулянты и т.д.) и изменении физических свойств (например, ионности и молекулярной массы). Общепринятая классификация ПАВ основана на типе заряда полярной группы, что позволяет разделить их на четыре основных класса: анионоактивные, катионактивные, неионогенные и цвиттер-ионные.

Анионактивные. К анионактивным ПАВ относят амфифильные соединения, к углеводородной цепи которых – непосредственно или через другие промежуточные группы – присоединена анионная группа. Общие объемы производства анионных ПАВ составляют около 60 % от мирового производства ПАВ. [70, 62, 34]. Наиболее важные представители анионных ПАВ: соли карбоновых кислот, алкилсульфаты, α-олефинсульфонаты, алкилсульфонаты, арилсульфонаты, нефтяные сульфонаты, алкилэфиросульфонаты, алкилсукцинаты и т.д.

Неионогенные. Класс ПАВ амфифильного строения, у которого часть молекул, имеющая сродство к растворителю, не диссоциирует на ионы и, следовательно, не имеет заряда. На долю неионогенных ПАВ приходится около 30% всего производства ПАВ в мире. Наиболее распространёнными среди

концевых полярных групп неионогенных ПАВ являются олигомерные цепи оксида этилена.

Катионактивные. Катионными называют ПАВ, молекулы которых диссоциируют в воде, образуя поверхностно-активный катион. Для катионных ПАВ не характерно высокое моющее действие, они в меньшей степени используются в нефтяной отрасли. Основные представители данного класса – алкиламмонивые и тетраалкиламмонивые галлоиды, пиридин, имидазолин и т.д.

Цвиттер-ионные. Этот класс ПАВ имеют признаки двух или нескольких классов. Молекулы цвитер-ионных ПАВ содержат две противоположно заряженные группы. Цвиттер-ионные ПАВ в процессах добычи нефти используются достаточно редко. Наиболее часто используемые – бетаины, аминокарбоксиловые кислоты и т.д.

1.2 Основные свойства растворов ПАВ

1.2.1 Мицеллообразование в растворах ПАВ

ПАВ в растворе часто представляют собой ассоциирующие коллоиды, которые склонны образовывать мицеллы – агрегаты коллоидных размеров. Термин «мицелла» был введен Мак-Беном в 1913 году [107] для объяснения изменений электропроводимости водного раствора мыла в зависимости от концентрации ПАВ.

В водном растворе ПАВ мицеллы формируются таким образом, что полярные группы молекул располагаются во внешней части мицеллы, ориентированных к растворителю (воде), а гидрофобные радикалы во внутреннюю часть мицеллы с образованием ядра мицеллы. В углеводородных растворителях мицеллы имеют обращенную структуру, то есть полярные группы образуют ядро мицеллы, а углеводородная цепь ориентирована в сторону внешней фазы (обратные мицеллы) [73].

Образование мицелл в растворах ПАВ происходит в узкой области концентраций, называемой критической концентрацией мицеллообразования

(ККМ), и сопровождается резким изменением многих физико-химических свойств, представленных на рисунке 1.

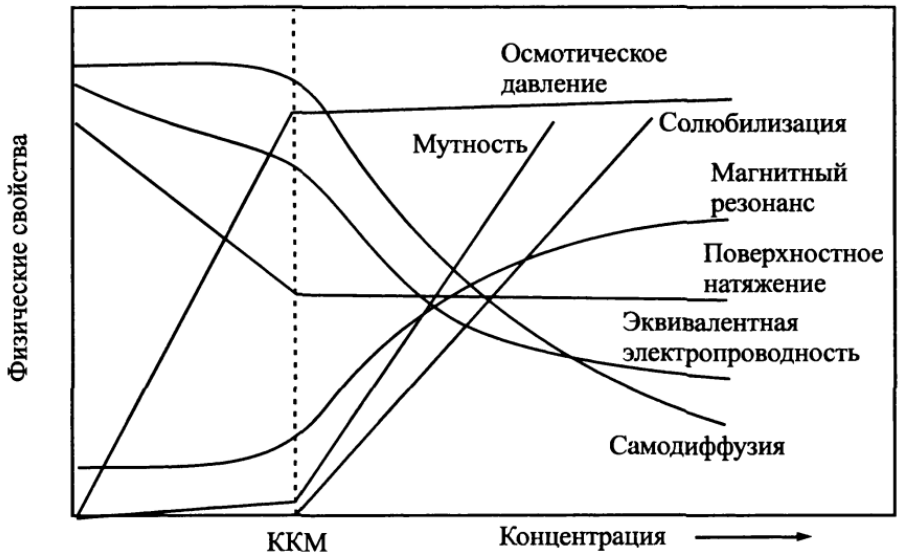
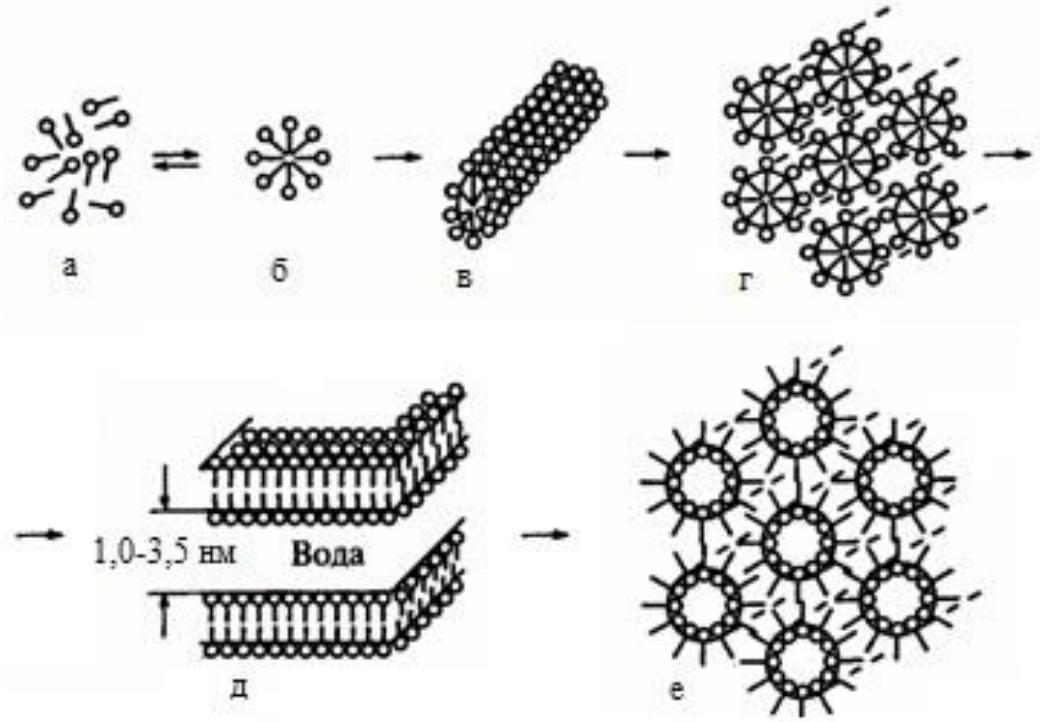


Рисунок 1 – Схематическое представление зависимостей некоторых физических свойств растворов мицеллообразующих ПАВ от их концентраций [70, 102]

Самоорганизация поверхностно-активных веществ в растворе приводит к возникновению различных структур. Как правило, мицеллы вблизи ККМ имеют сферическую форму. По мере повышения концентрации ПАВ происходит изменение формы агрегатов в мицеллярной структуре. Сферические мицеллы превращаются в анизометричные эллипсоидальные и цилиндрические с радиусом сферической мицеллы и длиной вытянутой алкильной цепочки ПАВ, а затем палочкообразные, ленточные и пластинчатые мицеллы с резко выраженной асимметрией [68, 73]. Такое нарастание анизометрии приводит к тому, что поверхность мицелл перестает быть однородно гидрофильной, что приводит к образованию пространственной структуры и ориентационных эффектов, связанных с аномалией вязкости, появляющейся при более высоких концентрациях ПАВ [51].

При концентрациях, когда более или менее случайная ориентация мицелл становится невозможной, происходит фазовый переход мицеллярного раствора в жидкий кристалл или подобную мезофазу.

Из жидкокристаллических фаз наиболее широко известными и изученными являются ламеллярная, гексагональная и вязко-изотропная фазы. В ламеллярной фазе молекулы ПАВ расположены в виде жидких, параллельных двойных слоев, разделенных слоями растворителя (воды). Гексагональная фаза состоит из стержневидных мицеллоподобных образований неопределенной длины, упакованных гексагонально и разделенных сплошной средой воды. В обращенной гексагональной фазе углеводородные цепочки занимают пространство между гексагонально упакованными неопределенной длины цилиндрами воды. Также подтверждено существование вязко-изотропных мезофаз, известных под названием кубических. Вязко-изотропные фазы оптически изотропные фазы с очень жесткой консистенцией – высокой вязкостью. Существование и образование разных форм мицелл в зависимости от концентрации ПАВ называют полиморфизмом мицелл (рисунок 2) [62].



а – отдельная молекула, б – прямая сферическая мицелла, в – прямая цилиндрическая мицелла, г – гексагональная упаковка прямых цилиндрических мицелл, д – пластинчатая (ламеллярная) мицелла, е – гексагональная упаковка обратных цилиндрических мицелл.

Рисунок 2 – Полиморфизм мицелл ПАВ [62]

Размеры и формы мицелл, образованных в растворе, зависят от множества факторов, среди которых принято выделять следующие:

- структуры гидрофильной и гидрофобной части молекул ПАВ. Например, увеличение длины гидрофобной части ПАВ приводит к увеличению размеров мицелл;

- влияние на рост мицелл оказывает температура, в общем случае понижение температуры способствует росту мицелл;

- присутствие в растворе противоионов. Природа противоиона существенным образом влияет на рост мицелл. Данная зависимость определяется гидрофильной группой ПАВ. Например, для бромида гексадецилтриметиламмония рост мицелл прекращается, если происходит замена противоиона на хлорид-ион. Для алкилсульфатов в случае противоиона – лития характерен незначительный рост мицелл, умеренный для натрия и ярко выраженный в случае калия или цезия. Для карбоксилатов наблюдается обратная зависимость мицеллярного роста от ионов щелочных металлов. Органические противоионы индуцируют сильнейший рост мицелл при низких концентрациях;

- увеличение концентрации ПАВ;

- присутствие в системе других растворенных веществ (углеводородов, спиртов, щелочей, электролитов и т.д.) также сильно влияет на размер мицелл. Введение неорганических солей способствует росту мицелл. Солюбилизированные молекулы оказывают различное влияние на размер мицелл в зависимости от природы ПАВ.

Рост размеров мицелл в растворах ПАВ характеризуется влиянием других факторов. Для неионных ПАВ полиоксиэтиленового ряда с увеличением концентрации рост мицелл выражается ярче для ПАВ с короткими полярными группами. Сильный рост мицелл заметен для неионных ПАВ, содержащих от 4 до 6 оксиэтилированных групп, а при содержании 8 и более оксиэтилированных звеньев рост мицелл незначителен. При повышении температуры рост мицелл рассматриваемых ПАВ проявляется сильнее.

Мицеллярные растворы с образованием крупных агрегатов приобретают сходство с растворами линейных полимеров. Но необходимо учесть зависимость так называемой «степени полимеризации» от некоторых условий (концентрации ПАВ, температуры и др.). Более того, при очень больших концентрациях рост мицелл может приводить к разветвленным структурам при определенных условиях. Различная гибкость мицелл (жесткие стержни, полугибкие или гибкие) зависит от длины мицеллы. Добавка электролита в раствор ионных ПАВ может значительным образом влиять на гибкость мицелл.

Также важно отметить, при образовании любых форм мицелл выполняется принцип самосборки: ориентация молекул ПАВ в мицелле соответствует правилу уравнивания полярностей Ребиндера [51]. Суть этого правила заключается в следующем: адсорбция ПАВ имеет два следствия: 1) уменьшение поверхностного натяжения раствора; 2) уменьшение разности полярностей граничащих фаз (например, воды и углеводорода). Образование той или иной фазы и ее существование связано с природой конкретного ПАВ.

Поведение ионных ПАВ в зависимости от их концентрации в растворе различно, но можно выделить три основные разновидности поведения:

1. При плавном изменении физико-химических свойств растворов при увеличении концентрации ПАВ можно сделать вывод, что существенных изменений не происходит: форма сферических мицелл остается прежней, а размер мицелл существенно не изменяется;

2. При резком изменении свойств системы с увеличением концентрации ПАВ происходят заметные изменения самоорганизующихся структур;

3. Может наблюдаться фазовое разделение системы при плохой растворимости ПАВ в воде.

Рассмотрим взаимодействие дисперсной фазы и жидкой среды без учета молекулярных сил сцепления между сферическими мицеллами, относящейся к первому типу поведения. Основоположником данного направления является А. Эйнштейн, он получил уравнение течения ньютоновских вязких жидкостей,

содержащих сферические монодисперсные частицы при малой концентрации, исключающей возможность проявления сил сцепления между ними:

$$\eta = \eta_0 \cdot (1 + 2{,}5\varphi) \quad (1)$$

где η – вязкость дисперсной системы, η_0 – вязкость растворителя, φ – объемная доля сферических мицелл в дисперсной среде.

Данное уравнение применимо для определения вязкости мицеллярных растворов ПАВ, если мицеллы имеют сферическую форму. Из данного уравнения следует, что вязкость системы не зависит от размера частиц, а только от их объемного содержания. Изменение свойств растворителя вблизи мицелл, электровязкостной эффект, зависящий от электрокинетического потенциала и ряд других факторов, объясняет данное явление [52, 67, 94].

Зависимость вязкости от объемной доли сферических мицелл в дисперсной среде представлена на рисунке 3. При малых значения φ (до 0.2), рост вязкости имеет линейный характер. Увеличение объемной доли приводит к отклонению экспериментальной зависимости, что объясняется дальнейшим взаимодействием между частицами.

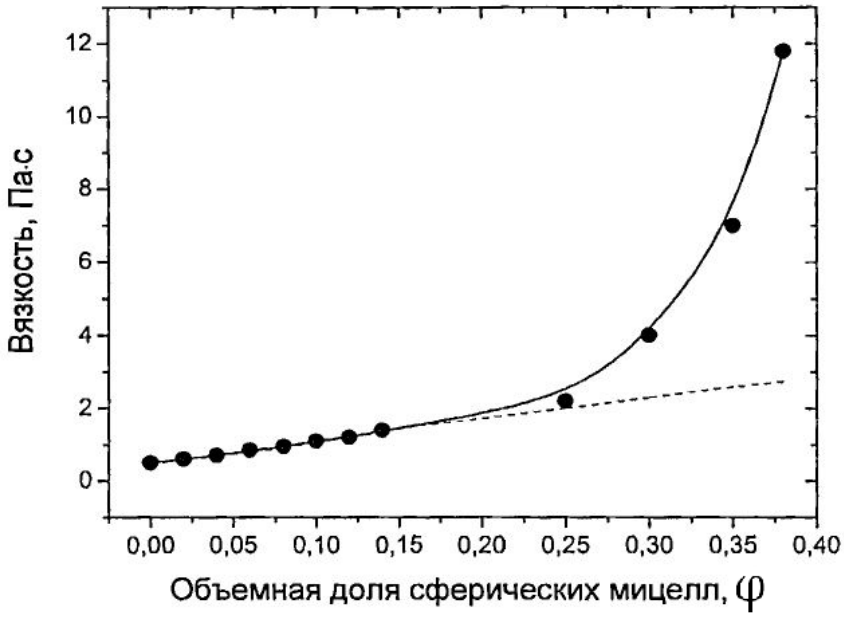


Рисунок 3 – Зависимость вязкости η от объемной доли сферических мицелл φ неионного ПАВ в неводном растворе. Штриховая линия – частицы не взаимодействуют, сплошная линия – с учетом взаимодействия мицелл [32]

В растворах ПАВ с длинными углеводородными цепями уже при низких концентрациях наблюдается резкое увеличение вязкости с увеличением концентрации. Зависимость вязкости от концентрации представлена на рисунке 4. Данная зависимость характерна второму типу поведения, т.е. происходят изменения самоорганизующихся структур: переход от коротких цилиндров к длинным червеобразным мицеллам (рисунок 5). Рост мицелл происходит преимущественно в длину, т.к. радиус цилиндрических мицелл совпадает с радиусом сферических. Длина стержнеобразных мицелл варьируется от 10 нм до многих сотен нанометров.

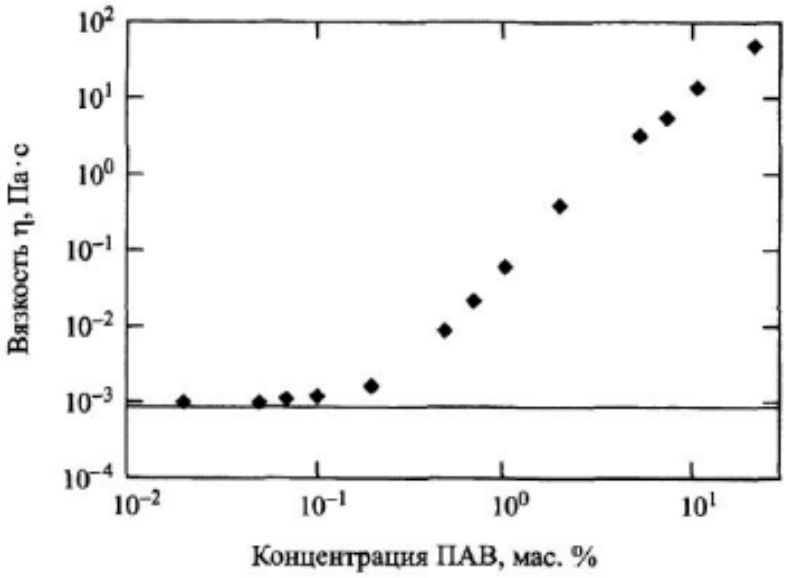


Рисунок 4 – Зависимость вязкости от концентрации ПАВ [70]

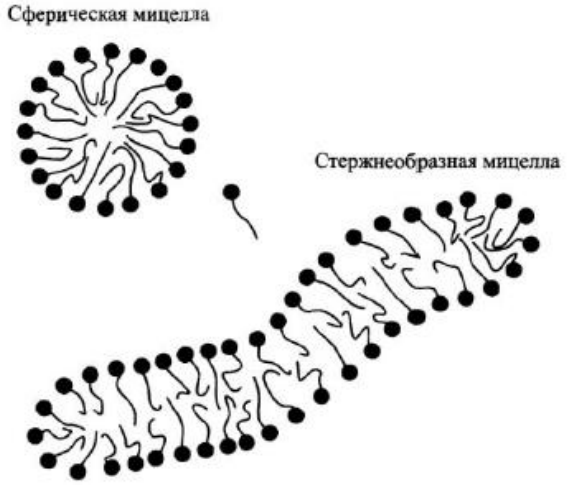


Рисунок 5 – Переход от сферических агрегатов к стержнеобразным или червеобразным [70]

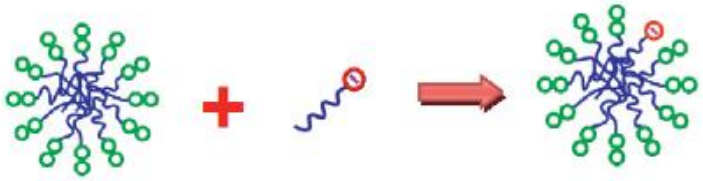
Более сложное поведение в самоорганизации наблюдается при использовании смесей ПАВ. Исследования мицеллярных растворов смесей ПАВ в последние годы ведутся весьма интенсивно, особенно в США, Японии, Германии. Изучены многие комбинации неионных, анионных и катионных ПАВ, а также смеси этих ПАВ с цвиттер-ионными. Интерес к смешенному мицеллообразованию связан еще и с тем, что при комбинировании различных ПАВ существенно легче изменять свойства системы в требуемом направлении, не прибегая к синтезу новых соединений. Основные результаты отражены в нескольких наиболее важных работах [70, 97, 115].

1. Особенности поведения растворов двух или более ПАВ по сравнению с растворами индивидуальных ПАВ связаны с энтропийными эффектами смешения и с эффектами неидеальности, обусловленными различиями во взаимодействиях однотипных и разнородных молекул. Первые модели мицеллярных растворов смесей ПАВ, предложенные Ланге и Шинодой, опирались на допущение о том, что смешанные мицеллы ведут себя как идеальный раствор [34, 125]. Однако для многих систем наблюдается значительные отклонения от идеального поведения, причем как отрицательные, так и синергетические эффекты. Эти эффекты проявляются в дополнительном понижении поверхностного натяжения и ККМ, увеличении вязкости, а также в некоторых особенностях тройных фазовых диаграмм [80]. Синергетические эффекты наблюдаются, например, для смесей ионного и неионного ПАВ [115, 116]. Наиболее сильно они выражены для смесей катионного и анионного, которые образуют ионные пары [92].

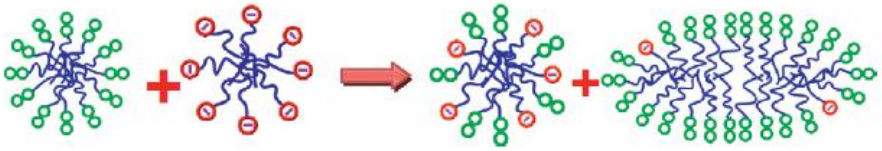
В последнее время повышенное внимание уделяется формам мицелл, отличным от классических (сферы, глобулы, сфероцилиндры). Большой интерес вызывает образование длинных червеобразных смешанных мицелл, которые формируют сетку зацеплений, в результате чего раствор становится вязкоэластичным, что делает их полезными для многих практических применений, например, повышения нефтеотдачи и интенсификации добычи нефти [135].

Так в работе Shaohua Lu и др. [105] рассмотрена смесь ПАВ: анионного и неионогенного. При низких концентрациях молекулы неионногеного ПАВ являются доминирующим компонентом в смешанных мицеллах, и электростатическое отталкивание между молекулами анионного ПАВ экранируются с помощью незаряженных молекул неионогенного (рисунок 5-а). При увеличении концентрации все больше молекул анионного ПАВ встраивается в смешанную мицеллу. При дальнейшем росте концентрации ПАВ насыщенные мицеллы переходят к более вытянутой форме смешанной мицеллы (рисунок 5-б).

а)



б)



а) Встраивание молекул анионного ПАВ в мицеллу, образованную неионогенным ПАВ;
б) Соединение мицелл неионогенного с мицеллами анионного ПАВ

Рисунок 5 – Мицеллообразование смесей анионного и неионогенного ПАВ

В работе S. Rozanska [118] выполнены реологические исследования смеси анионного и цвиттер-ионного ПАВ. Водные растворы смеси рассматриваемых ПАВ представляют собой вязкоупругие гелеобразные системы, стабильные в диапазоне от 10 до 35˚С. Растворы с максимальной вязкостью при нулевом сдвиге позволяют отнести их к вязкоупругим телам Максвелла, что указывает на образование объемных топологических зацеплений цилиндрических мицелл.

Смесь анионных и цвиттер-ионных ПАВ также рассмотрена в работах Куряшова Д.А., Башкирцевой Н.Ю. и Диярова И.Н. В качестве анионного ПАВ взят додецилбензолсульфонат натрия (ДБСН), цвиттер-ионного ПАВ – олеиламидопропилбетаин (ОАПБ). В растворах ДБСН и ОАПБ образуются

гигантские «цилиндрические» мицеллы, поведение таких длинных мицелл подобно полимерным цепям. С увеличением концентрации ПАВ рассматриваемые мицеллы образуют топологическую сетку зацепление, придавая раствору вязкоупругие свойства. Применение данных растворов являются перспективным направлением в области нефтедобычи в качестве «самоотклоняющих» кислотных составов [10, 32].

Для описания формы образуемых агрегатов часто пользуются безразмерной величиной, характеризующей отношение объема гидрофильной части ПАВ к длине гидрофобной части и площади концевой группы.

$$\alpha = V/(l \cdot \Omega) \quad (2)$$

где V – объем занимаемый углеводородным радикалом; l – длина развернутой углеводородной цепи; Ω – площадь поперечного сечения молекулы ПАВ.

В таблице 1 представлены основные формы агрегатов и значения их геометрических факторов упаковки [56].

Таблица 1 - Факторы упаковки и соответствующие им формы агрегатов

Геометрический фактор упаковки агрегата (p)	Форма агрегата
<1/3	Прямые сферические мицеллы
1/3-1/2	Цилиндрические мицеллы
1/2-1	Везикулы и искривленные бислои
1-2	Плоские бислои
2-3	Обратные цилиндрические мицеллы
>3	Обратные сферические мицеллы

В связи с тем, что растворы ПАВ широко применяются в технологиях добычи нефти, исследования изменения принципов самоорганизации ПАВ в присутствии электролитов вызывают особый интерес. Минерализация пластовых и закачиваемых вод, а также их компонентный состав оказывают огромное влияние на свойства и эффективность растворов ПАВ.

При добавлении соли к мицеллярному раствору ионного ПАВ площадь «головы» молекул ПАВ уменьшается: возрастает степень связывания противоионов, происходит экранирование электростатического отталкивания

между заряженными «головами», и они сближаются; в результате добавка соли способствует переходу сферических мицелл в стержнеобразные [56].

Одним из примеров может выступать образование мицелл в растворе додецилтриоксиэтиленсульфата натрия $CH_3(CH_2)_{11}(OCH_2CH_2)_3OSO_3Na$ в присутствии $CaCl_2$. Вязкость раствора при нулевом сдвиге η_0 измеряется как функция концентрации $CaCl_2$ с фиксированной концентрацией ПАВ 0,08 М, что показано на рисунке 6. С увеличением концентрации $CaCl_2$, вязкость сначала медленно растет, затем резко увеличивается при концентрации соли от 0,40 до 0,90 М, и, наконец, почти достигает плато: это поведение можно объяснить формированием червеобразных мицелл. Известно, что при фиксированной концентрации ПАВ, увеличение содержания соли приводит к росту мицелл. При низком содержании соли могут формироваться стержнеобразные мицеллы, но заметного увеличения вязкости растворов не наблюдается. Когда длина стержнеобразных мицелл возрастает еще больше, так что они становятся гибкими и могут свободно изгибаться, мицеллы становятся червеобразными, что приводит к быстрому увеличению вязкости. Однако при высоких концентрациях соли рост червеобразных мицелл замедляется, также они могут распадаться на несколько частей [78].

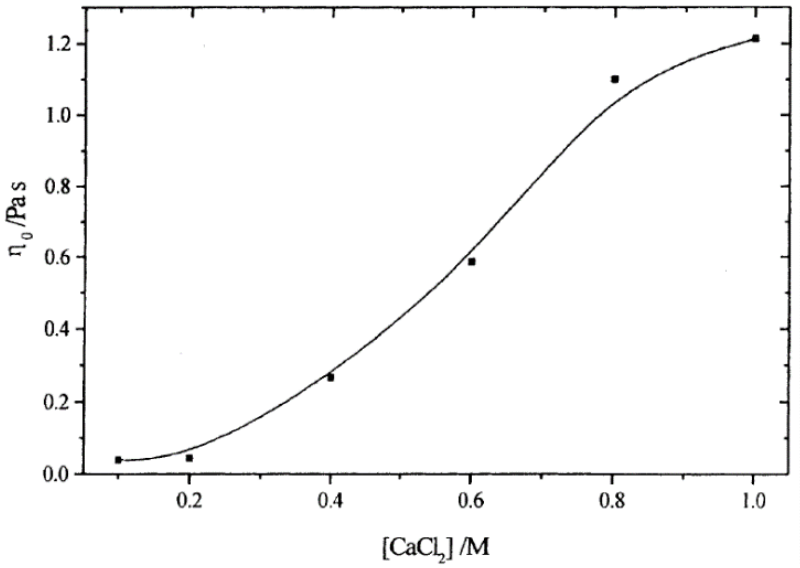


Рисунок 6 – Вязкость при нулевом сдвиге как функция концентрации $CaCl_2$

Для того чтобы убедиться в формировании червеобразных мицелл, для исследования структуры был применен метод получения поверхности излома

образца (FF-TEM). Микрограмма пробы с увеличением $2 \cdot 10^4$ (рис. 7 (а)) показала много гибких червеобразных структур. Некоторые мицеллы, переплетаясь друг с другом, формируют слабую структуру сети.

а) б)

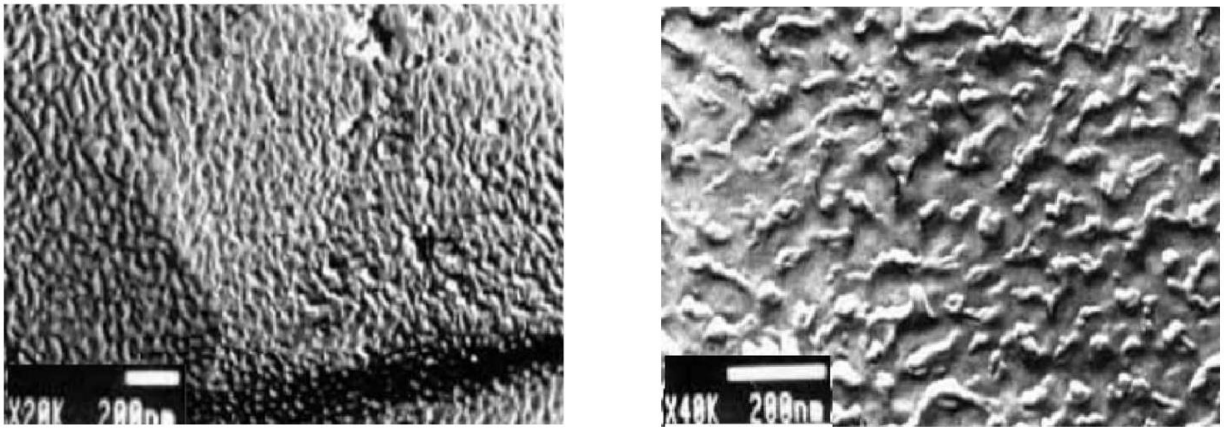


Рисунок 7 – FF-TEM микрограмма раствора 0.08 М ДТОЭСН/0.80 М$CaCl_2$ (ячейка 200 нм)

Рис. 7 (б) представляет собой изображение с увеличением $4 \cdot 10^4$, на котором можно отчетливо наблюдать гибкие червеобразные мицеллы и локальные сетевые структуры. Большая часть мицелл примерно 5 ÷ 15 нм в диаметре и 50 ÷ 200 нм в длину, а самая длинная из них составляет около 300 нм. Кроме того, существование некоторых сферических и стержнеобразных частиц указывает на то, что червеобразные мицеллы не были полностью сформированы в образце, в результате чего вязкость раствора ниже нулевой сдвиговой (примерно 1,2 Па·с). Разумное объяснение в том, что концентрация поверхностно-активного вещества в образце настолько низка, что интересующая структура не может быть сформирована полностью [109].

В качестве другого примера можно привести образование червеобразных структур олеата натрия (NaOA) в системах NaOA/Na_2CO_3 и NaOA/(NaCl+NaOH) с фиксированной концентрацией NaOH (0,1 М). Вследствие того, что олеат натрия – соль, образованная слабой кислотой и сильным основанием, происходит её гидролиз по аниону:

$$OA^- + H_2O \rightarrow HOA + OH^-$$

При увеличении концентрации NaCl вязкость при нулевом сдвиге увеличивается, что отражает рост мицелл. Однако прежде чем η_0 уменьшается, олеиновая кислота уже высаливается при концентрации NaCl от 0,50 М. Высаливание олеата в системах $NaOA/Na_2CO_3$ и NaOA/(NaCl+NaOH) различно, в соответствии с рисунком 8.

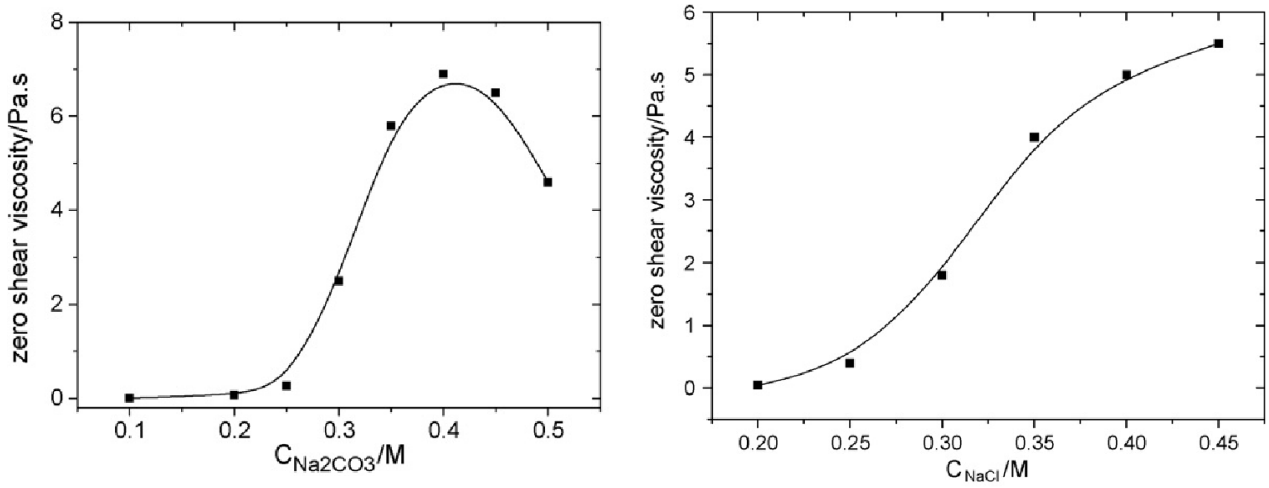


Рисунок 8 – Зависимость η_0 от концентрации Na_2CO_3 и NaCl

Ионы Cl^- гидратированы больше, чем ионы CO_3^{2-}, что делает высаливание олеиновой кислоты хлорид-ионами легче, чем карбонат-ионами. В отличие от системы NaOA/NaCl, которая показывает высаливающий эффект при концентрации NaCl от 0,25М, в системе (NaCl+NaOH)/NaOA присутствие NaOH в концентрации 0,10М позволяет NaCl достичь концентрации 0,45М до высаливания кислоты. Червеобразные мицеллы образуются в растворе NaOA/(NaCl+NaOH).

Кривая зависимости η_0 от скорости сдвига системы NaOA/(NaCl+NaOH) выше, чем кривая системы $NaOA/Na_2CO_3$. Это объясняется большим радиусом ионов CO_3^{2-}, чем Cl^- или OH^- ионов. Карбонат-анион может адсорбировать больше Na^+ ионов, чем ионы OH^- или Cl^-, следовательно, в меньшей степени способствует образованию мицелл.

Ионы Na^+ имеют большее влияние на рост червеобразных мицелл, чем ионы K^+. Это происходит потому, что радиус ионов Na^+ меньше, чем ионов K^+, что делает адсорбцию ионов Na^+ на мицеллярной поверхности более плотной,

чем в случае K^+ ионов и, таким образом, ионы Na^+ экранируют силу отталкивания более эффективно [81].

Таким образом, размер и форма образуемых мицелл оказывают важное влияние на свойства растворов ПАВ, а учет факторов, влияющих на самоорганизацию ПАВ, позволяет придавать необходимые технологические свойства растворам на их основе.

1.2.2 Межфазное натяжение и критическая концентрация мицеллообразования

Одним из важных свойств ПАВ, определяющих эффективность их использования в процессах повышения добычи нефти, является возможность снижения межфазного натяжения (МФН) на границе раздела фаз.

В ранних работах Фостера [87] показана зависимость полноты вытеснения нефти от величины капиллярного числа. Для успешного осуществления процесса вытеснения нефти межфазное натяжение на границе раздела фаз должно быть порядка 10^{-3} - 10^{-4} мН/м.

Существует несколько способов достижения сверхнизких значений МФН. Розен [115] предположил, что для получения низкого МФН влияет не только адсорбция молекул ПАВ на границе раздела углеводород/вода, но и образование третьей фазы. Чан и Шах [82] предположили, что концентрации ПАВ в водной и нефтяной фазах должны достичь ККМ, и коэффициент распределения должен быть близким единице. Шен предположил, что сверхнизкие значения МФН в системе щелочь/ПАВ или щелочь/ПАВ/полимер связаны с синергизмом между смесевыми ПАВ [124].

В первую очередь величина МФН на границе раздела углеводород/вода, зависит от равенства (или близких значений) коэффициентов поверхностного распределения и полярности фаз, но также зависит от средней молекулярной массы, строения и концентрация ПАВ, содержания и типа электролита, средней молекулярной массы углеводородной фазы и ее состава, температуры и возраста системы.

В работах Салагера предложена классификация основных переменных, влияющих на поведение фаз [70]:

а) факторы, связанные с компонентами системы: структура ПАВ, алкан-углеродное число нефти, минерализация, тип и концентрация содетергента (спирта) и т.д.

б) внешние переменные: температура и давление;

в) двухпозиционные переменные: концентрация ПАВ и отношение углеводород/масло.

Многочисленные исследования поведения ПАВ позволили установить взаимосвязь между структурой ПАВ и свойствами среды. Например, диапазон минерализации, в котором ПАВ проявляет наибольшую межфазную активность, зависит от молекулярной массы ПАВ – по мере увеличения молекулярной массы ПАВ, оптимальная минерализация для получения низкого МФН уменьшается. С увеличением длины гидрофобной части, степень солюбилизации увеличивается, и оптимальная минерализация уменьшается. Слабо гидрофобные функциональные группы, как правило, увеличивают область сверхнизкого МФН. Разветвление алкильного фрагмента ПАВ приводит к снижению МФН на границе углеводород/вода [136].

Концентрация электролитов и ПАВ, необходимые для достижения минимума МФН, могут существенно изменяться в зависимости от физико-химических свойств нефти [87], поэтому для подбора оптимальной композиции часто пользуют эквивалентное алкан-углеродное число ЭАУЧ (по аналогии с EACN – equivalent alkane carbon number). Основываясь на этой концепции, система «сырая нефть – ПАВ – минерализованная вода» должна иметь фазовое поведение аналогичное поведению системы чистый «индивидуальный алкан – ПАВ – минерализованная вода», для которого алкан-углеродные числа одинаковы с эквивалентными алкан-углеродными числами нефти [124].

С изменением концентрации соли в водной фазе, изменяется коэффициент распределения ПАВ между нефтью и водой, что влияет на достижение ультранизкого МФН. Содержание ПАВ в углеводородной фазе

возрастает с увеличением концентрации соли в водной фазе. При низких концентрациях соли большинство ПАВ остается в водной фазе, а при высоких концентрациях соли – предпочтительно растворяется в нефтяной фазе. Таким образом, оптимальная минерализация – минерализация воды, при которой ПАВ разделяется равномерно между водной и углеводородной фазой, то есть образуется «средняя» фаза по Винзору [122].

Изменение оптимальной минерализации также является следствием взаимодействия двухвалентных ионов с ионными ПАВ. В системе с раствором NaCl, электролит часто исключен из мицеллы. Однако, если в систему ввести раствор $CaCl_2$, происходит ассоциация анионного ПАВ с двухвалентными катионами. Следовательно, уменьшается концентрация ПАВ и в результате оптимальная минерализация уменьшается [123].

Для изменения фазовой активности в систему помимо ПАВ вводят различные содетергенты, например, спирты. Добавка со-растворителя снижает вероятность образования геля, жидких кристаллов, эмульсий, уменьшает время достижения равновесия на границе раздела фаз и вязкость. Введение спирта позволяет также контролировать тип мицеллярного раствора, оставляя его при необходимости углеводородным или водным [124], а также изменять упаковку ПАВ. Помимо влияний солей и со-растворителей, на межфазное натяжение влияют также добавление других веществ, например, щелочей и кислот.

Повышение температуры приводит к росту МФН, а оптимальная минерализация при этом повышается. Общее влияние давления на фазовое поведение является незначительным, однако, при увеличении давления увеличивается количество газа, растворенного в нефти. В таких случаях, влияние давления будет более существенным [124].

В ряде работ было показано, что поверхностный заряд на границе раздела фаз также влияет на величину МФН. Для нескольких систем было отмечено, что минимум МФН зависит от плотности заряда на границе раздела фаз. Кривые электрофоретической подвижности и МФН являются почти зеркальным отражением друг друга [122].

Другим способом увеличения поверхностной активности, понижения ККМ, изменении строения мицелл, типа самоорганизации является использования ПАВ различных классов. Специфические взаимодействия между молекулами различных типов ПАВ позволяют изменять свойства системы в требуемом направлении. Так, в работе [58] обнаружены синергетические эффекты при мицеллообразовании в водных растворах бинарных смесей неионогенного и катионных ПАВ и адсорбции на поверхности раствор-воздух. Установлено, что критическая концентрация мицелообразования смесей ПАВ ниже индивидуальных ПАВ, а также в определенном концентрационном интервале поверхностное натяжение смесей ниже поверхностного натяжения индивидуальных ПАВ.

В работе [7] рассмотрено влияние размеров смешанных мицелл, образованных смесью нефтяных сульфонатов и неионогенных ПАВ на межфазную активность и эффективность в вытеснении высоковязкой нефти. Различное соотношение двух типов ПАВ, число оксиэтилированных групп позволяют регулировать размеры мицелл, влиять на межфазное натяжение и коэффициент вытеснения остаточной нефти.

Таким образом, целенаправленное компаундирование ПАВ различных классов, в сочетании с неорганическими и органическими веществами, позволяет использовать аддитивные, синергетические и антагонистические эффекты при приготовлении нефтепромысловой химии широкого спектра действия с заданными технологическими свойствами [43]

1.2.3 Процессы солюбилизации в мицеллярных растворах

Механизму солюбилизации в растворах ПАВ посвящен целый ряд работ [52, 76, 108]. Важной особенностью водных растворов ПАВ в коллоидных дисперсиях является растворение значительного количества вещества, нерастворимого в дисперсионной среде, в ядрах мицелл. Такое распределение – коллоидное растворение принято называть солюбилизацией. Солюбилизация характеризуется равновесным распределением гидрофобного вещества между

двумя фазами: истинным водным раствором ПАВ в предельной концентрации (ККМ) и внутренними частями (ядрами) мицелл коллоидной фазы.

Для дисперсий, в которых концентрация ПАВ значительно выше ККМ (в области аномальной вязкости), солюбилизация вызывает прямо противоположный эффект: повышенная вязкость резко снижается в результате превращения анизометричных мицелл в сферические, при этом реологическое поведение становится типичным для ньютоновских жидкостей. Это связано с тем, что в присутствии углеводорода сферические мицеллы могут иметь диаметр больше двойной длины цепи молекулы ПАВ, так как ядро наполняется углеводородом.

Способность мицелл солюбилизировать нерастворимое вещество в дисперсионной среде зависит как от их формы, так и от других факторов. Например, удлинение и переход от эллипсоидной к цилиндрической форме прямых мицелл наблюдается при добавлении неполярных веществ. Химическая природа ПАВ определяет размещение нерастворимого вещества внутри мицеллы. Солюбилизирующая способность смешанных мицелл лучше, чем мицелл индивидуальных ПАВ, т.е. смесь ПАВ обладает синергизмом по отношению к солюбилизации. Одним из важных параметров солюбилизации является скорость процесса, которая возрастает при концентрации ПАВ в растворе [51, 73] и зависит от скорости растворения солюбилизата в дисперсионной среде, диффузии молекул солюбилизата к поверхности мицелл и проникновения молекул солюбилизата внутрь мицелл.

Количественной мерой солюбилизации является солюбилизационная емкость, которая рассчитывается как отношение числа молекул солюбилизата (воды) к солюбилизатору (ПАВ). Солюбилизация протекает самопроизвольно, сопровождается убылью свободной энергии системы и в равновесном состоянии образует термодинамически устойчивые коллоидные системы.

Механизм растворение солюбилизата в мицеллах водных растворов ПАВ может быть различным и зависит от природы растворенного вещества. Углеводороды, внедряясь в мицеллы, растворяются во внутреннем ядре и

располагаются хаотично между гидрофобными цепями молекул ПАВ. Коллоидная растворимость углеводородов при прочих равных условиях повышается: с уменьшением числа углеродов в алкильной группе при бензольном кольце, с увеличением количества циклов, а также разветвлением гидрофобных групп [93, 125]. При солюбилизации длинноцепочечных молекул полярных органических веществ, они располагаются между молекулами воды, ориентируясь параллельно им и обращаясь полярными группами в водную фазу, то есть образуются смешанные агрегаты. В случае присутствия в системе неионогенных ПАВ, содержащих оксиэтилированные фрагменты, молекулы солюбилизата не проникают внутрь мицеллы, а закрепляются на поверхности, располагаясь внутри беспорядочно изогнутых полиэтиленгликолевых цепей [125]. С повышением количества солюбилизата концентрация молекулярно-диспергированного ПАВ уменьшается, а мицеллярный вес растет. Равновесная удельная солюбилизация остаётся в достаточно широком интервале концентраций ПАВ и возрастает скачком при переход сферических мицелл в другие формы агрегации. Такое явление может сопровождается резким повышением вязкости [36]. Ненасыщенные и полярные соединения солюбилизируются лучше, чем соответствующие им насыщенные и неполярные вещества. Введение электролитов повышает коллоидную растворимость неполярных веществ и, как правило, понижает растворимость полярных органических веществ. Повышение температуры сокращает время достижения равновесной солюбилизации и способствует повышению коллоидной растворимости.

Механизм солюбилизации воды в углеводородных растворах ПАВ аналогичен механизму солюбилизации углеводородов в водных растворах ПАВ.

1.2.4 Влияние растворов ПАВ на реологические свойства нефти

Важнейшей характеристикой нефти является ее вязкость, которая значительно влияет на процесс фильтрации нефти через пористую среду. Дебит

скважин, полнота выработки запасов нефти, срок эксплуатации залежи и другие показатели разработки нефтяных месторождений в значительной степени зависят от величины вязкости. В связи с этим работы многих исследователей посвящены изучению различных методов по разрушению структуры и снижению вязкости нефти.

Нефть – сложная система, состоящая из различных компонентов с разными составом и свойствами. Увеличение концентрации в нефти парафинов, смол и асфальтенов приводит к структурообразованию, что является существенным фактором аномалии вязкости. Нефть обладает свойствами коллоидных растворов, где дисперсная фаза – твердые компоненты, а дисперсионная среда – жидкие углеводороды. Адсорбционный процесс может вызвать изменения коллоидных свойств нефти в процессе разработки.

Прочность структуры, образованной асфальтеновыми частицами, зависит от того, насколько развиты сольватные оболочки. Адсорбция на частицах асфальтенов крупных молекул может обеспечить высокую прочность сольватных оболочек и снизить силу взаимодействия между частицами асфальтенов. Высокой адсорбционной способностью на границах раздела фаз обладают поверхностно-активные вещества. Введение в нефть ПАВ обеспечивает снижение вязкости и предельного динамического напряжения сдвига. Реологические свойства нефти подавляются вследствие перехода нефтерастворимых компонентов ПАВ в нефть [16, 21, 26, 42].

В случае высокопарафинистой нефти ПАВ адсорбируется на центрах кристаллизации парафинов, предотвращая рост кристалликов и образование ими прочной структуры [48].

Исследованию влияния ПАВ на реологические свойства нефти посвящен целый ряд работ [5, 20, 22, 54].

Так, в работах [20, 54] исследовано влияние неионогенных ПАВ, таких как оксиэтилированные алкилфенолы – ОП-10 и ОП-4, сепарол и др., на реологические и фильтрационные свойства высокосмолистых нефтей. Переход ПАВ в пластовую нефть в реальных условиях пласта возможна за счет их

диффузии из закачиваемых в пласт водных растоворов. В работе показано, что ПАВ оказывают пептизирующее действие на основные структурообразующие высокомолекулярные компоненты нефти и улучшают ее реологические свойства. Сведения о диффузионных свойствах растворов ПАВ необходимы для оптимального подбора реагента, применяемого для подавления аномалий вязкости пластовых нефтей, в результате чего реологические свойства нефти приближаются к свойствам ньютоновской жидкости. Кроме того, введение в нефть ПАВ приводит к снижению способности пространственной структуры нефти к тиксотропному упрочнению. Исследование фильтрационных свойств нефтей в присутсвии ПАВ показали, что наиболее сильное влияние на коэффициент вытеснения оказывают ПАВ в том случае, когда они содержатся не только в водном растворе, но и в нефти.

Таким образом, ПАВ оказывают значительное влияние на реологические и поверхностные (межфазные) свойства нефтей, что позволяет использовать растворы ПАВ для улучшения фильтрационных характеристик нефтей в пористой среде.

1.2.5 Снижение концентрации ПАВ в пористой среде

Потери ПАВ в пласте могут быть связаны с осаждением ПАВ при взаимодействии с электролитами, переходом ПАВ в неподвижную нефть, их адсорбцией на породе, а также деструкцией (химической, биологической и механической). Адсорбция ПАВ – один из основных факторов, требующих учета при разработке эффективных технологий добычи нефти.

Адсорбция зависит от природы пластовой системы и состав закачиваемой рабочей композиции: химический состав породы-коллектора; средняя молекулярная масса ПАВ; pH пластовой воды и содержание двухвалентных ионов (кальций, магний); тип и химический состав ПАВ, состав пластовой нефти и т.д.

Распределение ПАВ между нефтью и водой, адсорбция на поверхности породы, десорбция в обе фазы и др. – процессы, проходящие параллельно в пласте при вытеснении нефти ПАВ [50, 70].

Поверхностно-активные вещества адсорбируются на твердых поверхностях за счет гидрофобного связывания, электростатического взаимодействия, кислотно-основного взаимодействия, поляризации π-электронов и дисперсионных сил.

Гидрофобное связывание происходит между гидрофобным хвостом ПАВ и гидрофобной твердой поверхностью (ПАВ адсорбируется хвостом с образованием однослойной структуры) или между гидрофобными хвостами ПАВ, адсорбированных на гидрофильной поверхности твердого тела и гидрофобных хвостов ПАВ из жидкой фазы (адсорбируется головой с образованием двухслойной структуры).

Электростатические взаимодействия происходят между ионными головными группами поверхностно-активного вещества и противоположно заряженной поверхности твердого тела (адсорбируется головой с образованием однослойной структуры).

Кислотно-основные взаимодействия происходят из-за образования водородных связей или реакций типа кислота Льюиса – основание Льюиса между твердой поверхностью и молекулами ПАВ (адсорбируется головой с образованием однослойной структуры).

Поляризация π-электронов происходит между головной группой ПАВ, которая имеет нуклеофильные ароматические ядра и положительно заряженной поверхностью твердого тела (адсорбируется головой с образованием однослойной структуры).

Дисперсионные силы возникают из-за взаимодействий Лондона – Ван-дер-Ваальса между молекулами ПАВ и твердой поверхностью (гидрофобный хвост лежит плоско на гидрофобной поверхности твердого тела, в то время как гидрофильные головы ориентируется к полярной жидкости) [79].

Одним из факторов, влияющих на величину адсорбции ПАВ, является электрические взаимодействие в области двойного электрического слоя на границе раздела фаз, поскольку наличие поверхностного заряда характерно практически для всех систем. В соответствии с моделью двойного электрического слоя, адсорбцию ионов ПАВ можно рассматривать как особый случай специфической адсорбции ионов. Адсорбция поверхностно-активного вещества на твердой поверхности, как правило, описывается изотермой адсорбции Ленгмюра и Фрейндлиха [88].

Объяснению различных механизмов процесса адсорбции уделяется большое внимание. Обычно принимается, что ΔG_{ads} представляет собой сумму нескольких вкладов

$$\Delta G_{ads} = \Delta G_{elec} + \Delta G_{spec} \quad (3)$$

где ΔG_{elec} – вклад, учитывающий электрические взаимодействия, а ΔG_{spec} – специфическую адсорбцию (включает вклады в свободную энергию, зависящие от неэлектрической природы системы) [44].

В случае использования растворов смесевых ПАВ необходимо учитывать прохождении конкурентной сорбции на породе, которая зависит от типов используемых ПАВ в растворе, а также свойств поверхности породы. Например, образование первого адсорбированного слоя ПАВ на поверхности зависит от электростатического притяжения породы, при заполнении первого слоя начинается формирование второго слоя, который приводит к изменению суммарного поверхностного заряда и изменению сорбционных характеристик ПАВ [88].

Адсорбция ПАВ на твердой поверхности зависит от её природы, строения ПАВ и характеристик жидкой фазы (pH, концентрации электролита, присутствии добавок и температуры).

Если на поверхность породы присутствуют заряженные участки, то наблюдается адсорбция ПАВ с противоположно заряженными головными группами за счет электростатического взаимодействия. Увеличение концентрации ПАВ повышает его адсорбцию в результате гидрофобной связи

между хвостами. Если твердая поверхность является гидрофобной, то молекулы ПАВ адсорбируются на твердой поверхности хвостом вниз, при этом твердая поверхность гидрофилизуется. Если твердая поверхность содержит полярные группы, ПАВ адсорбируется на поверхности твердого тела головой вниз в неполярных растворителях, что делает твердое вещество диспергируемым в неполярных растворителях [44].

Увеличение размера гидрофильной головной группы уменьшает количество адсорбированного ПАВ при насыщении поверхности. С другой стороны, увеличение длины гидрофобного хвоста может увеличить, уменьшить адсорбцию ПАВ, или не влиять на адсорбцию. Если молекулы ПАВ не плотно упакованы, увеличение длины цепи хвоста увеличивает адсорбцию на поверхности твердых тел. Если адсорбция ПАВ на поверхности твердого тела происходит из-за поляризации π-электронов, количество адсорбированного ПАВ уменьшается при насыщении поверхности. Если адсорбированные молекулы ПАВ плотно упакованы на твердой поверхности, увеличение длины алкильной части не влияет на сорбционные характеристики.

Изменение pH раствора также влияет на адсорбцию ионных ПАВ, поскольку от pH среды заряд на поверхности раздела фаз [44, 88].

Повышение температуры уменьшает адсорбцию ионных ПАВ на поверхности твердого тела за счет увеличения скорости диффузии адсорбата через внешний пограничный слой и влияния на равновесную адсорбционную емкость в зависимости от того, является процесс адсорбции экзотермическим или эндотермическим [88].

Присутствие электролитов увеличивает адсорбцию ионных ПАВ, если твердая поверхность и головные группы поверхностно-активных веществ имеет одинаковый заряд [44].

Таким образом, для изменения сорбционных характеристик ПАВ в пласте могут быть использованы различные технологические приемы: правильный подбор средней молекулярной массы, природы и типа ПАВ, а также их смесей; компонентного состава применяемого раствора, регулировка pH раствора,

введение в систему дополнительных компонентов с целью подавления центров адсорбции на породе и т.д.

1.3 Применение поверхностно-активных веществ в нефтедобыче

В настоящее время в общем балансе запасов нефти в России возрастает доля трудноизвлекаемых запасов. В разработку вводятся месторождения высоковязких нефтей и месторождения, имеющие низкие фильтрационно-емкостные свойства. В то же время на месторождениях, находящихся на последней стадии разработки или даже выведенных из эксплуатации, имеются огромные геологические запасы остаточной нефти. Вовлечение указанных запасов в разработку возможно с применением третичных методов увеличения нефтеотдачи пластов. [101]. Эти методы заключаются в последовательном нагнетании в пласт ряда жидкостей, предназначенных либо для увеличения охвата пласта воздействием [30, 110], либо для лучшего, чем это достигается водой, вытеснения нефти из зон пласта, охваченных заводнением [84]. Во многих случаях остаточная нефть защемлена в порах породы в виде ганглий в гидрофильных пластах и в пластах со смешанной смачиваемостью [28, 71]. Одним из способов приведения остаточной нефти в подвижное состояние является снижение капиллярных сил, удерживающих нефть в порах. Это может быть достигнуто при нагнетании в пласт растворов ПАВ. Водный раствор ПАВ обладает способностью снижать межфазное натяжение на границе раздела сред «нефть – вода», что приводит к деформации капли нефти и проталкиванию ее через сужение пор. Совокупность снижения межфазного натяжения и краевых углов смачивания приводит к уменьшению энергии связи между нефтью и поверхностью породы.

В случае, когда остаточная нефть сосредоточена в виде тонкой пленки с высокой прочностью на поверхности породы, водные растворы ПАВ способствуют разрыву пленки нефти за счет адсорбции на поверхности раздела нефти с водой. ПАВ в воде обеспечивают диспергирование нефти (уменьшение размеров капель) и вытеснение ее из пласта [111].

Именно поэтому поверхностно-активные вещества нашли широкое применение в области технологий повышения нефтеотдачи пластов, таких как ПАВ-заводнение; ПАВ-полимерное заводнение (SP); технология «щелочь-ПАВ-полимер» (ASP), мицеллярно-полимерное заводнение [35, 74, 99, 113, 133] и другие. Рассмотрим более подробно некоторые из этих методов.

ASP заводнение. Фундаментальные основы метода ASP базируются на щелочном, ПАВ и полимерном заводнении. В результате действия трех компонентов (щелочи, ПАВ и полимера) комплексно решается целый ряд вопросов: повышается капиллярное числа за счет достижения низких значений межфазного натяжения; увеличиваются коэффициент охвата и коэффициент вытеснения; дополнительно синтезируются ПАВ за счет нейтрализации органических кислот пластовой нефти; снижается адсорбция ПАВ на породе и изменяется ее смачиваемость [133].

Существуют недостатки данного метода: увеличение образования отложений в добывающих скважин; чувствительность метода к содержанию в закачиваемой воде двухвалентных катионов; реагенты для ASP требуют оптимальной минерализации и снижения солей жесткости в пластовой и закачиваемых водах; щелочи снижают эффективность действия полимера; возможна реакция щелочи с глинами, алюмосиликатами и т.д., что приводит к снижению проницаемости породы; более высокая коррозия наземного и подземного оборудования; образование стойких эмульсий, осложняющих процесс сбора и подготовки скважинной продукции.

Требования к поверхностно-активным веществам в процесс ASP: возможность достижения ультранизких значений межфазного натяжения на границе с нефтью и минерализованной водой; термостойкость; толерантность к минерализации и жесткости пластовых и закачиваемых вод; водо- и масло растворимость; низкая сорбция на породе.

ПАВ-заводнение. Технологии, традиционно называемые ПАВ-заводнением, предполагают процессы, в котором используются растворы неионогенных ПАВ типа оксиэтилированных алкилфенолов в концентрациях

0,05 – 1,00% масс. [99]. Единого мнения и обоснованной теории о механизме вытеснения нефти растворами ПАВ не существует. Это связано с противоречивыми результатами лабораторных исследований, неоднозначностью промысловых испытаний и отсутствием подобия при моделировании изучаемого процесса [71]. Также необходимо обратить внимание на действие неионогенных ПАВ на реологические свойства нефти. В связи с тем, что большинство нефтей обладают аномальной вязкостью из-за большого содержания асфальтенов, либо твердых парафинов, ПАВ адсорбируются на структурообразующих компонентах нефти, снижая взаимодействие между ними, что ведет к значительному снижению вязкости нефти [50].

Мицеллярно-полимерное заводнение. Одним из эффективных физико-химических методов воздействия на пласт является метод мицеллярно-полимерного заводнения (МПЗ) [63, 74]. Мицеллярные растворы (МР) позволяют достигнуть сверхнизкого межфазного натяжения на границе с нефтью и водой, тем самым обеспечиваются высокие значения коэффициента извлечения нефти,а оторочка полимерного раствора увеличивает охват пласта процессом вытеснения, тем самым обеспечивая рост коэффициента охвата.

«Классический» мицеллярный раствор состоит из углеводородов, воды и поверхностно-активного вещества (ПАВ). Однако мицеллярные растворы обычно состоят из большего числа компонентов. Это диктуется необходимостью придания МР таких важнейших свойств с точки зрения полноты вытеснения нефти, как ультранизкое межфазное натяжение на границе с нефтью, регулируемость вязкости, смешиваемость с нефтью и стабильность. Также следует отметить, что подбор композиции МР в условиях конкретного нефтяного пласта, требует тщательного подхода [63].

Лабораторные и промысловые испытания технологии мицеллярно-полимерного заводнения начинаются в начале 60-х годов. Первый промысловый эксперимент по вытеснению нефти оторочкой МР проведен в 1962 году на участке Dedrick, не подвергавшемся заводнению. По результатам

испытаний определено, что с опытного участка было вытеснено более 80% запасов нефти, что существенно выше, чем при обычном заводнении пласта водой [90].

Следующим этапом развития метода – эксперимент на участке Wilkin, МПЗ впервые испытывается как третичный способ добычи нефти. Объектом испытаний был выбран пласт, представленный двумя сообщающимися пропластками с различной проницаемостью (0,10 и 0,34 мкм^2), общей мощностью от 4,9 до 12,7 м и пористостью 20%. Мицеллярная оторочка объемом 3,5% от порового объема (п.о.), как и эксперименте на участке Dedrick, замещалась буферной оторочкой (водонефтяная эмульсия с постепенно меняющейся вязкостью) объемом 6,8% п.о. На опытном участке было извлечено 8-14% от остаточной нефти, невысокая эффективность технологии в указанных геолого-физических условиях, по мнению авторов, связана с высокой неоднородностью пласта, недостаточным контролем за подвижностью всей системы и малым объемом буферной жидкости.

С целью изучения проблемы контроля подвижности был проведен дополнительный эксперимент на участке Henry-W, остаточная нефтенасыщенность пласта до применения метода МПЗ составляла 40%. После закачки МР объемом 9% п.о. и буфера объемом 200% п.о., степень извлечения остаточной нефти составила 63%, что явилось доказательством высокой эффективности применения процесса для добычи нефти из обводненных пластов [63, 90, 91].

После получения положительных результатов компания Marathon перешла к испытанию на участке 119-R. Цель данного испытания – оценка эффективности процесса в условиях линейной системы расстановки скважин при продвижении оторочки МР на большие расстояния, так как промысловые эксперименты проводились только на 5-ти точечной системе заводнения с малым расстоянием между скважинами. Закачка МР, состоящего из смеси нефтяных сульфонатов (промышленного и приготовленного в промысловых условиях сульфированием нефти данного месторождения), началась в сентябре

1968 года во все нагнетательные скважины. После закачки оторочки МР (7% п.о.) и буферной жидкости в объеме 100% п.о. добыча нефти составила 39% от остаточной нефти после заводнения пласта [25, 63, 90].

В 1969 г. на участке Henry S проводятся испытания МР с высоким содержанием воды - 70% и 8% (масс.) ПАВ, в качестве углеводородного компонента МР использован вакуумный газойль. Оторочка МР объемом 5%п.о., проталкиваемая загущенной водой, вытеснила 64% нефти из пласта [90].

Дальнейшее развитие технологии МПЗ начинается в 1973 году (испытание МТ-1) и связано с изучением влияния вязкости буферной оторочки на эффективность метода. В пласт закачивают МР объемом 7% п.о., а буферную жидкость с меняющейся вязкостью закачивают в три этапа (20%, 43% и 30% от п.о.). Количество вытесненной нефти составило 47% от остаточной нефти после заводнения [63, 91].

Одним из наиболее масштабных экспериментов компании Marathon является эксперимент 219-R. В пласт было закачен МР – 10% п.о., буферная оторочка водного раствора полимера подавалась в 7 ступеней, концентрация полимера последовательно снижалась от 1156 мг/л до 50 мг/л. Общий объем буферной оторочки составил 105% п.о. По результатам эксперимента было извлечено более 25% остаточной нефти [25].

Эта серия промысловых экспериментов, проводимых компанией Marathon, завершается крупномасштабным испытанием М-1. Всего для проведения данного эксперимента потребовалось 114 нагнетательных и 132 добывающих скважин. Степень извлечения третичной нефти составила 31% при закачке оторочки МР объемом 10% п.о. и буферной оторочки 105% п.о. [25, 104].

Следующие опытно-промысловые испытания проводятся на месторождении Higgs (Техас, США), в пласт закачивают рабочие жидкости в следующей последовательности: предварительный буфер (водный раствор полимера), безводный МР, пресная вода, буфер (раствор полимера в пластовой

воде), пластовая вода. Предварительный буфер был направлен на достижение равномерного продвижения мицеллярной оторочки. МР представлял собой сульфонатный концентрат, состоящий из коммерческих нефтяных сульфонатов и стабилизирующих агентов, концентрат смешивался с сырой нефтью небольшим количеством воды на промысле. Авторы считают, что закачка мицеллярной оторочки двумя порциями, сначала безводный концентрат, а затем вода, имеет заметные преимущества пред закачкой МР в виде одной жидкости, смешанной с необходимым количеством воды. Объемы мицеллярной оторочки и следующего за ней буфера составили соответственно 2,0 и 44%. Степень извлечения остаточной нефти – 19,5% [98].

Интересны опытно-промысловые испытания, проведенные компанией Penzoil на месторождении Bradford, поскольку в качестве объекта исследования использованы не однородные пласты, а пласт со сложным геологическим строением. Внедрение технологии проводится в два этапа, первоначально на малой участке с последующим масштабированием на крупный промысловый объект. По результатам испытания удалось извлечь 57 и 50% от остаточной нефти с использованием оторочки МР 6,4 и 5,0 % от п.о. и буфером 140 и 125% [112].

Менее значимые результаты получены компанией Gary Energy Corporationна месторождении Bell Creek Unit “A”. Использование МР 3,5% п.о. и 100% п.о. буферной оторочки позволило извлечь 14% от остаточной нефти после заводнения водой [77, 104].

Внедрение технологии МПЗ на терригенных коллекторах в России начинается с 1983 года Государственным институтом по проектированию и исследовательским работам в нефтяной промышленности «Гипровостокнефть» на промысловом участке Сарбайско-Мочалеевского месторождения пласта А3, сложенного песчаниками, глинами и алевролитами. Нефть пласта относится к типу сернистых, парафинистых, смолистых и вязких. Проницаемость пласта А3 – 1,72 мкм^2, пористость – 25%.

Впервые технология внедрения предусматривала применение циклической закачки (нагнетание воды между закачкой химреагентов для проталкивания оторочек по пласту) нескольких оторочек. В качестве реагента использовался поверхностно-активный полимерсодержащий состав (ПАПС), содержащий нефтяной сульфонат – Карпатол (побочный продукт производства сульфонатной присадки к маслам), полиакриламид и оксиэтилированный алкилфенол ОП-10. К концу 1990 года было реализовано 8 циклов закачки реагента и добыто 140,5 тыс. тонн нефти, что соответствовало приросту КИН на 3,8% [18]. Все рассмотренные выше промысловые испытания были проведены на терригенных породах, использование метода МПЗ в карбонатных коллекторах требует дополнительных мероприятий по снижению адсорбции активных компонентов МР в пласте, но, несмотря на данное обстоятельство, учитывая достаточно высокую эффективность метода, проводится целая серия промысловых испытаний на карбонатах.

Первые промысловые опыты на карбонатных пластах были проведеныс 1979 года по технологии МПЗ на Теребиловском куполе Яблоневского месторождения (пласты К-I и К-II). Пласты К-I и К-II представлены карбонатным типом с проницаемостью 0,04 и 0,02 мкм^2, пористостью 24,1 и 23,5%. Закачка ПАПС также проводилась циклами. Падение обводненности и рост добычи нефти начинается с 1988 года. При заметном росте обводненности начинался новый цикл закачки. Таким образом, за весь период реализации воздействия ПАПС на 01.01.1990 год дополнительно добыто 42 тыс. тонн нефти, что отвечает приросту КИН на 19-23%.

В качестве ПАПС использовался состав, содержащий нефтяной сульфонат – ГНА (побочный продукт производства сульфонатной присадки к маслам), полиакриламид и оксиэтилированный алкилфенол ОП-10 [15].

В 1981 году на месторождении Bob Slaughter Block на двух участках начинается закачка мицеллярной оторочки, состоящей из смеси нефтяного сульфоната и алкиларилэфиросульфата. В качестве буферной оторочки использовался биополимер. Грамотная оптимизация состава МР и буферной

оторочки, а также технологии их применения позволила достигнуть впечатляющих результатов и добыть из заводненных пластов 77% от остаточной нефти, при низкой адсорбции ПАВ и полимера на породе.

В июле 1982 года начинаются испытания на втором участке месторождения. Несмотря на то, что эффективность вытеснения на данном участке была меньше (43%), результаты считались перспективными [106].

В практике разработки нефтяных месторождений принято различать методы повышения нефтеотдачи, т.е. увеличения извлекаемых запасов нефти, и методы сохранения или роста производительности скважин, без увеличения извлекаемых запасов нефти. В первом случае происходит воздействие на объем пласта в межскважинной зоне, а во втором – с локальным воздействием на призабойную зону пласта с целью интенсификации добычи нефти.

Методы интенсификации применяются как на добывающих скважинах для увеличения продуктивности, так и на нагнетательных для повышения приемистости. Увеличение продуктивности влияет, в основном, на добычу отдельной скважины, в то время как воздействие на нагнетательной скважине может привести к росту добычи нефти нескольких добывающих скважин.

Для обработок призабойной зоны пласта широко используются химические реагенты, как на основе ПАВ [4, 66], так и с применением ПАВ в качестве добавок.

Повышение эффективности обработки продуктивных пластов и расширение области применения возможно с помощью закачки в пласт химических реагентов, имеющих pH, противоположный обрабатываемой среде до закачивания этих химических реагентов. Тип ионогенных ПАВ определяется в зависимости от pH среды (со щелочной реакцией среды используют анионоактивные ПАВ, а растворы с кислой реакцией среды - катионоактивные ПАВ) [31].

Другим способом обработки призабойной зоны является совместная закачка ПАВ и соляной кислоты для изменения коллекторских свойств призабойной зоны, снижения межфазного натяжения на границе раздела

«закачиваемая смесь – нефть», и за счет этого увеличивается дебит скважины и снижается обводненность добываемой продукции [17].

Другой проблемой, решаемой с помощью ПАВ, является изменение смачиваемости поверхности пористой среды нефтяного коллектора. Большинство коллекторов нефтяных месторождений обладают преимущественной гидрофильностью. Вода, удерживаясь капиллярными силами, впитывается в пласт и оттесняет нефть вглубь пласта, что приводит к уменьшению притока нефти к скважине. В данной ситуации катионные ПАВ обеспечивают устойчивую гидрофобизацию поверхности нефтяного коллектора, что приводит к снижению водонасыщенности, увеличению фазовой проницаемости по нефти и снижению фазовой проницаемости по воде. За счет управления смачиваемостью пород в призабойной зоне пласта снижается содержание воды в добываемой продукции, что приводит к увеличению дебита нефти [39]

Кроме методов, явно воздействующих на величину притока в скважинах, применяют технологии, позволяющие изолировать обводнившиеся пропластки. Такое воздействие позволяет снизить приток воды в скважину, выровнять и оптимизировать профиль притока из продуктивного пласта.

Для решения проблемы обводнения скважин по высокопроницаемым интервалам пласта чаще всего предлагается использование сшитых систем или гелеобразующих составов на основе акриламида и полиакриламида [3, 61, 134].

Примером использования ПАВ в таких методах воздействия является технология на основе пенообразующего состава для ограничения водопритока, содержащего пенообразователь – неионогенное поверхностно-активное вещество (НПАВ), стабилизатор и воду [60].

Известен состав и способ изоляции притока пластовых вод в нефтяных скважинах, обеспечивающий образование в водопромытых порах и трещинах нефтяного пласта прочного гелеобразного осадка. Состав содержит олигоорганоэтокси(хлор)силоксан, углеводородный разбавитель и

водомаслорастворимый неионогогенный ПАВ или смесь водорастворимого и маслорастворимого НПАВ [72].

В рассматриваемых способах поверхностно-активное вещество добавляют либо для стабилизации раствора, либо для гидрофобизации порово-трещинного пространства пласта [65]. Таким образом, ПАВ не является основным действующим компонентом в технологиях ограничения водопритока.

Особый интерес представляют технологии по одновременной интенсификации добычи нефти и ограничения водопритока являются углеводородные композиции на основе смеси ПАВ, позволяющие существенно снизить проницаемость водонасыщенных прослоев и повысить проницаемость по нефти в 1,5-2 раза.

Так предложены композиции с внешней углеводородной фазой, которые обладают гидрофобизирующим действием, высокой растворяющей способностью по отношению к асфальтосмолопарафиновым отложениям. В водонасыщенных пропластках наблюдается изолирующий эффект за счет образования гелеобразующих эмульсионных систем [47, 49].

Известен состав для интенсификации добычи нефти, который комплексно решает две задачи: растворение асфальтосмолистых отложений, что приводит к увеличению притока нефти к скважине и закупориванию водных каналов в пласте образующейся в пласте водоуглеводородной эмульсией. Состав содержит следующие компоненты при их соотношении, масс. %: в качестве ПАВ – алкилбензолсульфонаты с молекулярной массой 450-550: 2,25-9,0, оксиалкилфенолы со степенью оксиэтилирования 10: 0,5-5,50, углеводородный растворитель: остальное. Состав готовят путем перемешивания входящих в него компонентов в емкости с мешалкой. Затем в ту же емкость подают расчетное количество легкой нефти и все перемешивают в течение 30-40 минут до получения однородной массы. Данный состав растворяет асфальтосмолистые отложения, что приводит к увеличению притока нефти к скважине и закупориванию водных каналов образующейся в пласте

водоуглеводородный эмульсией (Авторское свидетельство 1558087 МПК E21B43/22 от 10.05.88).

Успешное использование смесевых ПАВ показано в работе [32], при смешении катионного и анионного ПАВ наблюдаются синергические эффекты с образованием длинных цилиндрических смешанных мицелл. Такие мицеллы, подобно полимерным макромолекулам, образуют сетку топологических зацеплений, в результате чего раствор приобретает вязкоупругие свойства. В нефтедобывающей промышленности они применяются в технологиях интенсификации нефтеотдачи пластов.

Также следует отметить влияние растворов на основе смесей ПАВ на смачиваемость породы пласта. Волковым В.А. и Беликовой В.Г. разработан состав, позволяющий гидрофобизировать поверхность породы для подключения в разработку слабодренируемой или недренируемой нефтенасыщенной части пласта, а также создать сопротивление в высокопроницаемых промытых зонах призабойной зоны за счет высокой вязкости эмульсии и устойчивости в условиях высокой температуры пласта при введении в него полимера [13].

Исходя из вышеизложенного, можно сделать вывод, что разработка химических составов и технологий их применения, позволяющих интенсифицировать добычу высоковязкой нефти из терригенных коллекторов, слабореагирующих на кислотные обработки, с одновременным ограничением водопритока к скважине, т.е. имеющих селективные свойства воздействия на продуктивный нефтяной пласт, является актуальной задачей.

Выводы к 1 главе

Литературный обзор посвящен анализу основных свойств растворов ПАВ – процессам самоорганизации и условиям формирования мицеллярных структур, влиянию формы и размера мицелл на реологические и поверхностные свойства растворов ПАВ различных классов, рассмотрены вопросы солюбилизации мицеллярных систем, а также особенности адсорбции ПАВ в

пористой среде. Показано, что при использовании смесевых ПАВ возможно получение ряда синергетических эффектов в изменении поверхностных свойств, критической концентрации мицеллообразования, солюбилизирующей активности и реологических свойств растворов ПАВ. Установленные закономерности изменения свойств растворов ПАВ, в зависимости от их состава, позволяют обеспечить необходимые технологические характеристики реагентам на их основе.

Анализ теоретических и практических аспектов применения ПАВ в технологиях повышения нефтеотдачи пластов и интенсификации добычи нефти, показал, что ПАВ различных классов с успехом используются в качестве компонентов составов (композиций, реагентов) для химического воздействия на пласт, а на уникальных свойствах ПАВ базируется целый ряд технологий. Необходимо отметить, что в последнее время наблюдается устойчивая тенденция применения комплексных технологий воздействия на пласт с использованием ПАВ различных классов. В настоящее время самоорганизации смешанных ПАВ в растворах интенсивно исследуется экспериментально и теоретически. Интерес исследователей, в первую очередь, связан с более широкой областью применения растворов ПАВ, а также синергетическими эффектами, наблюдаемыми при смешении различных видов ПАВ.

Таким образом, проведенный литературный обзор позволили оценить перспективность использования растворов ПАВ, определить области применения и направления совершенствования применяемых составов, а также технологий на их основе.

ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объекты исследования

Для приготовления мицеллярного раствора использованы следующие реагенты: цвиттер-ионный ПАВ – кокамидопропилбетаин (КАПБ), анионный ПАВ – лаурилсульфат натрия; оксиэтилированный алкилфенол на основе тримеров пропилена со степенью оксиэтилирования 10 (Неонол АФ 9-10), остальное пресная вода.

КАПБ был предоставлен компанией ОАО «НИИПАВ». Товарная форма продукта представляет собой 45% водный раствор КАПБ по ТУ 2480-002-04706205-2004. Структурная формула КАПБ представлена на рисунке 9.

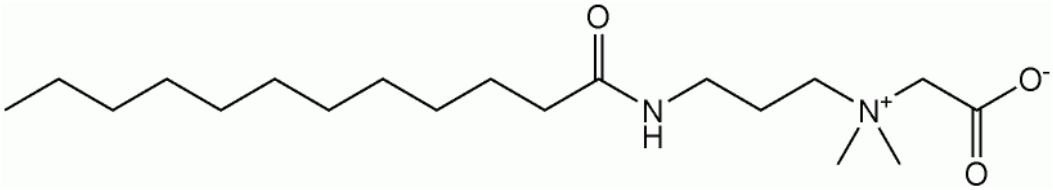


Рисунок 9 – Структурная формула кокамидопропилбетаина

В качестве анионного ПАВ нами был выбран лаурилсульфат натрия (чистота >95%), поставленный ООО «Катион» (г. Казань) по ТУ 6-01-7-89. Структурная формула лаурилсульфат натрия представлена на рисунке 10.

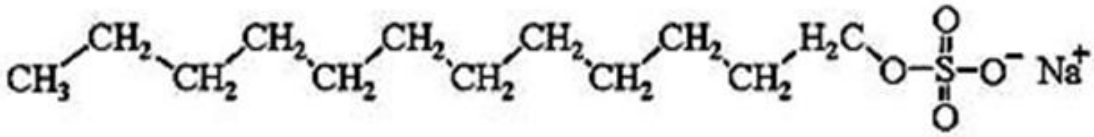


Рисунок 10 – Структурная формула лаурилсульфат натрия

Оксиэтилированный алкилфенол на основе тримеров пропилена со степенью оксиэтилирования 10 (Неонол АФ 9-10) – неионогенное ПАВ, предоставленный компанией ООО "ПластХимОйл" по ТУ 2483-077-05766801-98. Структурная формула Неонола АФ 9-10 представлена на рисунке 11.

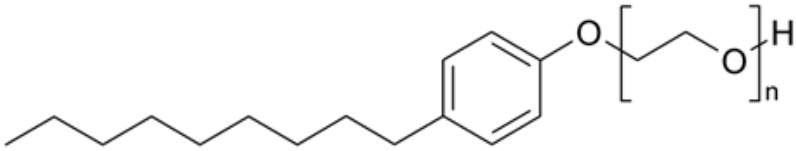


Рисунок 11 – Структурная формула оксиэтилированного алкилфенола на основе тримеров пропилена со степенью оксиэтилирования 10

Было приготовлено множество образцов мицеллярного раствора, эффективность которых оценивалась при взаимодействии с пластовыми флюидами пласта $Б_2$ Боровского месторождения.

Для проведения испытаний использовали нефть и пластовую воду Боровского месторождения. Нефть тяжелая с плотностью на поверхности – 920,0 кг/м^3, давление насыщения нефти газом при пластовой температуре (26°С) – 3,68 МПа, газосодержание – 13,60 м^3/т, динамическая вязкость пластовой нефти – 110 мПа·с. По товарной характеристике нефть высокосернистая (массовое содержание серы 3,38 %), высокосмолистая (16,05%), парафиновая (4,03 %). Пластовые воды $Б_2$ с минерализацией 238,50 г/л, плотностью 1158 кг/м^3, (в пластовых условиях 1154 кг/м^3), вязкостью 1,42 мПа·с. Содержание в воде ионов кальция составляет 9,36 г/л, магния 2,94 г/л, сульфатов 0,87 г/л.

Фильтрационные испытания разработанного состава проводились на насыпных моделях керна. В кернодержатель помещали размолотую и фракционированную породу пласта $Б_2$ Боровского месторождения.

Сложен пласт $Б_2$ Боровского месторождения терригенными породами: преимущественно песчаниками, алевролитами и глинами.

Песчаники от светло-серых до темно-серых, нефтенасыщенные разности имеют окраску от желтовато-серой до темно-бурой. Песчаники мелкозернистые, алевритистые, иногда переходящие в алевролит. По данным микроскопических исследований в составе песчаников преобладает кварц, частицы полевого шпата встречаются редко, еще менее значительно содержание зерен турмалина, титанита, пирита. Зерна кварца имеют неправильную форму. В контактах зерен наблюдается бурое органическое вещество. Цементом является кристаллический кальцит.

Данные гранулометрического анализа пород продуктивной части пласта $Б_2$ показывают, что преобладающей фракцией является мелкозернистая (размер зерен от 0,25 мм до 0,10 мм), на крупно и среднезернистые разности приходится

менее 10 %. Карбонатность песчаников составляет от долей процента до 26-27 %.

Алевролиты играют подчиненную роль в разрезе эффективной части пласта.

Алевролиты от светло-серых до темно-бурых, кварцевые, слюдистые, глинистые, иногда песчанистые. В шлифе порода состоит из неправильно-угловатых или полуокатанных зерен кварца размером от 0,02 мм до 0,17 мм, сцементированных глинисто-органическим веществом. Присутствуют зернышки полевого шпата, турмалина, циркона и единичные листочки слюд длиной до 0,03 мм.

2.2 Методика измерений среднего диаметра мицелл в водных растворах ПАВ с помощью динамического рассеяния света

Метод основан на регистрации рассеянного света от частиц (дифракционная картинка), а угол рассеяния света пропорционален размеру частиц. Рассеянное частицами излучение регистрируется под разными углами с помощью высокочувствительного многоэлементного кремниевого детектора. При наличии в кювете частиц наблюдается рассеяние света (дифракция). Индикатриса рассеяния (угловая зависимость интенсивности рассеянного излучения) определяется размером частиц и длиной волны лазера (последняя постоянна).

Для измерения среднего диаметра мицелл по международному стандарту ISO 22412 и ГОСТ 8.774-2011 в данной работе использовался лазерный анализатор MicrotracNanotracUltra.

Принцип действия лазерного анализатора размеров частиц NanotracUltra основан на методе динамического рассеяния оптического излучения, представленный на рисунке 12.

В качестве источника когерентного монохроматического излучения используется лазерный светодиод с длиной волны 780 нм.

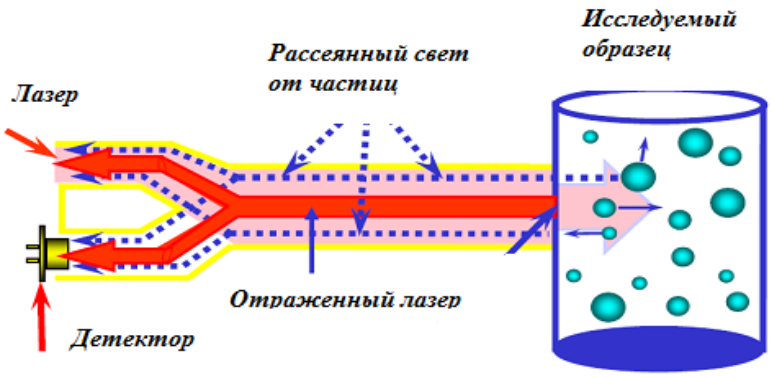


Рисунок 12 – Принцип действия лазерного анализатора

Фотоприемник (кремниевый фотодиод) регистрирует опорный сигнал от источника излучения и рассеянное диспергированными в кювете с дисперсионной жидкостью частицами, находящимися в Броуновском движении, излучение. При рассеянии на частицах благодаря их движению происходит изменение частоты излучения в соответствии с эффектом Доплера. Далее реализуется расчет автокорреляционной функции опорного и рассеянного сигнала. Более мелкие частицы имеют высокую скорость и, следовательно, большее изменение частоты излучения. Обратное преобразование Фурье позволяет рассчитать значения интенсивностей рассеянного излучения, пропорциональных различным размерам частиц. Конструктивно анализатор состоит из одного блока, в котором размещается оптико-аналитическая система и измерительная кювета, предусмотрено наличие выносного пробоотборного зонда.

Лазерный анализатор размеров частиц MicrotracNanotracUltra 253, комбинированный вариант со встроенной кюветой и выносным зондом представлен на рисунке 13. Технические характеристики данного прибора представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Технические характеристики прибора Microtrac NanotracUltra

Технические характеристики прибора	Диапазон значений
Диапазон измерений, нм	0.8 - 6 500
Угол измерения, градус	180
Допускаемая относительная погрешность измерения среднего диаметра частиц, %	± 20
Температура, °С	от +10 до +82

Рисунок 13 – Лазерный анализатор MicrotracNanotracUltra.

2.3 Методика определения величин межфазного натяжения

Определение величины межфазного натяжения на границе разнздела «нефть –поверхностно-активный состав» производен с использованием тензиометра вращающейся капли SVT 15N производства DataPhysics.

Для замера величины межфазного натяжения сначала необходимо заполнить капилляр (рис. 14) жидкостью с более высокой плотностью (внешняя фаза).

Заполнение капилляра внешней фазой необходимо проводить в вертикальном положении снизу-вверх для обеспечения выхода воздуха через открытую сторону, 10 мл шприцем и иглой длиной 80мм.

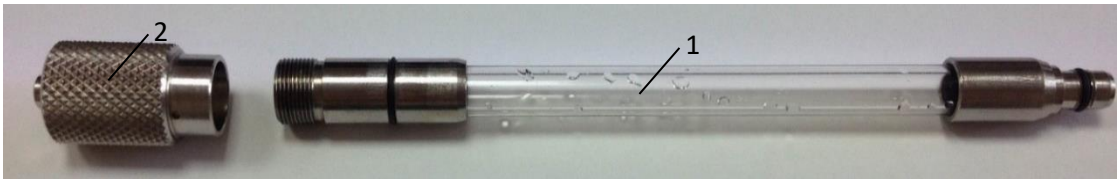


Рисунок 14 – Измерительный капилляр: 1 – Септа, 2 – держатель

Заполнение капилляра необходимо до того момента, пока жидкость с высокой плотностью образует сферу, как изображено на рис. 15. Далее закрываем открытый конец капилляра при помощи держателя септы, избыток

жидкости выльется через специальное сливное отверстие в держателе септы (рис. 16). Затем вставляем капилляр в измерительную ячейку, закрываем зажим двигателя и устанавливаем пластиковую защитную крышку на правую сторону измерительной ячейки.

Рисунок 15 – Образование сферы

Рисунок 16 – Отверстия для выхода излишек жидкости

Ввод капли жидкости с меньшей плотностью (внутренняя фаза) в заполненный капилляр осуществляется при помощи шприца на 1 мл и длинной иглой. Введенная капля не должна соприкасаться со стенками капилляра. Для предотвращения этого рекомендуется вращать капилляр со скоростью примерно 400 об/мин во время ввода.

Для получения результатов испытаний необходимо в диалоговом окне, выводимого на экран монитора компьютера, подсоединенного к данному тензиометру, заполнить редактируемые поля Setup (рис.17), а именно, плотность жидкости с большей плотностью (Phase 1 density), плотность жидкости с меньшей плотностью (Phase 2 density), значение индекса рефракции жидкости с большей плотностью (Phase 1 refractive index). Актуальная скорость вращения (Speed) и актуальная температура (T) заполняются автоматически.

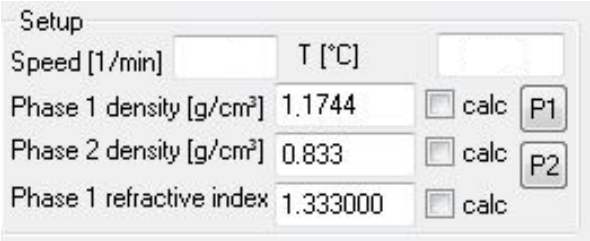


Рисунок 17 – Редактируемые поля окна Setup

Далее проводится калибровка абсолютного размера изображения капли.

В окне DropType необходимо выбрать тип капли (Full – контур капли четко виден, Left – правый конец капли невиден, Right – левый конец капли невиден, Cylinder – ни левый, ни правый концы капли невидны). Для получения серии результатов выбираем режим ProfileFit, заключая каплю в рамки.

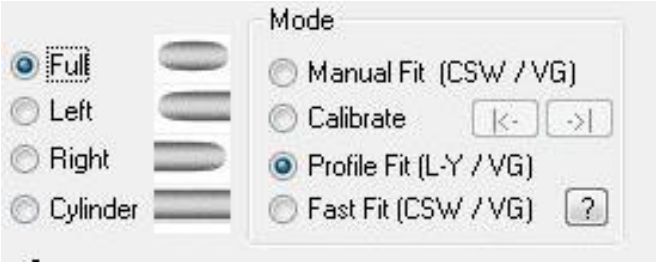


Рисунок 18 – Окно Mode для выбора режима работы

Необходимая скорость вращения для измерения межфазного натяжения (σ) зависит от разности плотностей между внешней и внутренней фазами. На рис.19 представлена диаграмма определения оптимальной скорости вращения (ω).

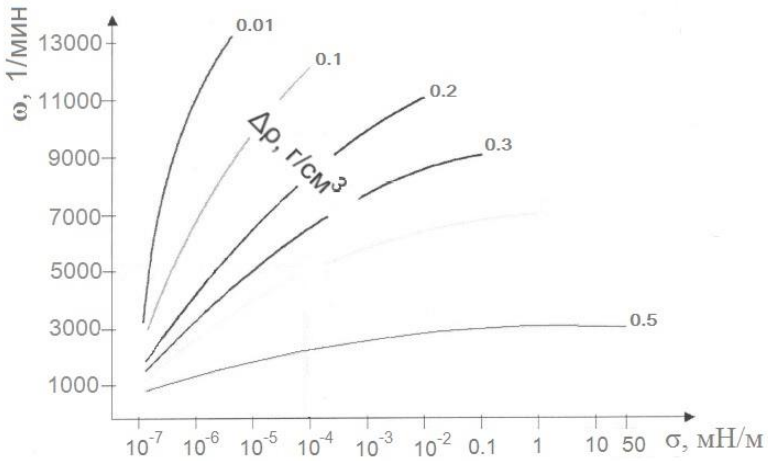


Рисунок 19 – Зависимость скорости вращения от разности плотностей между внешней и внутренней фазой

Далее проводим замер величины межфазного натяжения.

Значения межфазного натяжения находится по формуле (2):

$$\sigma = \frac{\omega^2 R^2 \Delta\rho}{4}, \qquad (4)$$

где ω – частота вращения,R – радиус капли, Δρ – разница плотностей между внешней и внутренней фазой.

Тензиометр вращающейся капли SVT 15N представлен на рисунке 20.

Рисунок 20 – Тензиометр вращающейся капли SVT 15N (DataPhysics)

Краткие характеристики прибора представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Краткие технические характеристики прибора SVT 15N (DataPhysics)

Параметр	Диапазон значений
Диапазон межфазного натяжения, мН/м	$1\cdot10^{-6}$ - $2\cdot10^{3}$
Скорость вращения, об/мин	0 …10000
Угол наклона капилляра, ˚С	±10
Температура, ˚С	От -10 до 130

2.4 Методика определения динамической вязкости

В процессе выполнения представленной работы были проведены реологические испытания данных композиций ПАВ с использованием реометра Modular Compact Rheometer MCR52 (Anton Paar GmbH, Austria) при различных

параметрах. Прибор представлен на рисунке 21.

Рисунок 21 – Реометр Modular Compact Rheometer MCR52 (Anton Paar GmbH, Austria)

Таблица 4 – Краткие технические характеристики прибора Modular Compact Rheometer MCR52

Параметр	Диапазон значений
Температурный диапазон, °C	-5 - 200
Система «плита-плита»,	PP 50 mm
Минимальная угловая скорость, рад/с	$1 \cdot 10^{-4}$
Минимальная угловая скорость, рад/с	314

Приготовленные растворы тщательно перемешиваются, выдерживаются некоторое время для удаления пузырьков газа при комнатной температуре и в объеме 0,5-2,5 мл (в зависимости от вязкости образца и используемой системы – PP25, PP50) загружаются в измерительную систему реометра для измерения реологических характеристик. По результатам измерений строятся графики в координатах $\mu = f(r)$, $\mu = f(T)$, где μ – динамическая вязкость, мПа·с, r – скорость сдвига, $с^{-1}$, T – температура, °C. По данным графикам оценивают динамическую вязкость при различных скоростях сдвига и температурах.

2.5 Определение смачивающего действия ПАВ по поднятию воды в пористой среде

Для экспериментов по оценке впитываемости в пористую, среду использовался песок двух типов: активированный и неактивированный. Последний представляет собой кварцевую горную породу псаммитовой размерности.

Активация заключалась в кипячении кварцевого песка в концентрированной соляной кислоте в течение 2 часов для удаления естественных гидрофобных примесей (окислов и гидроокислов железа, частичек глины и т.п.), промывании водой и сушке. Использование в экспериментах неактивированного песка моделировало естественную горную породу-коллектор, а активированного – идеализированный вариант гидрофильной породы.

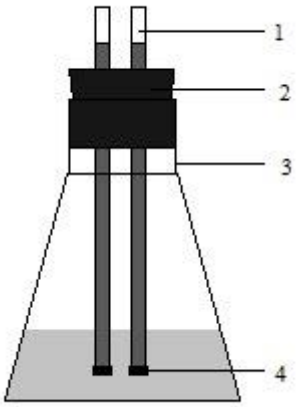


Рисунок 22 – Прибор для определения высоты поднятия жидкости в капилляре

20 г кварцевого песка фракции 0,14-0,315 мм пропитывали 4 мл заранее приготовленным раствором ПАВ и помещали в сушильный шкаф до полного высыхания. Обработанный и высушенный кварцевый песок помещали с помощью воронки в две стеклянные трубочки 1 (рис. 22), на нижнем конце которых установлены сетки-башмачки 4. Высота слоя песка в трубочках должна составлять 171 мм.

Песок уплотняли легким постукиванием равномерно по всей длине трубочки в течение одной минуты, добиваясь уплотнения кварцевого песка до постоянного объема. В колбу Эйленмейера 3 заливается 150 мл дистиллированной воды.

Производится погружение концов стеклянных трубочек в дистиллированную воду на глубину 19 мм и их фиксация в данном положении с помощью резиновых пробок 2, имеющих отверстия, диаметры которых соответствуют внешним диаметрам стеклянных трубочек.

При изучении поднятия растворов ПАВ по пористой среде погружение концов стеклянных трубочек, заполненных активированным или неактивированным песком, производили в исследуемый раствор ПАВ объем 20 мл. Эксперимент проводится в течение пяти часов и сопровождается замерами высоты поднятия уровня воды через 1, 3, 5, 10 минут после погружения и далее через каждые 30 минут.

Оценивалось:

2. поднятие воды и углеводородных фракций по пористой среде активированного и неактивированного песка;

3. поднятие воды по активированному и неактивированному песку, обработанному растворами ПАВ в широком диапазоне концентраций;

4. поднятие углеводородных фракций по активированному и неактивированному песку, обработанному растворами ПАВ [11].

2.6 Методика определения изменения давления прокачки химических композиций через насыпной керн

Методика предназначена для определения изменения давления прокачки химических композиций. Сущность метода заключается в пропускании через насыпной керн, насыщенный нефтью или водой или водонефтяной эмульсией, определённого объёма композиции ПАВ под избыточным давлением на двух фильтрационных установках производства ФГБОУ ВО «СамГТУ» и ПИК-ОФП-1-40-АР/РР.

2.6.1 Подготовка керна

Измельченный и проситованный керн (фракция 0,106-0,25 мм) поместили в гильзу из фильтровальной бумаги, после чего гильзу поместили в экстрактор Сокслета.

В колбу налили растворитель (толуол); экстрактор Сокслета соединили с колбой и обратным холодильником, после чего к колбе подвели нагрев.

Экстрагирование вели до обесцвечивания стекающего по сифонной трубке толуола.

Экстрагированный керн высушивали до постоянной массы при 105°С. После сушки образец керна охлаждали и хранили в эксикаторе над прокаленным хлористым кальцием

2.6.2 Описание и принцип работы установки изготовления ФГБОУ ВО «СамГТУ»

Установка фильтрационных исследований на насыпных кернах была собрана силами сотрудников кафедры «Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений» ФГБОУ ВО «Самарского Государственного Технического Университета» (рисунок 23). Технические характеристики установки представлены в таблице 5.

Лабораторная установка на насыпных кернах состоит из сырьевой емкости, кернодержателя, емкости для сбора продукции, плунжерного насоса (1SI фирмы Eldex), делителей фаз.

Для исключения ситуации прокачки через насос пластовых флюидов, что могло бы повлечь за собой его поломку, были установлены делители фаз для нефти, пластовой воды и реагента. Делители оснащены специальными магнитными датчиками, фиксирующими положение поршней.

Кернодержатель представлен прозрачным цилиндром из поликарбоната диаметром 23 мм, длиной 230 мм. Торцы цилиндра загерметизированы металлическими фланцами, которые соединяются друг с другом резьбовыми стяжками.

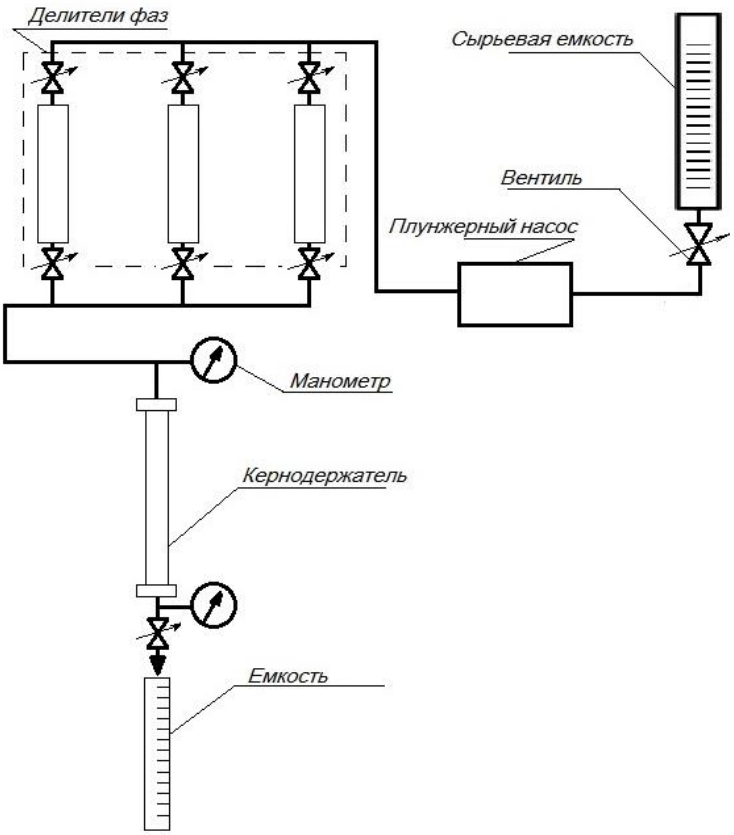


Рисунок 23 – Схема установки фильтрационных исследований на насыпных кернах

Варьирование размера фракции позволяет изменять проницаемость и пористость модельного образца керна. Фракционирование керна осуществляется с помощью аналитической просеивающей машины Retsch серии AS 200 (Германия), представленной на рисунке 24.

После набивки керна и загрузки делителей фаз фильтрационная установка собирается и запускается.

Таблица 5 –Технические характеристики установки

Параметр	Диапазон значений
Диаметр кернодержателя, мм	23
Длина кернодержателя, мм	230
Давление, МПа	не более 8
Температура, ˚С	от 20 до 100
Расход жидкости, $см^3$/мин	от 0,5 до 30

На рисунке 25 представлена фотография данной фильтрационной установки.

Рисунок 24 – Фотография аналитической просеивающей машины Retsch серии AS 200

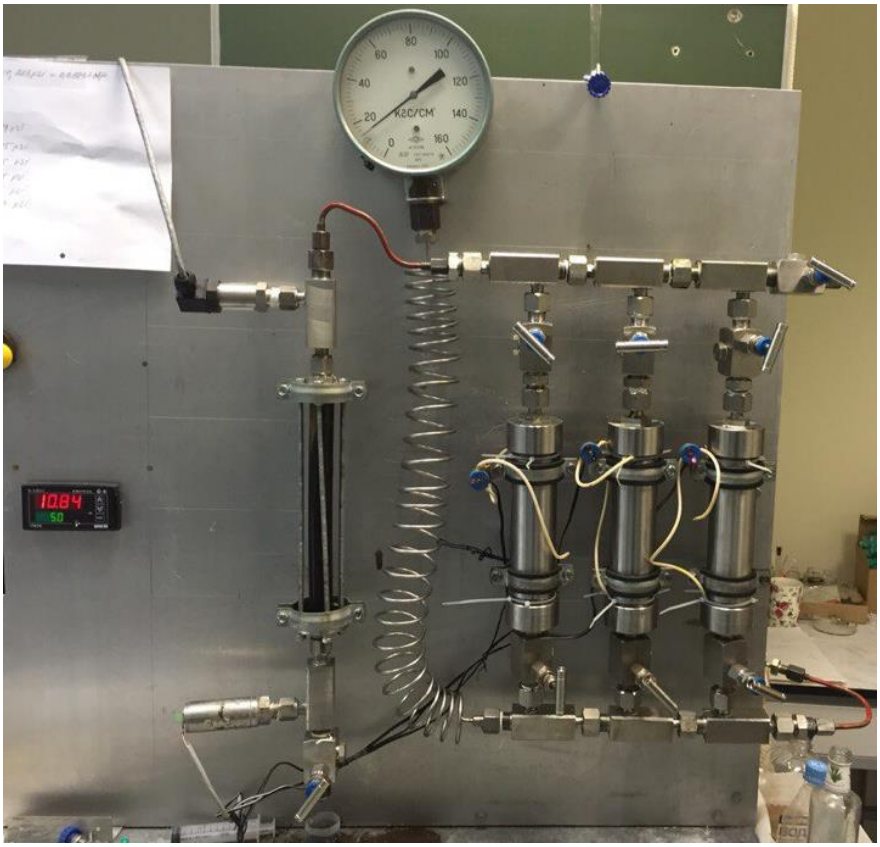


Рисунок 25 – Фотография установки фильтрационных исследований на насыпных кернах

2.6.3 Описание и принцип работы установки ПИК-ОФП-1-40-АР/РР (АО "Геологика", Россия)

Установка фильтрационная «Установка для исследования проницаемости керна и насыпных моделей ПИК-ОФП-1-40-АР/РР» предназначена для исследования фильтрационных свойств неконсолидированных образцов керна в пластовых условиях при стационарной и нестационарной фильтрации (рисунок 26).

Рисунок 26 – Внешний вид установки ПИК-ОФП-1-40-АР/РР

Таблица 6–Технические характеристики установки ПИК-ОФП-1-40-АР/РР

Параметр	Диапазон значений
Максимальное давление	40 МПа
Тип насоса	Двухплунжерный
Расход	0.001…20 мл/мин
Объем цилиндра	20 мл.
Температура	от +30 до +150°С
Диаметр керна	20 мм
Длина керна	200 мм

2.6.4 Устройство и работа

Комплекс состоит из следующих блоков: блока подачи флюидов, блок кернодержателя для создания пластовых условий, блок измерения перепада давления, блок противодавления, система поддержания температуры керна. Гидравлическая схема установки приведена на рисунке 27.

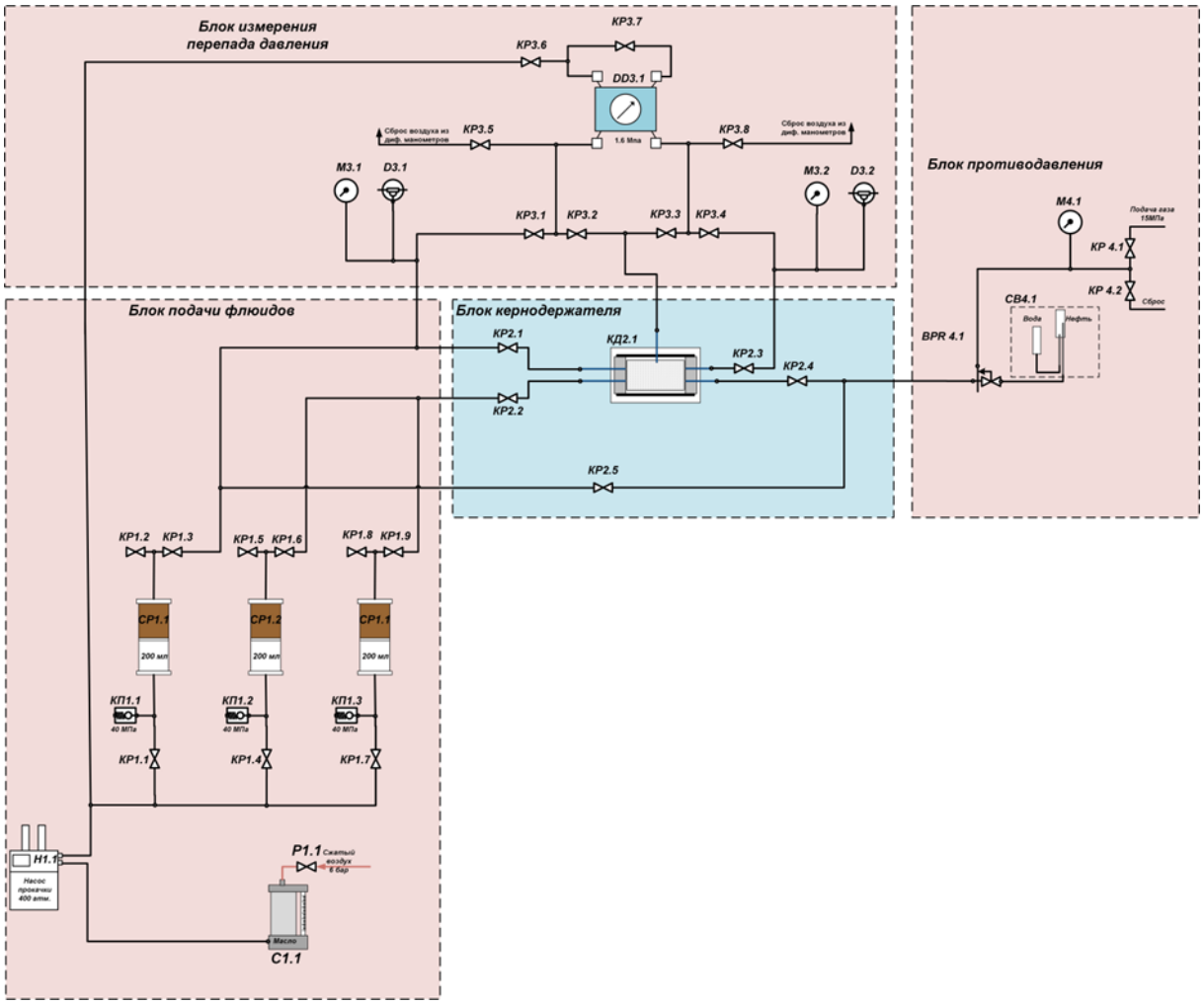


Рисунок 27 – Гидравлическая схема фильтрационной установки

Блок подачи флюидов осуществляет подачу одного из 3-х флюидов в керн. Конструкция кернодержателя обеспечивает поддержание заданной температуры и давления в насыпной модели пласта, позволяет измерять температуру и давление в центральной точке керна.

Блок подачи флюидов

Блок подачи флюидов предназначен для подачи одного из 3-х флюидов поровой жидкости в кернодержатель КД 2.1 в режиме постоянного поддержания давления или расхода.

Поровое давление создается с помощью насоса порового давления Н1.1 за счет перекачки гидравлической жидкости из емкости малого давления С1.1 в одну из разделительных ёмкостей СР1.1 - СР1.3. Ручные краны КР1.1, КР1.4 и КР1.7 предназначены для подключения одной из ёмкостей СР1.1-СР1.3 к насосу Н1, краны КР1.2, КР1.5 и КР1.8 - для обслуживания разделительных ёмкостейСР1.1 - СР1.3,краны КР1.3, КР1.6 и КР1.9 - для подключения одной из ёмкостей СР 1.1-СР 1.3 к кернодержателю КД 2.1.

Каждая разделительная ёмкость СР1.1 – СР1.3 укомплектована индивидуальным нагревателем и двумя термосопротивлениями: 1-ое термосопротивление измеряет температуру нагревателя в целях избежание перегрева ёмкостей, 2-ое термосопротивление максимально приближено к флюиду и смонтировано в верхнем фланце ёмкости СР1.1 – СР1.3. Нагреватели и термосопротивления подключены к системе поддержания температуры с помощью разъемов, находящихся в непосредственной близости к ёмкостям СР1.1 – СР1.3. Также емкости СР1.1 – СР1.3 укомплектованы термоизоляционными рубашками.

Блок кернодержателя

Блок кернодержателя КД 2.1 предназначен создания пластовых условий в насыпной модели пласта, таких как поровое давление и температура.

Кернодержатель КД 2.1 выполнен в виде трубы внутренним диаметром 20 мм с нанесенными насечками в виде резьбы с шагом 1 мм. В центральной части кернодержателя КД 2.1 предусмотрено отверстие для измерения дифференциального давления и температуры в центре насыпной модели. Входные и выходные каналы кернодержателя КД 2.1, а также каналы для измерения порового давления, расположены в торцевых фланцах кернодержателя КД 2.1.

Ручные краны КР 2.1 и КР 2.2 предназначены для подключения кернодержателя КД 2.1 к блоку подачи флюидов, кран КР 2.3 - для подключения блока перепада давления к кернодержателю КД 2.1, кран КР 2.4 подключает кернодержатель КД2.1 к блоку противодавления. Кран КР 2.5

открывает обходную линию прокачки, которая позволяет прокачивать флюид из емкости СР 1.1 в обход кернодержателя для поднятия порового давления на входе и выходе из кернодержателя КД 2.1 одновременно.

Блок измерения перепада давления

Блок измерения перепада давления определён для измерения перепада давления на торцах пластовой модели, а также между центральной точкой насыпной модели пласта и одним из торцов модели в кернодержателе КД 2.1.

Дифференциальный датчик DD 3.1 измеряет разность давлений в пределах от 0 до 1,6 МПа. Датчики D 3.1 и D 3.2 измеряют избыточное давление на входе и выходе из кернодержателя соответственно. Манометры М 3.1 и М 3.2 дублируют показания датчиков D 3.1 и D 3.2. Манометры М 3.1 и М 3.2 предназначены для визуального контроля избыточного давления на входе и выходе из кернодержателя КД 2.1 соответственно при нештатном или аварийном отключении электропитания.

Ручные краны КР 3.1, КР 3.2, КР 3.3 и КР 3.4 предназначены для подключения датчика DD3.1 к определенной паре выходов кернодержателя КД2.1, кран КР3.7 - для обнуления датчика DD 3.1, краны КР 3.5, КР 3.6, КР3.8 - для заполнения датчика DD 3.1 маслом.

Блок противодавления

Блок противодавления предназначен для сброса выходного давления из кернодержателя КД 2.1 до установленного значения, при прокачке флюидов через образец насыпной модели.

Сброс давления осуществляется с помощью регулятора противодавления BPR 4.1. В составе регулятора BPR 4.1 применена фторопластовая мембрана, с одной стороны которой расположена полость, заполненная газом под давлением, а с другой стороны мембраны действует давление флюида. Таким образом, при давлении флюида большем, чем давление газа, мембрана деформируется и открывает сливное отверстие, через которое сбрасывается излишки давления флюида. При давлении флюида меньшем, чем давление газа, мембрана прижата к сливному отверстию. При постоянной прокачке флюида

давление флюида растет до давления, установленного в газовой линии, и определяется с точностью примерно ±0.01МПа.

Манометр М 4.1 показывает давление газа в газовой линии. Кран КР 4.1 предназначен для соединения системы с газовым баллоном под давлением не больше, чем 15 МПа, кран КР 4.2 - для сброса давления газа в газовой линии в атмосферу. Регулирование давления газа осуществляется плавным открытием одного из кранов КР 4.1 или КР 4.2 и контролируется показанием манометра М4.1.

Визуальный сепаратор СВ 4.1 предназначен для замера объема фаз (нефть, вода) флюида, вышедшего из системы. Сепаратор состоит из двух колб с нанесенной шкалой объемов (мл). Колбы соединены в нижних точках трубкой. Флюид поступает в одну из колб, причем входной канал расположен чуть выше, чем трубка, соединяющая колбы. Таким образом, эмульсия, попадая в колбу по входному отверстию, будет разделяться на нефть и воду. Нефть будет подниматься за счет меньшей плотности. Часть воды останется в первой колбе. Другая часть воды будет перетекать в другую колбу за счет силы Архимеда, которая будет выравнивать уровни жидкости в обеих колбах. В результате в первой колбе будет видно количество вышедшей нефти, а количество вышедшей воды будет суммой уровней в обеих колбах за вычетом объема нефти.

Выводы к главе 2

В разделе представлено описание объектов и методов исследования. Для приготовления мицеллярных растворов использованы следующие реагенты: цвиттер-ионный ПАВ – кокамидопропилбетаин, анионный ПАВ – лаурилсульфат натрия; оксиэтилированный алкилфенол на основе тримеров пропилена со степенью оксиэтилирования 10, остальное – пресная вода.

Для проведения экспериментальных исследований использовано следующее оборудование: лазерный анализатор MicrotracNanotracUltra; тензиометр по методу вращающейся капли SVT 15N (DataPhysics);

оборудование для определения смачивающего действия ПАВ по поднятию воды в пористой среде; реометр Modular Compact Rheometer MCR52 (Anton Paar GmbH, Austria); фильтрационные установки собственного изготовления, а также установка ПИК-ОФП-1-40-АР/РР производства АО "Геологика" (Россия); аналитическая просеивающая машина серии AS 200 (Retsch).

ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Данная глава посвящена экспериментальным исследованиям поверхностных и реологических свойств мицеллярных растворов (МР), особенностям реологического поведения МР при контакте с минерализованными водами и высоковязкими нефтями, влиянию МР на смачиваемость пород, а также фильтрационным испытаниям МР на насыпных моделях керна с различной нефтенасыщенностью. На основании полученных экспериментальных данных разработана методика прогноза изменения вязкости состава при его смешении с водами различной минерализации (на примере пластовых вод месторождений юга Самарской области).

Основная идея работы – разработка состава, обладающего селективным действием в нефтенасыщенных и водонасыщенных пропластках. Состав должен влиять на поверхностные свойства нефти, изменять смачиваемость терригенных пород, улучшить реологические свойства высоковязкой нефти, а также обеспечить образование водоизоляционного экрана в водонасыщенной пористой среде.

Последовательность выполнения экспериментальных работ:

1. Подбор индивидуальных ПАВ, а также их смесей для приготовления МР;
2. Проведение исследований поверхностных и реологических свойств разрабатываемых МР;
3. Установление закономерностей изменения реологического поведения МР при контакте с минерализованными водами и высоковязкими нефтями;
4. Разработка методики прогноза изменения вязкости МР при смешении с водами различной минерализации (на примере пластовых вод месторождений юга Самарской области);
5. Выполнение фильтрационных испытаний разработанного состава на насыпных моделях керна с различной нефтенасыщенностью.

3.1 Исследования физико-химических, структурно-механических и реологических свойств разработанного мицеллярного состава

В ходе проведения экспериментов были исследованы различные индивидуальные ПАВ (анионного, неионного, цвиттер-ионного и катионного типа), а также их сочетания. Критерием выбора МР была максимальная вязкость МР при контакте с высокоминерализованными пластовыми водами.

Экспериментальные исследования показали, что совместное использование анионных и неионогенных ПАВ не позволяет получить смесь с пластовой водой необходимой вязкости, а в случае использования смеси анионного и катионного ПАВ или цвиттер-ионного ПАВ, наблюдаются области образования высоковязких систем, что является ограничивающем фактором использования МР по причине высоких значений вязкости исходного состава МР. Поэтому основные исследования были направлены на изучение водных растворов тройных систем ПАВ: смеси анионного, неионного и цвиттер-ионного ПАВ. Серия проведенных экспериментов показала, что максимальная динамическая вязкость МР при контакте с минерализованными пластовыми водами достигается при использовании лаурилсульфата натрия, кокоамидопропилбетаина и неонола АФ 9-10 при следующем соотношении компонентов МР, представленных в таблице 7

Таблица 7 - Состав и основные физико-химические свойства МР

Наименование компонентов	Содержание, % масс.	Мольное соотношение
Анионный ПАВ – лаурилсульфат натрия	1,71	2,27
Цвиттер-ионный ПАВ – кокоамидопропилбетаин	5,61[1]	1
Неионогенный ПАВ – Неонол АФ 9-10	8,86	2,36
Пресная вода	Остальное	
Общая концентрация ПАВ, %	16,2	
Вязкость состава, мПа·с (при 40 $с^{-1}$)	70,4	
Плотность состава, кг/$м^3$	1010	

Примечание: [1] – при содержании активного вещества 45 % масс.

Межфазная активность МР и критическая концентрация мицеллообразования (при выбранном соотношении ПАВ) на границе раздела фаз с нефтью Боровского месторождения определялись на тензиометре по методу вращающейся капли SVT 15N (DataPhysics) и представлены на рисунке 28. Межфазное натяжение на границе «нефть – пластовая вода» составляет 27 мН/м, а на границе раздела фаз «МР – нефть» снижается до 1,74 мН/м, при этом ККМ составляет около 2,2 % мас. При общей концентрации ПАВ в растворе выше точки ККМ межфазное натяжение остается постоянным, что свидетельствует об образовании компактных агрегатов из молекул ПАВ – мицелл.

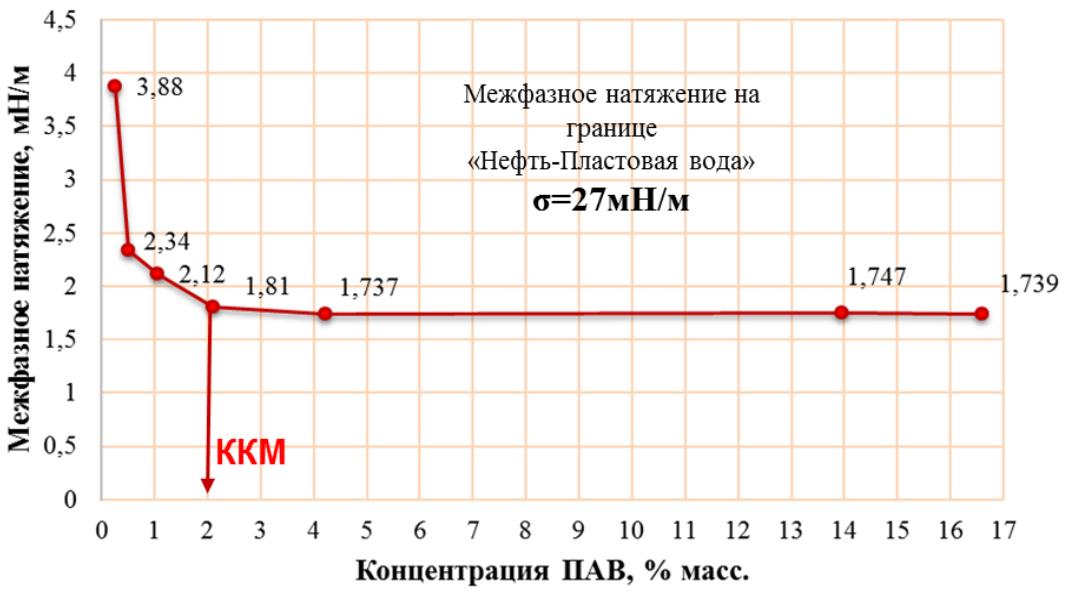
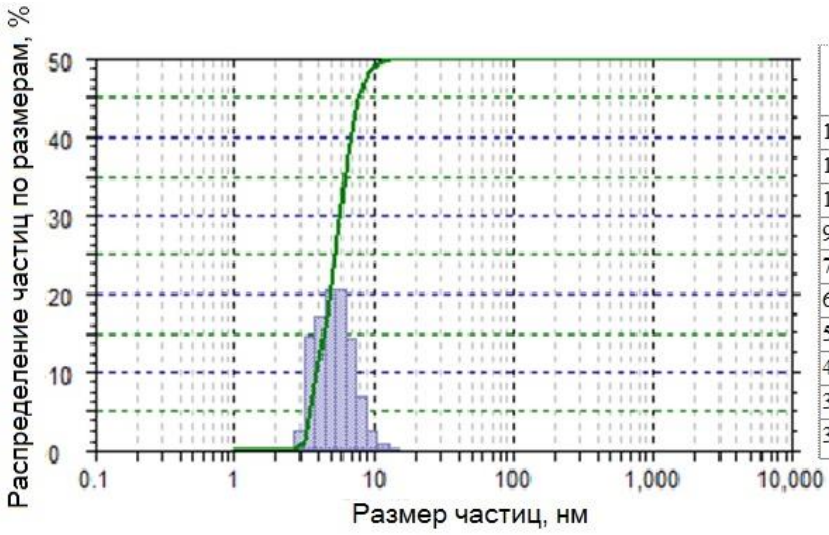


Рисунок 28 – Зависимость межфазного натяжения от концентрации водного раствора ПАВ

Определение размеров мицелл, образуемых МР в области выше значений ККМ, выполнено с использованием лазерного анализатора Microtrac Nanotrac Ultra. Распределение частиц по размерам представлено на рисунке 29. Средний размер частиц составляет 5,17 нм.

Исследование реологических характеристик МР выполнено на реометре Modular Compact Rheometer MCR52. Зависимость динамической вязкости от концентрации смеси раствора ПАВ при постоянной скорости сдвига (40 $с^{-1}$) от общей концентрации ПАВ представлена на рисунке 30.



Размеры, нм	Распределение по размерам, %
15.19	0,27
12.77	0,78
10.74	2,46
9.03	6,86
7.60	14,37
6.39	20,55
5.37	20,62
4.52	17,12
3.80	14,44
3.19	2,53

Рисунок 29 – Распределение частиц по размерам

Увеличение общей концентрации ПАВ до 14-16 % масс приводит к плавному повышению вязкости раствора, для данного участка характерен рост количества сферических мицелл в объеме раствора (согласно теории А. Эйнштейна), дальнейшее добавление ПАВ приводит к кратному изменению динамической вязкости за счет прохождения ряда равновесных состояний, характеризуемых изменением числе агрегации, размера и формы мицелл, при этом вязкость раствора достигает 220 мПа·с при общем содержании ПАВ 18%.

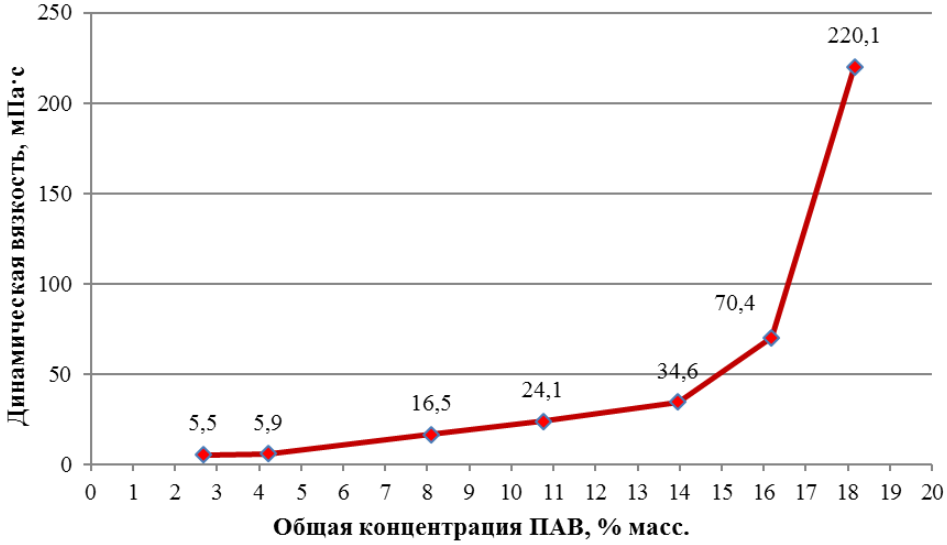


Рисунок 30 – Зависимость динамической вязкости от концентрации ПАВ при постоянной скорости сдвига (40 $с^{-1}$)

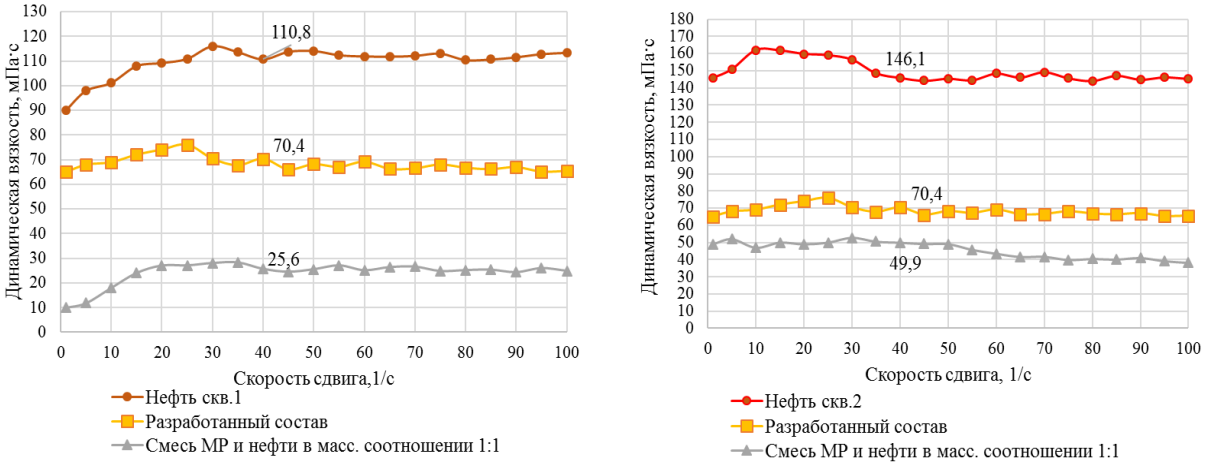
Для дальнейших экспериментальных исследований выбран состав МР с общей концентрацией ПАВ 16,0 % мас. Повышение содержания ПАВ в МР

выше указанного значения приводит к ухудшению реологических характеристик при его смешении с минерализованной водой, влияет на стоимость реагента и затрудняет его закачку в призабойную зону скважины.

3.2 Оценка влияния разработанного состава на структурно-механические и реологические свойства нефти

Следующим этапом исследований была оценка влияния разработанного состава на структурно-механические и реологические свойства нефти. Исследования проведены с использованием реометра Modular Compact Rheometer MCR52 по методике, описанной во 2 главе.

При проведении исследований определялась исходная вязкость нефти Боровского месторождения пласта $Б_2$, вязкость разработанного мицеллярного раствора, а также изменение вязкости нефти при добавлении мицеллярного раствора в массовом соотношении 1:1. Исходная динамическая вязкость нефти составила 110,8 мПа·с, разрабатываемого состава 70,4 мПа·с при скорости сдвига 40 $с^{-1}$. Как показано на рисунке 31, вязкость нефти при добавлении состава в массовом соотношении 1:1 снижается в 3-4 раза (при 40 $с^{-1}$).



а) б)

Рисунок 31 – Зависимость динамической вязкости МР, нефти (скв. 1 (а) и 2 (б)) и смеси нефти с МР в массовом соотношении 1:1 от скорости сдвига

Дальнейшие исследования были посвящены изучению структурно-механических и реологических свойств нефти Боровского месторождения

(пласт $Б_2$), а также смеси нефти и МР при массовом соотношении 1:1. Для получения петель гистерезиса был построен график зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига в 3 интервала. В первый интервал скорость сдвига в процессе испытаний плавно увеличивалась до значения 300 $с^{-1}$ в течение 300 секунд. Второй интервал характеризуется выдержкой в 300 секунд при постоянной скорости сдвига 300 $с^{-1}$. В третий интервал скорость сдвига постепенно уменьшалась до нуля за 300 секунд. Доказательством тиксотропной структуры исследуемой нефти является несовпадение линий прямого хода и обратного. Площадь петли гистерезиса, заключенная в пределах единого цикла измерений, характеризует величину механической энергии, необходимой для разрушения тиксотропных связей, отнесенной к единице объема нефти. Поэтому чем больше площадь «петли гистерезиса», тем более склонна данная нефть к структурообразованию при данных температурных условиях.

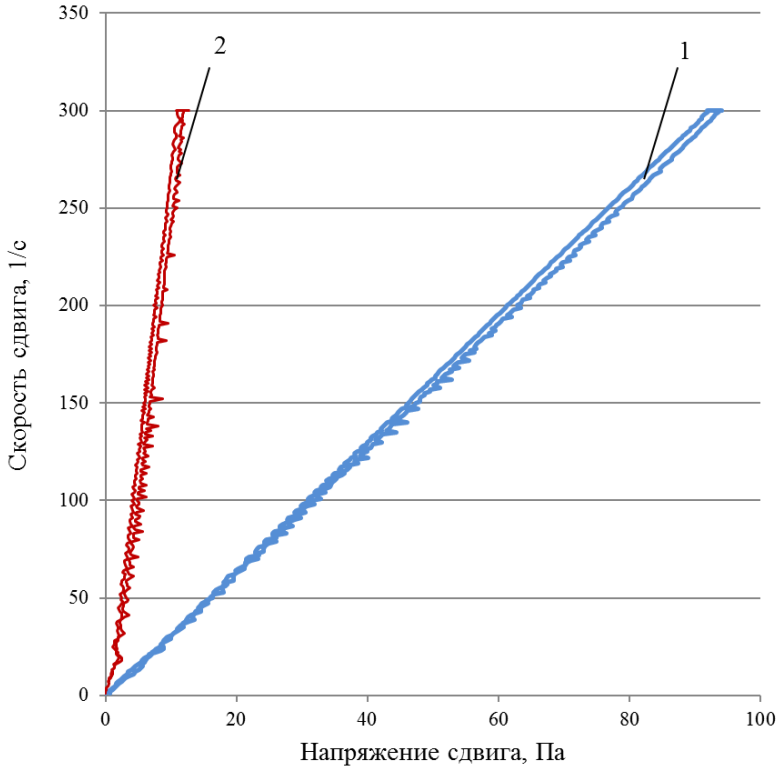


Рисунок 32 – Зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига (1 – нефти Боровского месторождения, 2 – при добавлении мицеллярного раствора к нефти при соотношении 1:1)

Как видно из графика (рисунок 32), нефть Боровского месторождения является типичной ньютоновской жидкостью при пластовой температуре, равной 26 ºС, и не обладает тиксотропной структурой, а добавление МР в нефть существенно образом влияет на значения напряжения сдвига.

3.3 Определение смачивающего действия МР по поднятию жидкости в пористой среде

Помимо того, что происходит снижение вязкости нефти, наблюдается эффект изменения смачиваемости породы. Исследования проводились по методике, опубликованной в работе [11], представленной во 2 главе. Эксперименты по оценке впитываемости воды, минерализованной воды и керосина в пористую среду проводились на двух типах песка: активированной и неактивированной.

Изменение смачиваемости можно проследить по поднятию жидкостей по песку, обработанному разработанным мицеллярным раствором (рисунок 33, 34).

а) б)

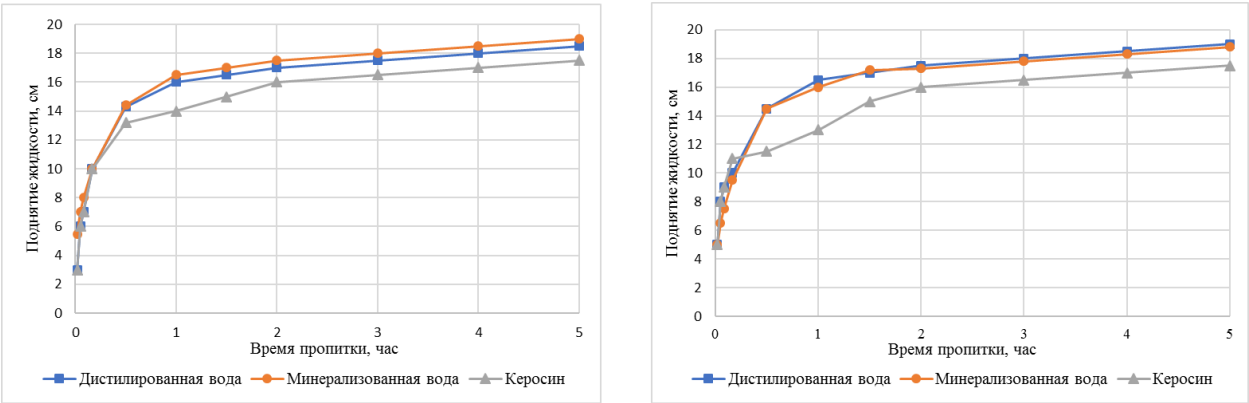


Рисунок 33 – Динамика поднятия в капилляре жидкости по активированному (а) и неактивированному (б) песку

Анализ полученных данных показал, что обработка водным раствором ПАВ приводит к изменению смачиваемости породы по углеводородам на 23-30% относительно воды.

а) б)

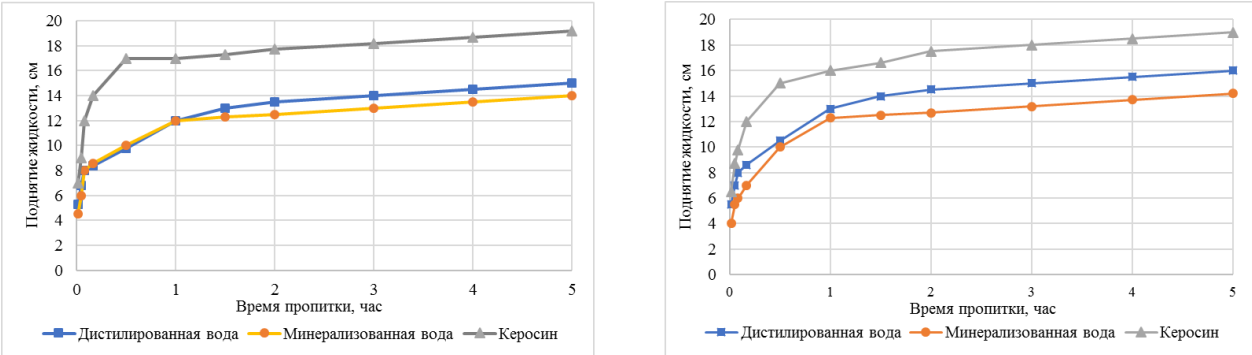


Рисунок 34 – Динамика поднятия в капилляре жидкости по активированному (а) и неактивированному (б) песку, пропитанному разработанным мицеллярным раствором

3.4 Оценка влияния растворов электролитов на реологические свойства разработанного мицеллярного раствора

В ходе лабораторных исследований было установлено, что разработанный МР, кроме обычных широко распространенных свойств, присущих водным растворам ПАВ, позволяет повышать вязкость при контакте с водными растворами электролитов.

С целью установления влияния компонентного состава пластовой воды на реологические характеристики МР были приготовлены модельные воды с известной концентрацией одновалентных (Na^+ и K^+) и двухвалентных катионов (Ca^{2+} и Mg^{2+}). Изменение динамической вязкости смеси «МР-модельная вода» от ионной силы раствора представлено на рисунке 35. Как следует из представленных данных, повышение концентрации электролитов приводит к увеличению динамической вязкости смеси, причем влияние одновалентных электролитов является определяющим.

Определение размера мицелл в МР при изменении концентрации электролита, выполненное с использованием анализатора размеров частиц, показало, что исходная смесь анионного и неионного ПАВ (в равном мольном отношении) образует сферические мицеллы со средним размером 1.9 нм (95% мицелл с размерами от 1,34 до 2,69 нм), добавление цвиттерионного ПАВ в МР

увеличивает средний размер мицелл, который достигает 5.5 нм, причем более 80 % имеют размеры от 3.8 до 7.6 нм.

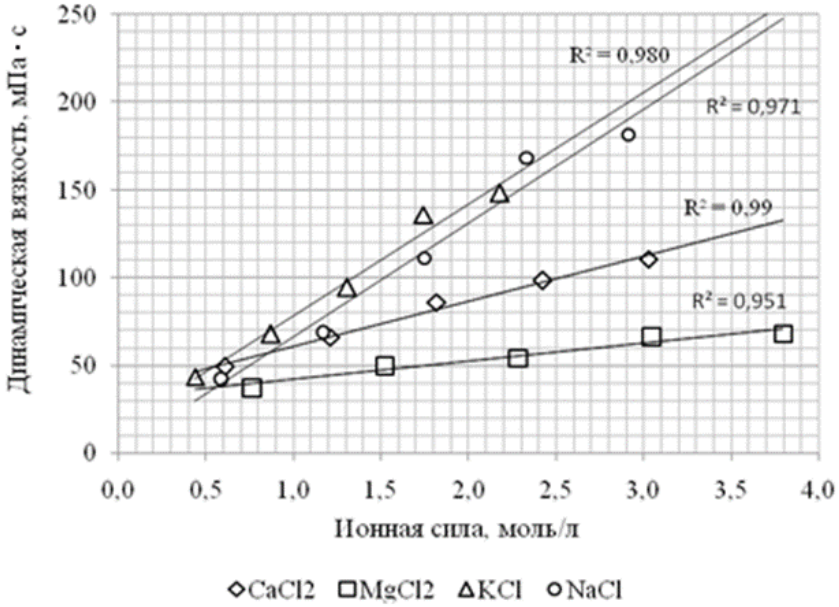


Рисунок 35 – Зависимость динамической вязкости МР от ионной силы модельной пластовой воды

При контакте МР с минерализованной водой происходит образование мицелл с более широким распределением по размерам (более 97% имеют размеры от 7,6 до 22 нм) и средним размером мицеллы 12,7 нм (рисунок 36).

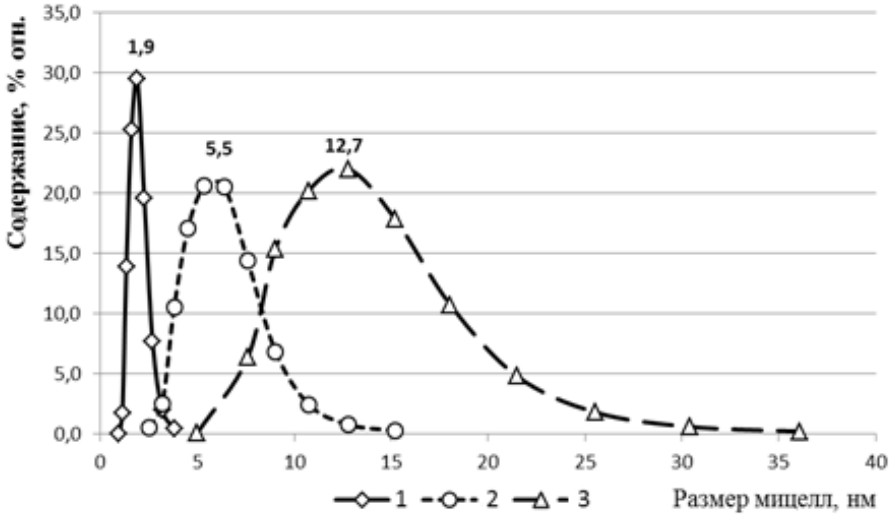
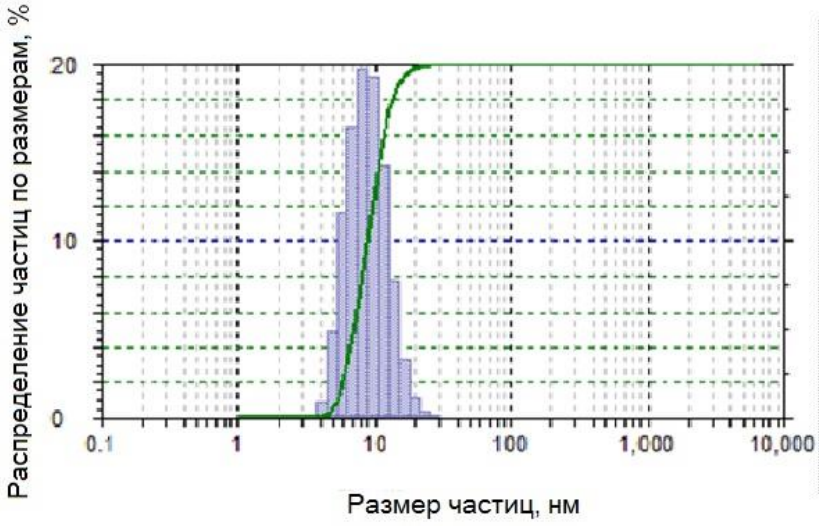


Рисунок 36 – Изменение размера мицелл (1 – смесь анионного и неионного ПАВ; 2 – МР; 3 – смесь МР и минерализованной воды при массовом соотношении 1:1)

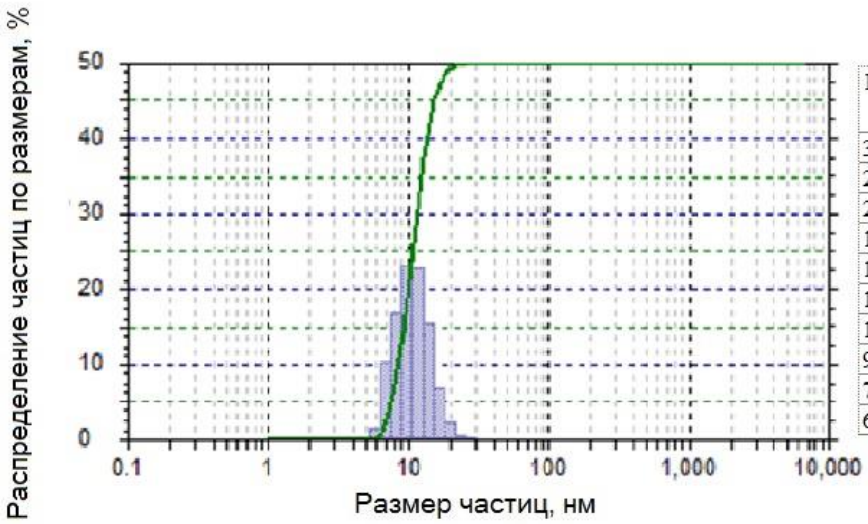
Влияние концентрации одновалентных катионов на размеры мицелл представлено на рисунках 37, 38, 39, 40.



Размеры, нм	Распределение по размерам, %
30.40	0,09
25.55	0,36
21.48	1,14
18.06	3,28
15.19	7,82
12.77	14,30
10.74	19,34
9.03	19,79
7.60	16,44
6.39	11,66
5.37	4,91
4.52	0,87

Рисунок 37 – Распределение частиц по размерам при контакте с водным раствором NaCl при концентрации 50г/л

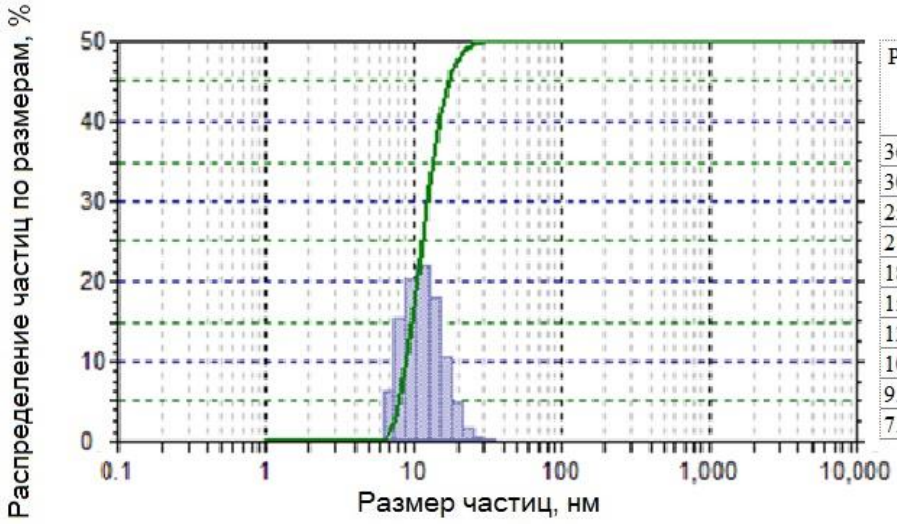
Средний размер частиц мицеллярного раствора при контакте с водным раствором NaCl при концентрации 50 г/л равен 8,76 нм.



Размеры, нм	Распределение по размерам, %
30,4	0,16
25.55	0,60
21.48	2,25
18.06	6,92
15.19	15,30
12.77	22,87
10.74	23,14
9.03	16,93
7.60	10,37
6.39	1,46

Рисунок 38 – Распределение частиц по размерам при контакте с водным раствором NaCl при концентрации 150 г/л

Средний размер частиц мицеллярного раствора при контакте с водным раствором NaCl при концентрации 150 г/л равен 10,6 нм.



Размеры, нм	Распределение по размерам, %
36.10	0,21
30.40	0,60
25.55	1,79
21.48	4,82
18.06	10,69
15.19	17,89
12.77	22,02
10.74	20,22
9.03	15,39
7.60	6,37

Рисунок 39 – Распределение частиц по размерам при контакте с водным раствором NaCl при концентрации 250 г/л

Средний размер частиц мицеллярного раствора при контакте с водным раствором NaCl при концентрации 250 г/л равен 11,44 нм.

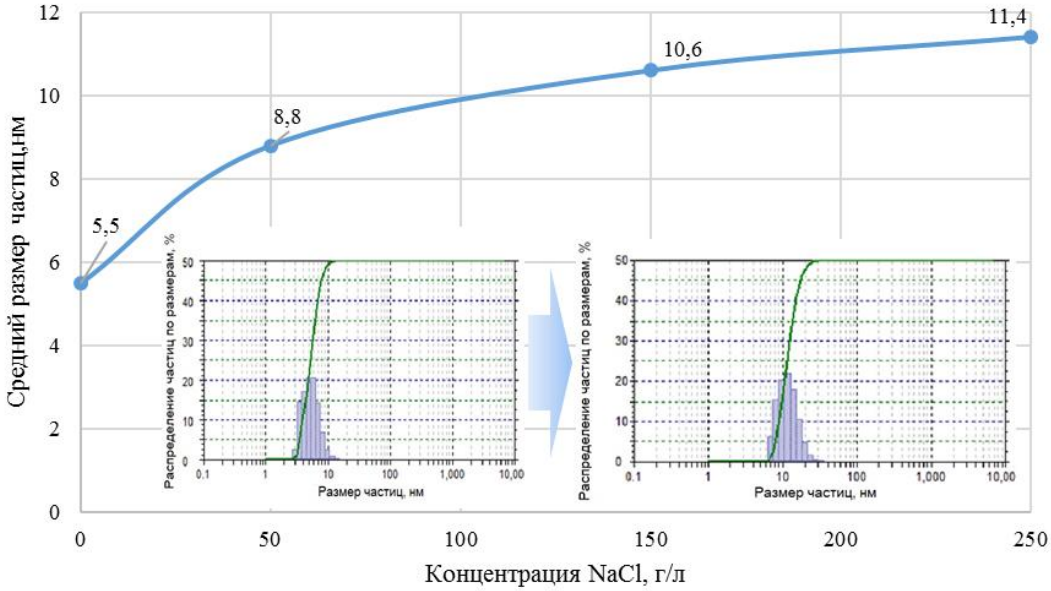


Рисунок 40 – Зависимость размера мицелл в МР от концентрации катионов натрия

Наблюдается четкая зависимость изменения размера мицелл от концентрации электролита, которая приводит к двукратному повышению среднего размера мицелл в растворе.

Таким образом, проведенные экспериментальные исследования показали, что повышение вязкости состава в присутствии электролитов

(высокоминерализованной воды) связано с изменением размера мицелл, а также снижением заряда на поверхности мицеллы в присутствии противоионов.

Следующим этапом диссертационной работы является проведение исследований влияния пластовой воды пласта $Б_2$ Боровского месторождения на реологические свойства разработанного мицеллярного раствора (рисунок 41).

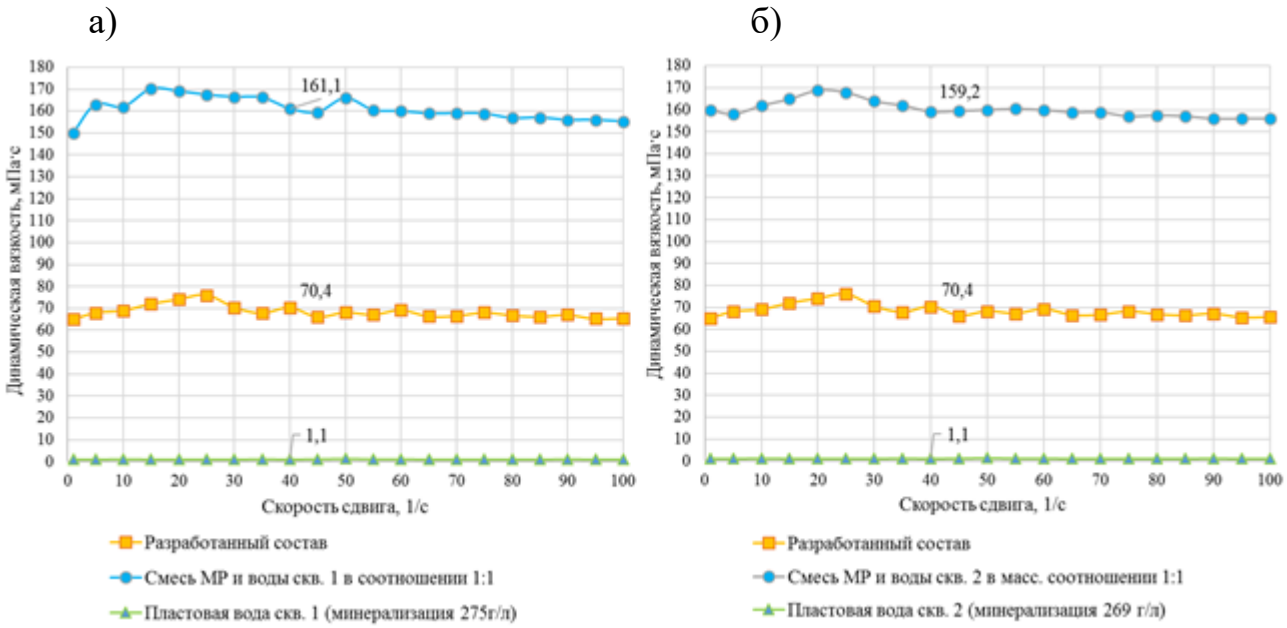


Рисунок 41 – Зависимости динамической вязкости МР и смеси пластовой воды (скв. 1 (а) и скв. 2(б)) и МР в массовом соотношении 1:1 от скорости сдвига

Как уже отмечалось, исходная вязкость раствора составляет 70,4 МПа·с, при контакте раствора с пластовой водой Боровского месторождения пласта $Б_2$ вязкость смеси возрастает до 160,1 МПа·с при скорости сдвига 40 $с^{-1}$. Исходная вязкость пластовой воды составляет 1,1 МПа·с.

Таким образом, экспериментальные исследования показали, что применение водного МР на основе смесевых ПАВ (нонилфенол со степенью оксиэтилирования 10, кокоамидопропилбетаин и лаурилсульфат натрия) обеспечивает селективное изменение реологических свойств пластовых флюидов во всем диапазоне исследованных скоростей сдвига: при смешении МР (в указанном соотношении и общей концентрации ПАВ) с высоковязкой

нефтью динамическая вязкость смеси снижается, а при контакте МР с высокоминерализованной пластовой водой повышается. Корме указанных эффектов необходимо отметить снижение межфазного натяжения на границе с нефтью в присутствии МР, а также изменение смачиваемости терригенной породы.

3.5 Разработка методики прогноза изменения динамической вязкости МР при его контакте с минерализованной водой

С целью исключения вероятности того, что рост вязкости возможен только с конкретной пластовой водой пласта $Б_2$, были проведены лабораторные испытания изменения реологических свойств разработанного мицеллярного раствора с 30 различными образцами из различных продуктивных пластов юга Самарской области. Во всех 30 случаях был замечен рост вязкости. Результаты представлены в таблице 8.

Таблица 8 – Лабораторные испытания образцов пластовых вод

№ образца	Содержание						минерализация г/л	Вязкость, МПа·с
	HCO3 г/л	SO4 г/л	CL г/л	Ca г/л	Mg г/л	Na + K г/л		
1	0,120	0,710	140,030	7,290	1,990	79,080	229,220	187,87
2	0,220	1,610	140,030	3,970	0,580	86,020	232,430	188,21
3	0,220	1,050	143,570	3,850	0,540	88,270	237,500	198,26
4	0,070	0,490	140,030	11,140	2,820	72,970	227,520	202,08
5	0,250	0,740	136,480	5,130	2,190	78,940	223,730	185,24
6	0,240	0,720	141,800	8,640	3,160	76,520	231,080	187,03
7	0,270	0,720	142,690	5,010	1,950	83,560	234,200	188,72
8	0,290	1,160	145,350	4,630	1,580	86,640	239,650	192,57
9	0,330	1,070	140,910	4,410	2,550	82,150	231,420	192,3
10	0,270	0,700	139,140	8,020	4,260	73,420	225,810	188,33
11	0,270	0,670	144,460	5,010	3,890	81,010	235,310	187,25
12	0,340	1,130	145,350	4,710	2,070	85,620	239,220	188,9
13	0,180	0,730	127,620	9,220	3,770	65,480	207,000	182,44
14	0,160	0,330	141,800	8,660	1,750	78,940	231,640	209,89
15	0,200	0,700	140,910	6,090	1,170	82,600	231,670	213,45

Продолжение таблицы 8

№ образца	Содержание						минерализация г/л	Вязкость, МПа·с
	HCO3 г/л	SO4 г/л	CL г/л	Ca г/л	Mg г/л	Na + K г/л		
16	0,220	0,850	151,550	4,370	0,850	92,160	250,000	187,97
17	0,130	1,470	95,720	5,730	0,610	55,110	158,770	141,4
18	0,190	0,760	148,000	6,930	0,750	87,060	243,690	201,98
19	0,240	1,030	148,890	6,130	0,020	90,080	246,390	185,73
20	0,200	0,710	137,370	8,540	1,070	77,690	225,580	186,35
21	0,160	0,700	138,260	11,460	1,530	74,030	226,140	178,44
22	0,240	0,990	150,660	5,170	0,660	91,100	248,820	193,4
23	0,050	0,620	142,690	11,540	2,700	74,520	232,120	175,13
24	0,280	1,520	151,550	3,770	0,490	93,870	251,480	196,66
25	0,200	0,890	143,570	6,010	1,120	84,610	236,400	183,94
26	0,260	0,500	140,030	4,050	0,630	85,320	230,790	184,46
27	0,280	1,410	143,570	3,970	0,240	88,890	238,360	190,77
28	0,240	1,110	148,890	4,050	0,800	91,030	246,120	195,92
29	0,070	0,640	148,000	9,340	2,410	81,050	241,510	185,16
30	0,105	0,589	151,113	12,826	2,736	78,411	245,779	188,52

С целью быстрой оценки эффективности МР для различных объектов испытаний была разработана методика (эмпирическая зависимость) прогноза изменения динамической вязкости МР при его контакте с минерализованной водой.

Для построения зависимости использованы методы регрессионного анализа, которые позволяют исследовать взаимосвязь между различными переменными в исходных данных [2]. В нашем случае в качестве исходных данных послужили пробы пластовых вод. При этом исследуемой (зависимой) переменной являлась вязкость раствора, а независимыми переменными были значения концентраций каждого компонента из шести, полученных с помощью шестикомпонентного анализа пластовой воды.

В качестве эмпирической зависимости была выбрана полиномиальная модель, позволяющая описать зависимость исследуемой величины f(X) в виде полинома от n независимых переменных $X=\{x_1, x_2, \ldots, x_n\}$:

$$f(X) = \sum_{I} c_I x_1^{i_1} x_2^{i_2} \cdots x_n^{i_n}, \quad (5)$$

где I =(i_1, i_2, …, i_n) –набор из целых неотрицательных чисел (мультииндекс), а c_I– коэффициент многочлена, зависящий только от мультииндекса I. В нашей задаче количество независимых переменных n=6. Порядок полинома был выбран равным 3, т.к. в процессе анализа выяснилось, что для полиномов более высокого порядка коэффициенты при членах полинома больших степеней были близки к нулю (порядка 10^{-4}).

Коэффициенты модели (5) искались методом наименьших квадратов, общая идея которого заключается в минимизации суммы квадратов отклонений зависимой величины *y* от значений *f(X)*, получаемых моделью:

$$\sum_{i} (y - f(X))^2 \to min. \quad (6)$$

Так как для моделирования использовался полином 3 степени, коэффициенты c_I получались очень большими, что приводило к большой погрешности при перекрестной проверке. Для решения данной проблемы был использован метод L_1 регуляризации. При этом модель (3) была преобразована следующим образом:

$$\hat{f}(X) = \sum_{I} c_I x_1^{i_1} x_2^{i_2} \cdots x_n^{i_n} + \lambda \sum_{I} |c_I|, \quad (7)$$

где λ – параметр регуляризации. Тогда выражение (4) свелось к виду:

$$\sum_{i} \left(y - \hat{f}(X)\right)^2 \to min. \quad (8)$$

Второй член в (7) ограничивает рост коэффициентов модели c_I. Параметр регуляризации λ был выбран по результатам перекрестной проверки.

Метод перекрестной проверки заключается в случайном разделении исходных данных на тестовое множество и тренировочное множество. Зависимость строится на тренировочном множестве, и затем проверяется на тестовом. В данной работе объем тестового множества был выбран равным 20%. По результатам нескольких выполнений процедуры перекрестной проверки наиболее оптимальный параметр регуляризации λ казался равным

0.12. На рисунке 42 представлена график среднеквадратичного отклонения (8) в зависимости от λ.

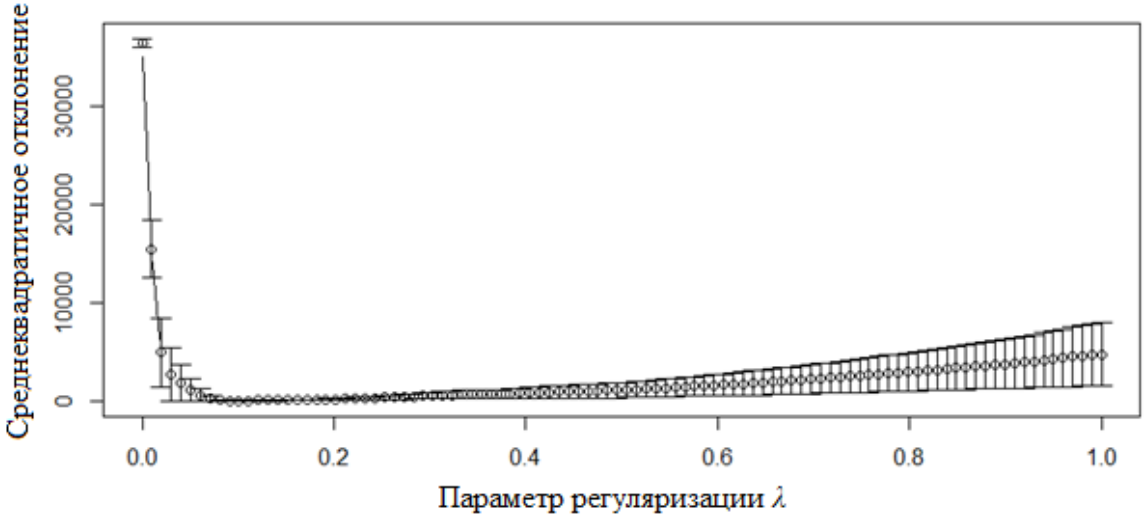


Рисунок 42 – Зависимость среднеквадратичного отклонения от параметра регуляризации λ по результатам перекрестной проверки

Вычисления и построения графиков проводились в компьютерной программе, функционирующей на языке программирования R, предназначенном для статистической обработки данных.

Исходные данные для получения зависимости: химические показатели проб пластовой воды

Количество проб: 30.

Количество переменных: 6. Это катионы и анионы "HCO_3", "SO_4","CL", "Ca", "Mg", "Na+K".

Прогнозируемая величина: Вязкость

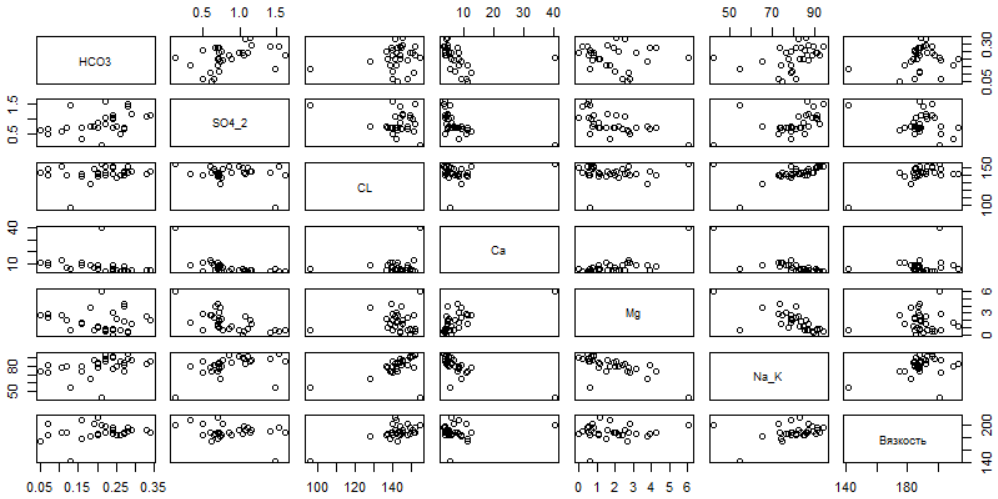


Рисунок 43 – Диаграмма рассеяния исходных данных

Из диаграммы рассеяния видно, что для Cl, Ca и Na+K присутствуют значения, сильно отличающиеся от остальных. Это усложняет получения зависимости, поэтому их пришлось удалить (образцы 13 и 17), получив рисунок 44.

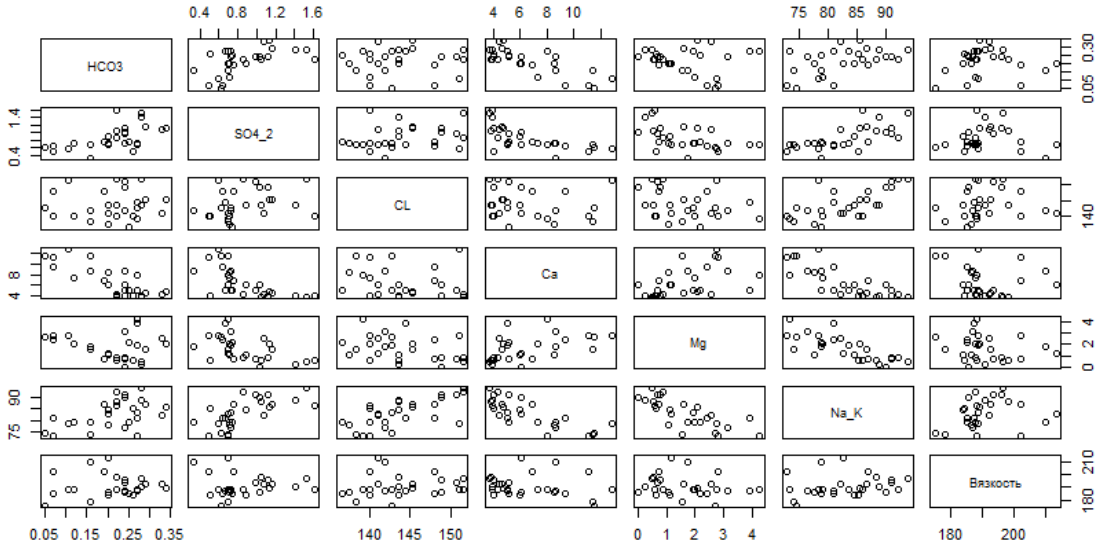


Рисунок 44 – Диаграмма рассеяния очищенных данных

- Для получения эмпирической зависимости использовалась полиномиальная регрессия с L1 регуляризацией.
- Порядок полинома: 3. Для более высокого порядка коэффициенты при членах полинома больших степеней были близки к нулю (порядка 10^{-4}).
- Для перекрестной проверки использовалось разбиение данных 20:80% (принцип Парето).
- По результатам перекрестной проверки оптимальный параметр регуляризации был выбран равным 0.12.

Символьное соответствие независимых переменных и полученные коэффициенты эмпирической зависимости представлены в таблице 9.

Таблица 9 – Символьное соответствие и коэффициенты эмпирической зависимости

HCO3	SO4_2	Cl	Ca	Mg	Na_K
a	b	c	d	e	f

Коэффициенты эмпирической зависимости							
c_0	b	d	ab	df	a^3	a^2d	ab^2
160.3849	11.29534	1.518251	92.04625	0.09456598	-1054.994	-6.269985	38.15567
abe	b^2d	bd^2	bde	be^2	d^2e	e^3	ef^2
40.54556	-5.463194	-0.689847	-0.082319	-0.733938	0.016158	0.0692214	-0.001062

В результате математических вычислений была получена эмпирическая зависимость поведения вязкости мицеллярного раствора в зависимости от химического состава пластовых вод.

$$y=c_0+11.29534\cdot b+1.518251\cdot d+92.04625\cdot ab+0.09456598\cdot df-$$
$$-1054.994\cdot a^3-6.269985\cdot a^2d+38.15567\cdot ab^2+40.54556\cdot abe-5.463194\cdot b^2d-$$
$$-0.689847\cdot bd^2-0.082319\cdot bde-0.733938\cdot be^2+0.016158\cdot d^2e+0.0692214\cdot e^3-$$
$$0.001062\cdot ef^2 \quad (9)$$

Погрешность

- Относительная погрешность для очищенных данных в среднем составляет 2.4%.
- Относительная погрешность для удаленных данных (образцы 13 и 17) составляет 1.4% и 0.6%, соответственно, что подтверждает корректность полученной зависимости.

3.5 Фильтрационные исследования эффективности разработанного мицеллярного раствора на насыпных моделях керна

Поведение состава в пористой среде оценивалось на насыпной модели нефте- и водонасыщенного керна, а также на модели керна с остаточной нефтенасыщенностью.

Фильтрационная установка, на которой проводились испытания, и методика исследований были описаны в данной работе во 2 главе. Кернодержатель, представляющий из себя прозрачную трубку с внутренним диаметром 23 мм и длиной 230 мм, забивали предварительно размолотую, вымытую и высушенную естественную породу с размером частиц 106-150 мкм. Фракционирование песка выполняли с использованием аналитической просеивающей машины Retsch серии AS 200 (Германия). Делители фаз заполняли нефтью, пластовой водой и разработанным мицеллярным раствором. Подача реагента с расходом 3 мл/мин обеспечивалась насосом высокого давления. Контроль давления на входе и выходе из кернодержателя обеспечивали электронные датчики давления. Противодавление на выходе из

керна устанавливалось постоянным и составляло 0,5 МПа. Объем пор кернодержателя – 49,5 см^3.

Первым этапом фильтрационных испытаний были исследованы взаимодействия мицеллярного раствора с нефтью. После того, как установка полностью собрана с помощью насоса через делитель фаз, производится заполнение кернодержателя пластовой водой пласта $Б_2$ Боровского месторождения. После появления первых капель воды на выходе из кернодержателя с помощью вентиля создается противодавление в 0,5 МПа для качественного заполнения водой и устранения пустот.

После прокачки воды в количестве нескольких поровых объемов на вход кернодержателя производим подачу нефти пласта $Б_2$ Боровского месторождения, который содержится в другом делителе фаз. На выходе из кернодержателя стабильно поддерживается противодавление 0,5 МПа.

Прокачка нефти осуществляется в количестве нескольких поровых объемов. Качество заполнения кернодержателя нефтью контролируется с помощью определения обводненности нефти на выходе. Целевым значением обводненности, которым характеризует качественное заполнение кернодержателя нефтью, является обводненность, равная 0.

Затем приступаем непосредственно к фильтрационным исследованиям поведения реологических свойств мицеллярного состава при контакте с нефтью. При этом фиксируется давление на входе в кернодержатель при том, что на выходе из кернодержателя стабильно поддерживается противодавление 0,5 МПа. Результаты представлены на рисунке 45. При подаче состава в нефтенасыщенную модель керна происходит снижение давления с 1,92 МПа до 0,58 МПа, причем скачкообразное падение давления наблюдается при подаче состава в диапазоне от 0,2 до 0,45 порового объема, далее при увеличении расхода реагента давление снижается плавно. Снижение давления на входе в керн и улучшение фильтрации нефти в пористой среде происходит за счет снижения вязкости нефти (рис. 45). Введение ПАВ способствует изменению молекулярной подвижности групповых компонентов нефтяных дисперсных

систем и структурно-механических свойств нефти, улучшая ее реологические и фильтрационные свойства [54].

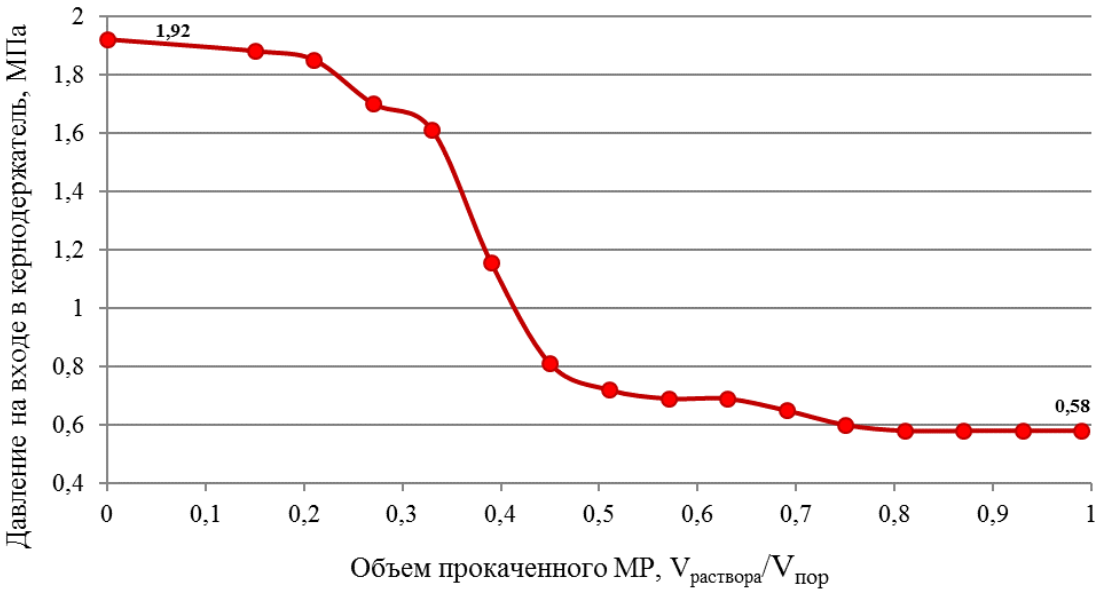


Рисунок 45 – Зависимость давления на входе от объема прокаченного мицеллярного раствора в нефтенасыщенный керн, выраженного в долях порового объема кернодержателя.

При подаче 0,2 объема пор состава в «промытый» керн давление повышается до 0,99 МПа. Более низкое значение давления связано с наличием в «промытом» керне остаточной нефти, которая ограничивает рост вязкости, изменяя строение мицелл за счет процесса солюбилизации нефти [52].

В водонасыщенном керне состав ведет себя иначе, чем в нефтенасыщенном. Результаты представлены на рисунке 46. При прохождении 0,2 объема пор мицеллярного раствора наблюдается плавное повышение давления до 1,16 МПа, связанное с повышением вязкости состава (рис. 46) за счет увеличения размера и изменения поверхностного заряда мицелл при взаимодействии с солями пластовой воды (рис. 39).

Далее проводилась фильтрация состава на модели керна с остаточной нефтенасыщеностью (рис. 47). Остаточная нефтенасыщенность создавалась путем прокачки воды через нефтенасыщенный керн до полного обводнения жидкости на выходе из керна.

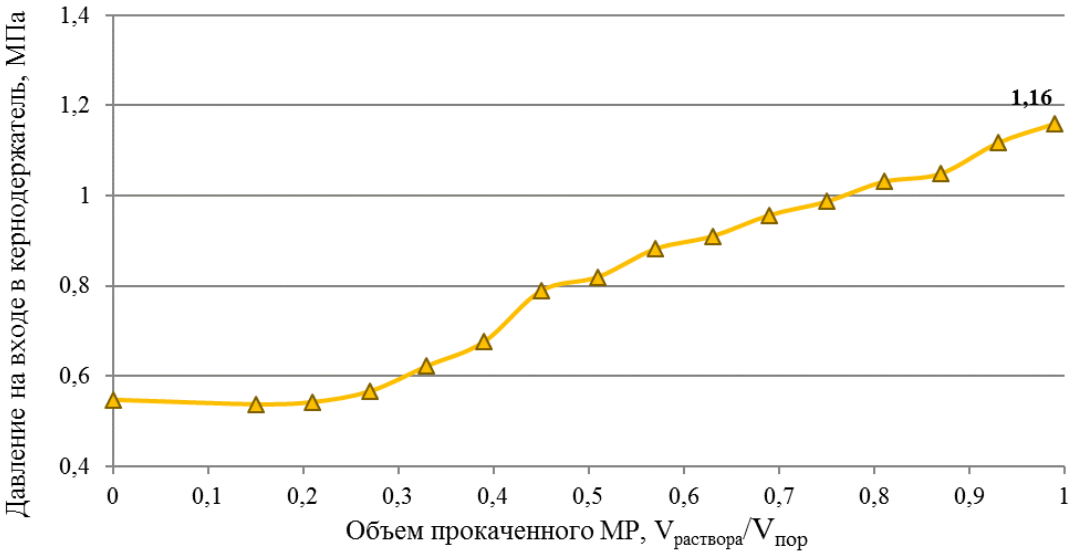


Рисунок 46 – Зависимость давления на входе от объема прокаченного мицеллярного раствора в водонасыщенный керн, выраженного в долях порового объема кернодержателя

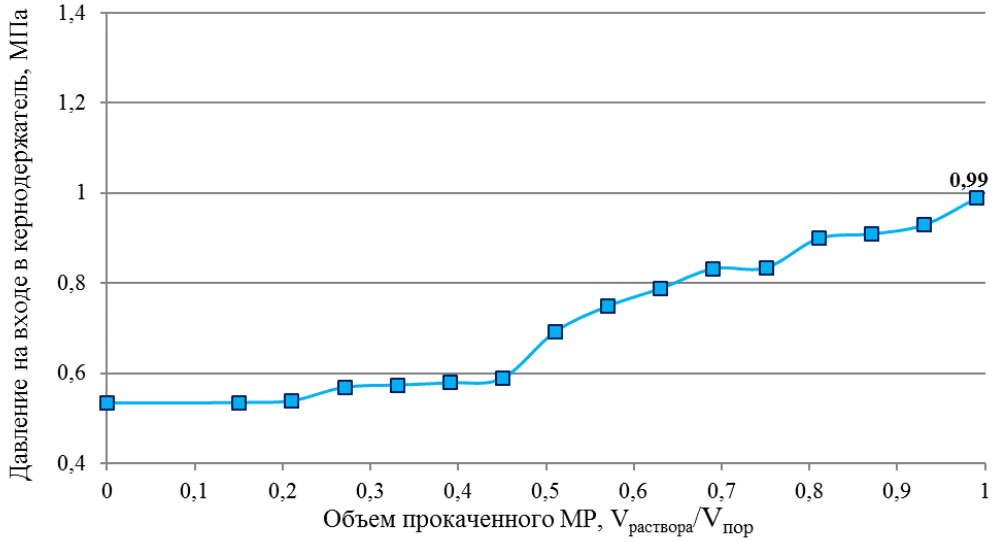


Рисунок 47 – Зависимость давления на входе от прокаченного объема мицеллярного раствора в промытый водой нефтенасыщенный керн, выраженного в долях порового объема кернодержателя

Результаты, полученные на фильтрационной установке ПИК-ОФП-1-40-АР/РР (АО "Геологика", Россия), подтвердили полученные результаты, представленных на рисунках 45-47.

Выводы к главе 3

Результаты экспериментальных исследований показали, что сочетание анионного (лаурилсульфат натрия), неионного (нонилфенол со степенью

оксиэтилирования 10) и цвиттерионного ПАВ (кокоамидопропилбетаин) позволяет создать водные растворы, обладающие селективным и комплексным действием. Предложенный мицеллярный раствор при обработке нефтенасыщенных пропластков призабойной зоны пласта (ПЗП) позволяет уменьшить вязкость нефти, снизить межфазное натяжение на границе «нефть – состав» и улучшить ее фильтрационные свойства, изменяет смачиваемость породы, что приводит к повышению коэффициента продуктивности и дебита скважины. При взаимодействии мицеллярного раствора с пластовой водой происходит рост вязкости состава и формируется экран в водонасыщенных пропластках. Образованный экран изменяет фильтрационные потоки в ПЗП, перераспределяя состав в нефтенасыщенные пропластки. Таким образом, при воздействии мицеллярным раствором на призабойную зону обводненного нефтяного пласта обеспечивается выравнивание профиля притока, стимулируется приток нефти из нефтенасыщенных и ограничивается водоприток из водонасыщенных пропластков.

ГЛАВА 4 ПРОВЕДЕНИЕ ОПЫТНО-ПРОМЫСЛОВЫХ ИСПЫТАНИЙ РАЗРАБОТАННОГО СОСТАВА НА ТЕРРИГЕННЫХ КОЛЛЕКТОРАХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ САМАРСКОЙ ОБЛАСТИ И ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРЕДЛАГАЕМОЙ ТЕХНОЛОГИИ

В данной главе диссертационной работы представлены критерии отбора скважин под проведение опытно-промысловых испытаний (ОПИ), описание технологического процесса закачки МР, краткие геолого-физические характеристики объектов испытаний, результаты проведения ОПИ разработанного мицеллярного раствора.

4.1 Критерии отбора скважин под опытно-промысловые испытания и краткие характеристики выбранных объектов

При подборе скважин-кандидатов для обработки призабойной зоны МР были выбраны критерии, представленные в таблице 10.

Таблица 10 – Критерии отбора скважин под ОПИ

Параметры	Значения
Тип коллектора	Терригенный
Проницаемость, мкм^2	более 0,8
Перфорированная мощность пласта, м	2-7
Пластовая температура, °С	20-40
Вязкость в пластовых условиях, мПа·с	30-200
Приемистость, м^3/сут	более 100
Минерализация пластовой воды, г/л	более 150
Обводненность, %	более 90%
Дебит нефти, т/сут	менее 7
Причины высокой обводненности	Образование конуса подошвенной воды

Теоретическое обоснование и результаты лабораторных исследований были представлены на научно-техническом совете при АО «Самаранефтегаз» По результатам доклада и последующих обсуждений было принято решение о проведении обработок прискважинной зоны продуктивных пластов трех добывающих скважин. В результате анализа геолого-технической информации для проведения ОПИ были выбраны три скважины: одна скважина на Объекте

1 и две скважины на Объекте 2. Оба объекта представлены терригенным пластом Б2.

Объект №1

Пласт Б2 Объекта 1 приурочен к отложениям бобриковского горизонта и представлен песчаником, залегающим в глинисто-алевролитовой пачке, с включением углистого сланца. Коллекторами служат прослои песчаника кварцевого, разнозернистого, различной степени крепости, участками рыхлого. Эффективная нефтенасыщенная толщина изменяется от 1,4 до 17,9 м, в среднем составляет 9,2 м. Коэффициент песчанистости – 0.60, расчлененности – 2,4. Открытая пористость составляет в среднем 19,8 %, в т.ч. по нефтенасыщенной части пласта – 20,4 %, по водонасыщенной части – 17,2 %. Абсолютная проницаемость в среднем составляет 1,627 мкм^2, в т.ч. по нефтенасыщенной части пласта – 1,979 мкм^2, по водонасыщенной на порядок ниже – 0,267 мкм^2. Пластовая температура составляет 31˚С. Вязкость нефти в условиях пласта находится в диапазоне 25,1 - 35,9 мПа·с. Общая минерализация пластовых вод данного объекта находится в пределах 230,6 - 268,4 г/л.

Объект №2

Пласт Б2 Объекта 2 также приурочен к отложениям бобриковского горизонта и сложен песчаниками кварцевыми, в основном мелкозернистыми, реже разнозернистыми, участками алевритистыми, в различной степени отсортированными, разделенными более плотными породами (в основном алевролитами и глинами). В нефтенасыщенной части пласт, в основном, представлен монолитным или слабо расчленённым по мощности высокопроницаемым песчаником. Общая нефтенасыщенная толщина пласта меняется от 1,2 до 29,8 м. Коэффициент песчанистости равен 0,97, расчленённость – 1,4. Открытая пористость составляет в среднем 21,67 %, в т.ч. по нефтенасыщенной части пласта – 22,7 %, по водонасыщенной части - 19,62 %. Абсолютная проницаемость в среднем составляет 1,84 мкм^2, в т.ч. по нефтенасыщенной части пласта – 2,64 мкм^2, по водонасыщенной на порядок ниже - 0,94 мкм^2. При пластовой температуре, равной 31,2 ˚С, динамическая

вязкость пластовой нефти составляет 62,67 мПа·с. Минерализация вод пласта Б2 составляет 251,68 г/л.

4.2 Описание лабораторных исследований с целью оценки эффективности разработанного мицеллярного раствора под условия скважины-кандидата

При подборе скважин-кандидатов на проведение обработки призабойной зоны МР проводились тестовые лабораторные испытания по исследованию реологического поведения МР с пластовыми флюидами, с использованием реометра Anton Paar RheoCompass при скорости сдвига в диапазоне от 1 до 100 $с^{-1}$.

При реакции МР с пластовой водой скважины №1 Объекта 1 наблюдается увеличение вязкости смеси до 128 мПа·с. График зависимости динамической вязкости МР, пластовой воды скв.1 Объекта 1 и смеси пластовой воды с МР в массовом соотношении 1:1 от скорости сдвига представлен на рисунке 48.

Далее были проведены исследования по оценке снижения динамической вязкости нефти с МР. Вязкость разгазированной нефти составляла 225,1 мПа·с (при скорости сдвига 40 $с^{-1}$). При смешении нефти и МР при массовом соотношении 1:1 вязкость смеси снизилась до 16,4 мПа·с (рисунок 49). При взаимодействии МР с пластовой водой скважины №1 Объекта 2 происходит увеличение вязкости смеси до 116,1 мПа·с.

График зависимости динамической вязкости МР, пластовой воды скважины №1 Объекта 2 и смеси пластовой воды с МР в массовом соотношении 1:1 от скорости сдвига представлен на рисунке 50.

Далее были проведены исследования влияния МР на вязкость нефти Объекта 2. Вязкость разгазированной нефти составляет 151,9 мПа·с. При контакте нефти и МР при массовом соотношении 1:1, вязкости смеси составила 7,25 мПа·с (рис.51).

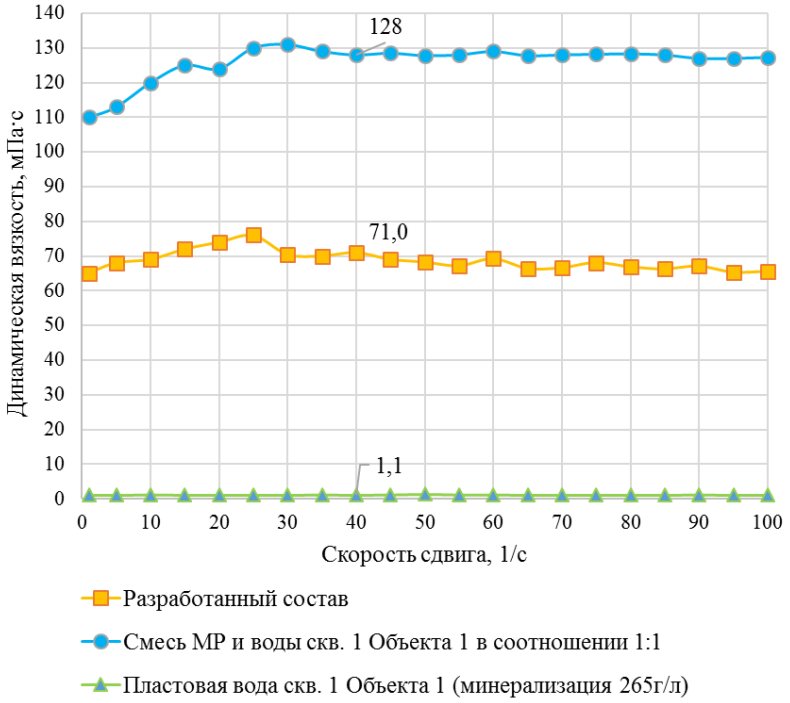


Рисунок 48 – Зависимость динамической вязкости МР, пластовой воды скважины №1 Объекта 1 и смеси пластовой воды с МР в массовом соотношении 1:1 от скорости сдвига

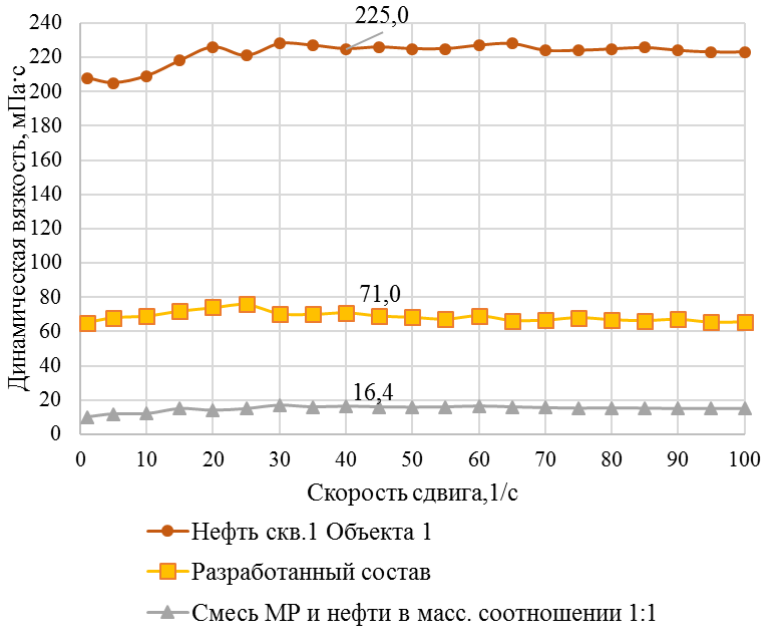


Рисунок 49 – Зависимость динамической вязкости МР, нефти скважины №1 Объекта 1 и смеси нефти с МР в массовом соотношении 1:1 от скорости сдвига

Лабораторные исследования динамической вязкости разработанного мицеллярного раствора также проводились с пластовыми флюидами скважины №2 Объекта 2.

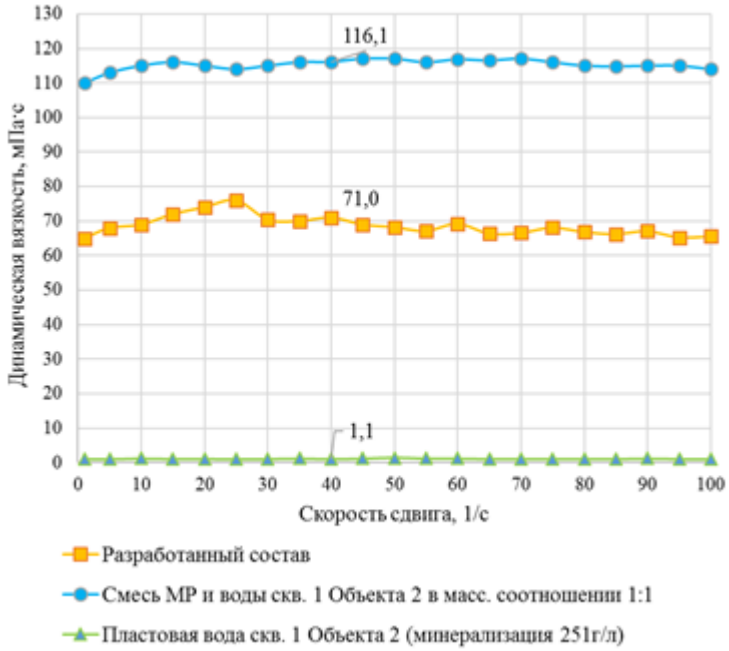


Рисунок 50 – Зависимость динамической вязкости МР, пластовой воды скважины №1 Объекта 2 и смеси пластовой воды с МР в массовом соотношении 1:1 от скорости сдвига

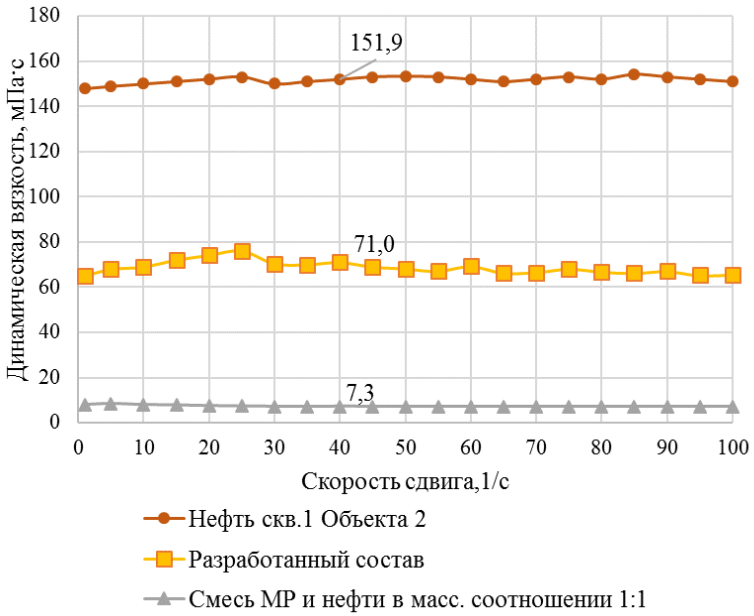


Рисунок 51 – Зависимость динамической вязкости МР, нефти скв.1 Объекта 2 и смеси нефти с МР в массовом соотношении 1:1 от скорости сдвига

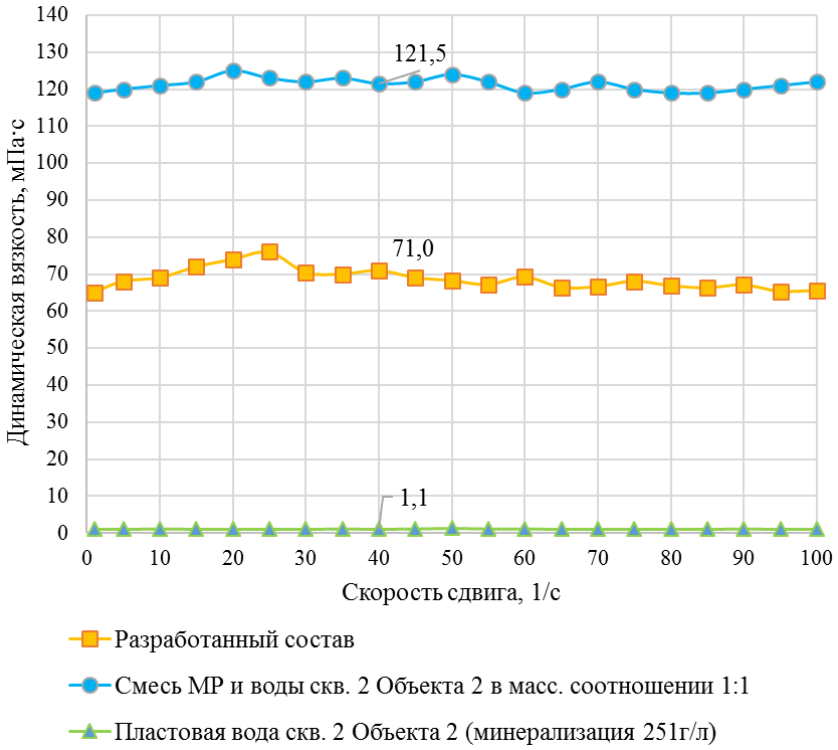


Рисунок 52 – Зависимость динамической вязкости МР, пластовой воды скважин № 2 Объекта 2 и смеси пластовой воды с МР в массовом соотношении 1:1 от скорости сдвига

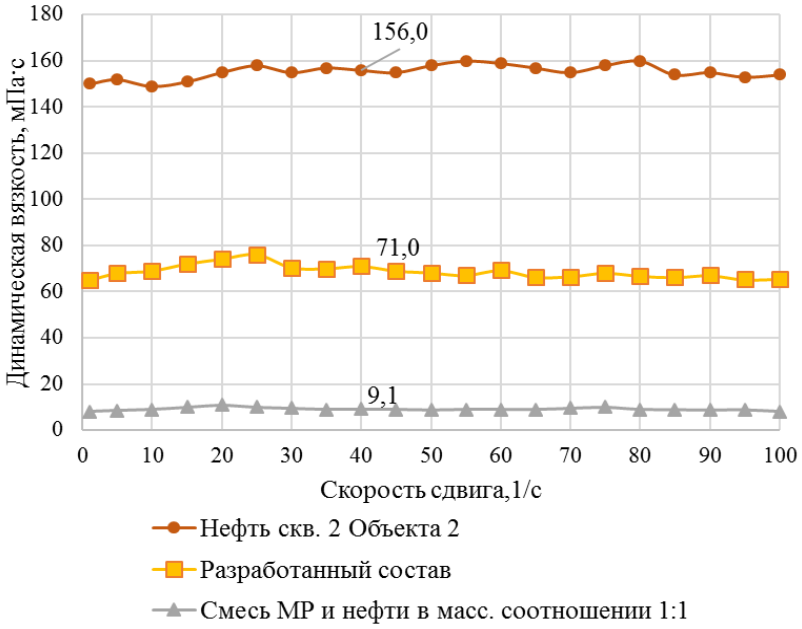


Рисунок 53 – Зависимость динамической вязкости МР, пластовой воды скважины №2 Объекта 2 и смеси пластовой воды с МР в массовом соотношении 1:1 от скорости сдвига

При взаимодействии МР с пластовой водой рассматриваемого объекта происходит увеличение вязкости смеси до значения – 121,5 мПа·с. Зависимость динамической вязкости МР, нефти скважины 2 Объекта 2 и смеси нефти с МР в массовом соотношении 1:1 от скорости сдвига представлена на рисунке 52

Далее проводились исследования по реакции раствора с нефтью данного объекта. При разгазировании вязкость нефти составляет 156 мПа·с. При смешении нефти и МР при массовом соотношении 1:1, вязкости смеси составляет 9,1 мПа·с. Зависимость динамической вязкости МР, пластовой воды скважины № 2 Объекта 2 и смеси пластовой воды с МР в массовом соотношении 1:1 от скорости сдвига представлена на рисунке 53.

4.3 Описание технологического процесса закачки мицеллярного раствора

Перед обработкой добывающих скважин МР необходим подбор состава к условиям рассматриваемого объекта (пластовая температура, минерализация пластовых вод, вязкость нефти, причина обводнения и др.) и проведение лабораторных исследований по определению реологического поведения мицеллярного раствора с пластовыми флюидами, смачивающей способности подобранного состава, поверхностно-активного натяжения на границе «МР-нефть». Следует отметить последовательность приготовления раствора: в теплую пресную воду добавляется Неонол АФ 9-10, вслед добавляется анионный ПАВ - лаурил сульфат натрия, после тщательного перемешивания, добавляют кокоамидопропилбетаин.

Проведение технологической операции закачки разработанного мицеллярного раствора в нефтяную добывающую скважину включает в себя следующие действия:

1) Выполнить подъем глубинно-насосного оборудования (ГНО);

2) Подготовить площадку под посадку пакера, проскреперовав эксплуатационную колонну с промывкой скважины водой до выхода чистого раствора на устье.

3) Рекомендуется проведение комплекса геофизических исследований скважин;

4) Спуск колонны насосно-компрессорных труб (НКТ) с воронкой и установка пакера.

5) Опрессовка НКТ и посадка пакер.

6) Определение приемистость скважины. При приёмистости скважины более 200 $м^3$/сут при давлении 80 атм произвести обработку призабойной зоны разработанным составом. При приёмистости скважины менее 200 $м^3$/сут при давлении 80 атм произвести обработку призабойной зоны с целью увеличения приёмистости с последующим отбором продуктов реакции с помощью свабирования, и далее произвести обработку призабойной зоны разработанным составом.

7) Приготовление рассчитанного объема мицеллярного раствора. Объем приготовленного раствора составляет не менее 1 $м^3$ состава на 1м перфорированной толщины;

8) Закачка буферной оторочки разбавленной пресной водой пластовой воды в соотношении 1:1 в объеме 0,5-1 $м^3$, вслед за ней мицеллярного раствора в скважину.

9) Продавка состава в пласт буферной оторочкой

10) Срыв пакера и подъем колонны НКТ с воронкой.

11) Монтаж и спуск ГНО.

12) Освоение скважины и пуск в эксплуатацию.

Для проведения технологических операций по интенсификации добычи и ограничения водопритока мицеллярными растворами необходимо следующее оборудование:

1) Вакуумный бойлер (с железной емкостью) для приготовления и транспортировки мицеллярного раствора;

2) Насосный агрегат ЦА-320;

3) Автоцистерны (АЦ-10).

4.4 Результаты опытно-промысловых испытаний разработанного мицеллярного раствора

Параметры скважины №1 Объекта 1 до и после ГТМ представлены в таблице 11 и на рисунке 54. Было закачано 7 м^3 раствора, из расчета 1м^3 состава на 1м перфорации.

Таблица 11 - Параметры скважины №1

Наименование показателя	До ГТМ	Планируемые параметры	После ГТМ
Дебит жидкости, м^3/сут	97	101	106
Дебит нефти, т/сут	5,063	9,6	10,78
Обводненность, %	94,2	89	88,7
Динамический уровень, м	1113		1010
Насос	ЭЦН5-125-1200	ЭЦН5-125-1200	ЭЦН5-125-1200

Запускной прирост дебита скважины после проведения ГТМ составил 5,9 т/сут. Обводненность при запуске скважины составила 88,7%.

В результате проведения обработки призабойной зоны МР с момента вывода скважины №1 Объекта 1 на режим и за последующие 60 суток работы дополнительная добыча нефти составила 196 тонн нефти.

По второму объекту обрабатывались две скважины №2 и №3. Режим работы скважины №2 представлен в таблице 12 и на рисунке 55.

Таблица 12 – Параметры скважины №2

Наименование показателя	До ГТМ	Планируемые параметры	После ГТМ
Дебит жидкости, м^3/сут	166	125	172
Дебит нефти, т/сут	4,1	9,29	4,68
Обводненность, %	97,3	92	97,0
Насос	ЭЦН5-125-550	ЭЦН5-125-650	ЭЦН5-125-650

Следует отметить, в связи с низкой температурой окружающей среды, равной - 3˚С, неионогенный ПАВ застыл и для его прогрева была использована ППУ. Была выполнена закачка раствора в количестве 5,5 м^3, из расчета 1,1м^3 состава на 1м перфорированной толщины, но с меньшей концентрацией. Обработка острым паром и снижение общей концентрации ПАВ, а также их соотношения привело к снижению эффективности МР.

Запускной прирост дебита скважины 0,6 т/сут. Обводненность продукции скважины при запуске составила 97,0%. Текущая обводненность 96,6 %.

В результате проведения обработки призабойной зоны мицеллярным раствором с момента вывода скважины №1 Объекта 2 на режим и за последующие 50 суток работы дополнительная добыча нефти составила 49 тонн нефти.

Результаты проведения ОПИ по скважине №3 представлены в таблице 13 и на рисунке 56.

Таблица 13 – Параметры скважины №3

	До ГТМ	Планируемые параметры	После ГТМ
Дебит жидкости, $м^3$/сут	127	132	177
Дебит нефти, т/сут	5,068	8,979	9,632
Обводненность, %	95,6	93	94
Динамический уровень, м	28		365
Насос	ЭЦН5-80-1550	ЭЦН5-125-1250	ЭЦН5-125-1250

Следует отметить смену ЭЦН, а также повышение дебита жидкости относительно запланированного. Была выполнена закачка раствора в количестве 3 $м^3$, из расчета 1,2 $м^3$ состава на 1м перфорированной толщины.

Запускной прирост дебита скважины составил 5,8 т/сут. Обводненность при запуске 94,0%.

Обработка МР призабойной зоны скважины обеспечила запланированный дебит по нефти, но через 6 дней успешной работы произошел прорыв экрана по причине высокого темпа отбора жидкости (запланированный - 132 $м^3$/сут, фактический – 177 $м^3$/сут) и малого объема закаченного мицеллярного раствора. Вследствие прорыва наблюдается повышение динамического уровня с 365 м до 229 м и резкое падение дебита нефти, что привело к отсутствию дополнительной добычи.

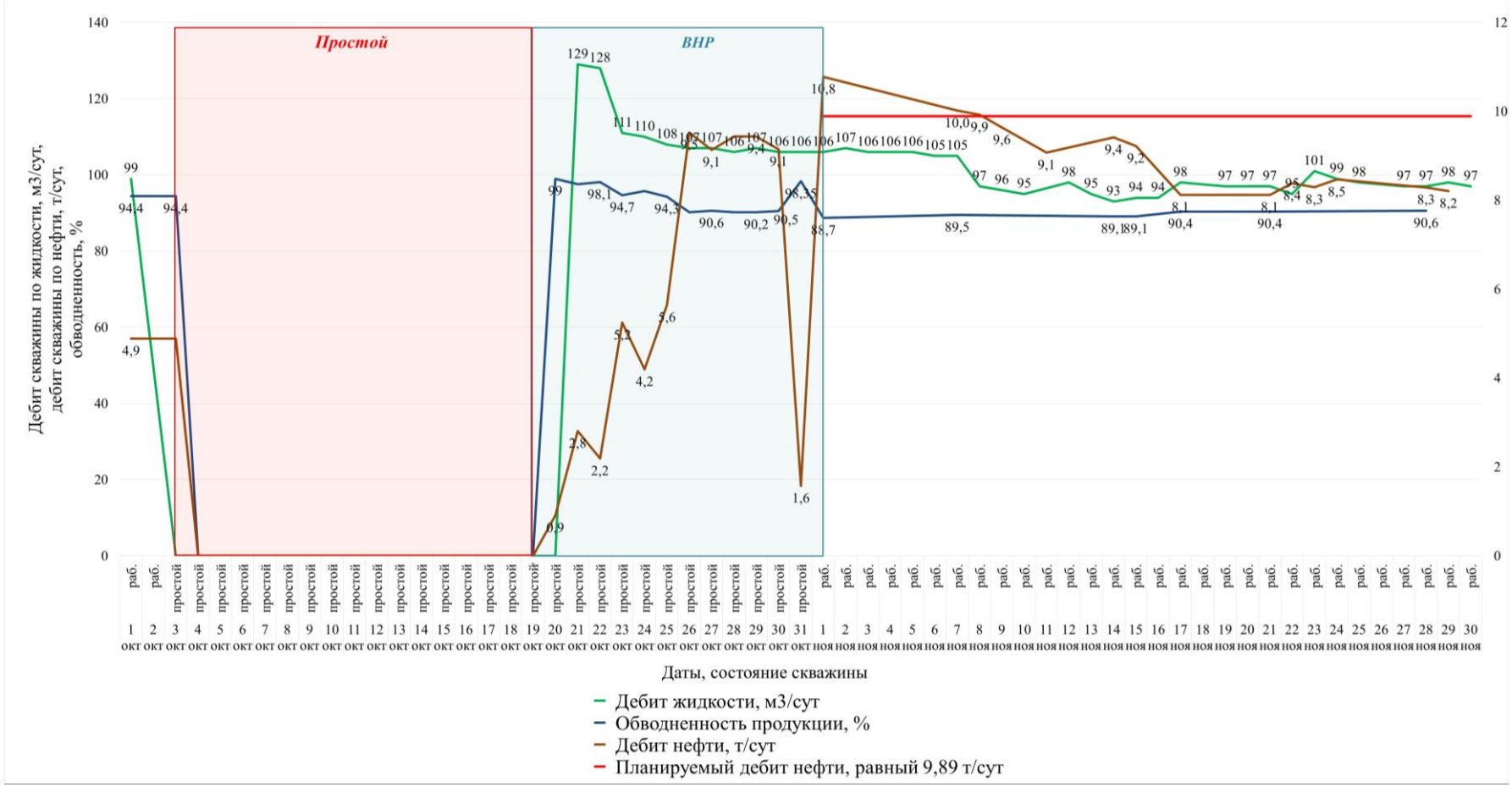


Рисунок 54 – Параметры работы скважины 1 объекта 1 до и после обработки призабойной зоны МР

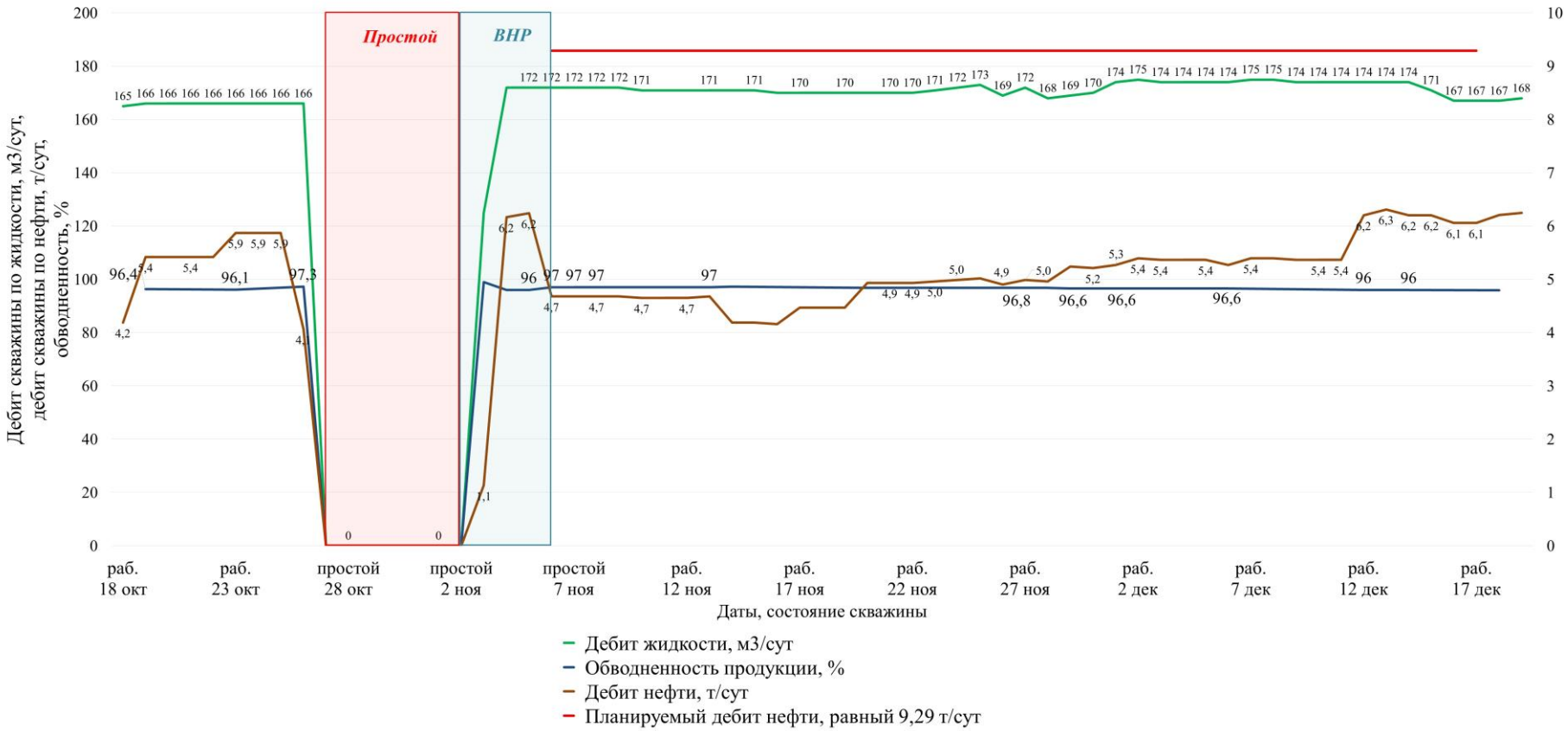


Рисунок 55 – Параметры работы скважины 1 объекта 2 до и после обработки призабойной зоны МР

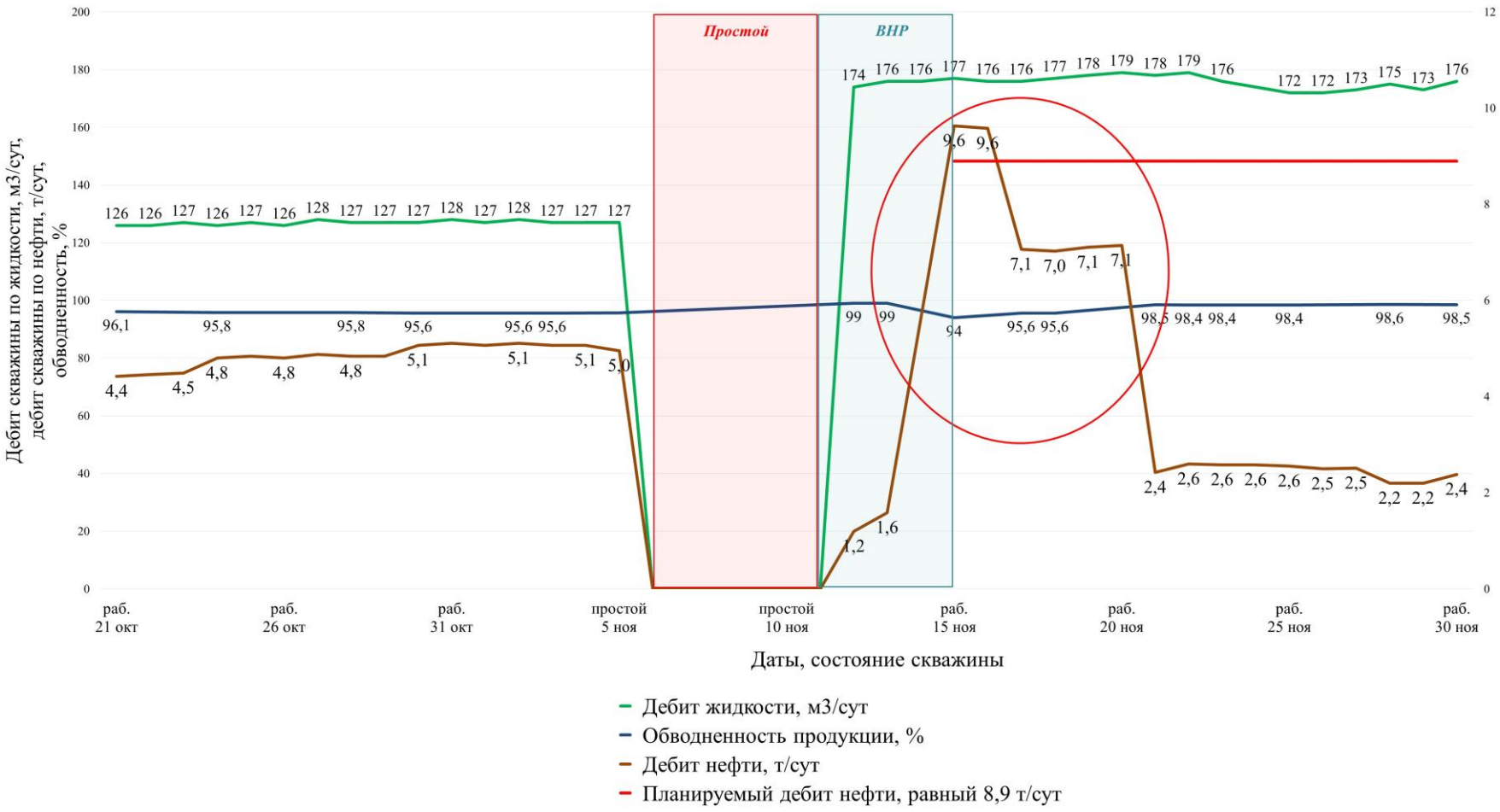


Рисунок 56 – Параметры работы скважины 2 объекта 2 до и после обработки призабойной зоны МР

По результатам ОПИ следует отметить, что технология интенсификации добычи высоковязкой нефти и ограничения водопритока пласта мицеллярным раствором селективного действия выполняется на стандартном оборудовании и не требует дополнительных подготовительных работ.

В результате опытно-промысловые испытания позволили вынести следующие рекомендации:

1. Для более четкого понимания поведения состава в пласте рекомендуется проведение геофизических исследований скважины до и после закачки разработанного состава.
2. Рекомендуется увеличение объема закачки на 1 м вскрытой толщины пласта.
3. Необходимо строгое соблюдение условий приготовления состава:

- обеспечение выбранного соотношения и общей концентрации ПАВ;
- температурный режим;
- последовательность смешения компонентов.

5. Рекомендуется рассмотреть возможность сочетание закачки состава с технологией очистки призабойной зоны пласта.
6. Рассмотреть возможность применения состава на низкопроницаемых коллекторах.

4.5 Оценка технико-экономического эффекта от применения технологии

В работе также выполнена оценка экономического эффекта от внедрения мероприятия на скважине 1 объекта 1. Скважина запущена в действие 01.11.2016 года. По истечению 7 месяцев дебит нефти вернулся к показателям до ГТМ, соответственно дополнительная добыча нефти составила 343 тонны.

Экономическая эффективность была рассчитана специалистами экономического блока компании – недропользователя АО «Самаранефтегаз», на объектах которой проводилась апробация разработанного состава и технологии его применения.

Расчет выполнялся в налоговых ценах 2017 года в соответствии с действующим Налоговым кодексом РФ при фактических ценах и условия добычи нефти в АО «Самаранефтегаз» в 2017 году.

Расчет выполнен при цене нефти на внешнем рынке 50 долларов за баррель.

Цена реализации за вычетом экспортной пошлины составила 15 627,7 руб./т. Ставка НДПИ принята 7975 руб./т. Инвестиции в себестоимости составили 1,734 млн. руб. Дисконтированный чистый денежный поток (NPV) составил 0,66 млн. руб.

Вывод к главе 4

Выполнена оценка эффективности обработок призабойной зоны мицеллярными растворами по опытно-промысловым испытаниям на трех скважинах. По результатам воздействия мицеллярным раствором селективного действия получены следующие данные: вывод скважины №1 Объекта 1 на режим с запускным приростом по нефти 5,9 т/сут, скважины №1 и №2 Объекта 2 с приростом 0,6 т/сут и 5,8 т/сут, соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные теоретические и экспериментальные исследования позволяют сделать следующие выводы:

1. Анализ существующих технологий интенсификации добычи высоковязкой нефти и ограничения водопритока к скважинам с использованием водных растворов поверхностно-активных веществ, показал перспективность использования смесевых ПАВ, позволил определить области применения и направления совершенствования применяемых технологий, а также сформулировать основные требования к разрабатываемым МР.

2. Проведены экспериментальные исследования поверхностных и реологических свойств МР различного химического состава.

3. Разработан водный МР на основе смеси анионного, неионного и цвиттерионного ПАВ, который обеспечивает селективное изменение реологических характеристик пластовых флюидов при их контакте с МР.

4. На основании результатов лабораторных исследований разработана методика прогноза изменения вязкости МР при их смешении с водами различной минерализации (на примере пластовых вод месторождений юга Самарской области);

5. Результаты фильтрационных исследований, выполненных на насыпных моделях пласта с различной водонефтенасыщенностью, показали, что разработанный МР обладает комплексным действием:

- способен изменять смачиваемость терригенных пород;
- обеспечивает образование в водонасыщенной пористой среде водоизоляционного экрана;
- улучшает реологические свойства высоковязкой нефти.

6. На основании проведенных теоретических и экспериментальных исследований разработана технология применения МР селективного действия с целью интенсификации добычи высоковязкой нефти и ограничения водопритока к скважине.

7. Результаты опытно-промысловых испытаний показали, что использование разработанной технологии, основанной на закачке водных МР в призабойную зону скважины терригенных пластов, является перспективной и позволяет интенсифицировать добычу высоковязкой нефти и ограничить водоприток к скважине.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ГНО - глубинно-насосное оборудование

КАПБ - кокоамидопропил бетаин

ККМ - критическая концентрация мицеллообразования

МПЗ – мицеллярно-полимерное заводнение

МР – мицеллярный раствор

НКТ – насосно-компрессорные трубы

НПАВ - неионогенное поверхностно-активное вещество

ОПИ – опытно-промысловые испытания

ПАВ – поверхностно-активное вещество

ПЗП – призабойная зона пласта

ТРИЗ - трудноизвлекаемые запасы

ЭЦН – электрический центробежный насос

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Адамсон, А. Физическая химия поверхностей / А. Адамсон // М.: Мир. – 1979. – 586 с.

2. Айвазян, С.А. Прикладная статистика: Моделирование и первичная обработка данных / С.А. Айвазян, И.С. Енюков, Л.Д. Мешалкин // М.: Финансы и статистика. – 1983. – 471с.

3. Алтунина, Л.К. Применение термотропных гелей для повышения нефтеотдачи / Л.К. Алтунина, В.А. Кувшинов // Нефтеотдача. – 2002. – № 5. – С. 28-35.

4. Алтунина, Л.К. Технологии ИХН СО РАН для увеличения охвата пласта и интенсификации добычи нефти месторождений, разрабатываемых заводнением и паротепловым воздействием / Л.К. Алтунина, В.А. Кувшинов // Интервал. – 2003. – № 6-7. – С. 23-30.

5. Асанбаева, Д. Н. Изучение распределения неионогенных поверхностно-активных веществ (НПАВ) между нефтью и водой / Д.Н. Асанбаева, Т.З. Конюхова, Т.Н. Максимова //Труды института: БашНИПИнефть. – 1980. – №59.

6. Бабицкая, К.И. Исследование эффективности нефтевытесняющих композиций на основе промежуточного продукта производства сульфонатных присадок / К.И. Бабицкая, В.П. Городнов, В.В. Коновалов // Труды XIX Междунар. симп. им. акад. М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр». – Томск. – 2015.

7. Бабицкая, К.И. Исследование влияния размера мицелл на эффективность вытеснения остаточной нефти / Бабицкая К.И., Коновалов В.В., Чихерева Т.В. // Известие Вузов. Нефть и газ. – №5. – 2015. – С.36-40.

8. Бабицкая К.И., Склюев П.В., Коновалов В.В., Царьков И.В., Жидкова М.В. Мицеллярный раствор для извлечения нефти: пат. 2610952 Рос. Федерация. E21B 43/22, заявитель и патентообладатель: ФГБОУ ВПО «СамГТУ». – №2015124836; заявл. 25.06.2015 г.; опубл. 17.02.2017 г. 6 с. 3 ил.

9. Башкирцева, Н.Ю. Самоотклоняющаяся кислотная композиция / Н.Ю. Башкирцева, Р.Р. Рахматуллин, Д.А. Куряшов // В материалах Всеросс. науч.-практ. конф. «Большая нефть XXI века». – г. Альметьевск. – 2006. – С.107-108.

10. Башкирцева, Н.Ю. Гелеобразующая кислотная композиция / Н.Ю. Башкирцева, Д.А. Куряшов, Р.Р. Рахматуллин // В материалах научной конференции «Информационные технологии в нефтегазовом сервисе». –Уфа. – 2006. – С.89-91.

11. Башкирцева, Н.Ю. Композиции на основе неионогенных ПАВ для комплексного решения задач повышения нефтеотдачи, подготовки и транспортирования высоковязких нефтей: дисс. док. техн. наук.: 02.00.13. Башкирцева Н.Ю.; ГОУ ВПО «Казанский государственный технологический университет»; науч. конс. док. техн. наук, проф. В.Г. Козин. – Казань, 2009. – 360 с. : ил.

12. Бешелев, С.Д. Математико-статистические методы экспертных оценок / С.Д. Бешелев, Ф.Г. Гурвич // М.: Статистика. – 1980. – 261 с.

13. Волков В.А., Беликова В.Г. Состав для обработки призабойной зоны пласта/ Патент 2200830 Росс. Федерация E21B 43/22, заявитель и патентообладатель: ООО «Дельта-пром». – № 2001127102/03; заявл. 04.10.2001; опубл. 20.03.2003; 5 с. ил.

14. Гольдберг, А.М. Общая теория статистики / А.М. Гольдберг, В.С. Козлов // М.: Наука. – 1974. – 297с.

15. Горбатова, А.Н. Технологическая схема разработки опытного участка Теребиловского купола Яблоневского месторождения с применением мицеллярного заводнения / А.Н. Горбатова, В.П. Меркулов, И.А. Швецов // Отчет о НИР/ «Гипровостокнефть». – Куйбышев. – 1980.

16. Горбунов, А.Т. Разработка аномальных нефтяных месторождений / А.Т. Горбунов // – М.: Недра. – 1981. – 237 с.

17. Горбунов А.Т., Алиев В.С., Рогова Т.С., Старковский А.В., Петраков А.М., Мухин М.Ю., Гуменюк В.А. Способ обработки призабойной зоны скважины Патент RU 2065032 Росс. Федерация, E21B 43/22, заявитель и

патентообладатель: Всероссийский нефтегазовый научно-исследовательский институт им. акад. А.П. Крылова, № 93 93057165; заявл. 23.12.1993.

18. Городнов, В.П. Разработка поверхностно-активных полимеросодержащих составов (ПАПС), технологии их применения и внедрения ПАПС с целью повышения нефтеотдачи пласта / В.П Городнов // Отчет НИР: «Гипровостокнефть». – Куйбышев. – 1990 г.

19. Девликамов В.В., Зейгман Ю.В., Рогачев М.К. Состав поверхностно-активных веществ для закачки в нефтяной пласт// А.с. 1004623 СССР, Е21В 43/22, заявитель и патентообладатель: Уфимский нефтяной институт. – № 3344609; заявл. 28.09.1981; опубл. 15.03.1983.

20. Девликамов, В.В. Влияние ПАВ на реологические свойства нефти / В.В. Девликамов, М.К. Рогачев // Нефтяное хозяйство. – 1976. – № 7. – С. 29 – 31.

21. Девликамов, В.В. Аномальные нефти / В.В. Девликамов, З.А. Хабибуллин, М.М. Кабиров. – М.: Недра. – 1975. – 168 с.

22. Девликамов, В.В. Влияние поверхностно-активных веществ на аномально-вязкие нефти // В.В. Девликамов, М. К. Рогачев / Сб. тр. Физико-химия и разработка нефтяных месторождений. – Уфа. – 1975. – Вып. 30. – С. 47–52.

23. Дияров, И.Н. Кислотный состав для направленной обработки призабойной зоны пласта / И.Н. Дияров, Н.Ю. Башкирцева, Д.А. Куряшов // В материалах IV Всероссийской научно-практической конференции «Нефтепромысловая химия», г. Москва, 2008. С. 92.

24. Дияров, И.Н. Применение катионных поверхностно — активных веществ в составах для интенсификации добычи нефти / И.Н. Дияров, Н.Ю. Башкирцева, Д.А. Куряшов // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2007. - Т. 50. - Вып. 9. - С. 43-45.

25. Забродин, Д.П., Применение мицеллярных растворов для увеличения нефтеотдачи пластов при заводнении / Д.П. Забродин, А.Н. Коцонис // Обзор зарубежной литературы. Нефтепромысловое дело, М. :ВНИИОЭНГ. – 1975. – 45 с.

26. Исследование реологических свойств и особенностей фильтрации высоковязких нефтей месторождений Самарской области / Зиновьев А.М., Ольховская В.А., Коновалов В.В., Мардашов Д.В., Тананыхин Д.С., Рощин П.В. // Вестник СамГТУ. Серия «Технические науки». – 2013. – № 2. – с. 197-205.

27. Исследование влияния размера и формы мицелл на эффективность нефтевытеснения при мицеллярно-полимерном заводнении / Бабицкая К.И., Коновалов В.В., Штеринберг А.М., Овчинников К.А. // Мат. IV Междунар. конф. «NANOTECHNOILGAS-2014». – М.: РГУ им. И.М. Губкина. – С.264-265.

28. Ковалев, А.А. Экспериментальная оценка эффективности вытеснения капиллярно-защемленной высоковязкой нефти из терригенных коллекторов / А.А. Ковалев, Н.Н. Михайлов // Бурение и нефть. – 2011. – № 11. – С. 38-40.

29. Когановский, А.М. Адсорбция органических веществ из воды / А.М. Когановский, Н.А. Клименко// Л.: Химия, 1990. – 256 с.

30. Кукин, В.В. Физико-химические свойства загустителя воды полиакриламида / В.В. Кукин, Т.П. Пёрышкина, И.А. Швецов // Тр.Куйбышев НИИНП. Добыча нефти и газа. – 1968. – С.34-41.

31. Куртов В.Д., Новомлинский И.А., Лилак Н.Н., Петриняк В.А., Касянчук В.Г. Способ обработки продуктивного пласта: патент 2102591 Росс. Федерация, E21B 43/27, заявитель и патентообладатель: Куртов Вениамин Дмитриевич. – № 96107284/03; заявл. 11.04.1996; опубл. 20.01.1998.

32. Куряшов Д.А. Структура и вязкоупругие свойства смешанных мицеллярных растворов олеиламидопропилбетаина и анионного ПАВ: дисс. канд. хим. наук: 02.00.11/ Д.А. Куряшов; ГОУ ВПО «Казанский государственный технологический университет»; науч. рук. док. техн. наук, проф. И.Н. Дияров. – Казань, 2009. – 146 с.

33. Куряшов, Д.А. Реологические свойства смешанных мицеллярных растворов цвиттерионного и анионного ПАВ / Д.А. Куряшов, Н.Ю. Башкирцева, И.Н. Дияров // Вестник Казанского технологического университета. – 2009. – № 4. – С. 260-267.

34. Ланге, К.Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение / Ланге К.Р. - под науч. ред. Л.П. Зайченко// СПб: Профессия. – 2004 – 240 с.

35. Лысенко, В.Д. О методах повышения нефтеотдачи неоднородных нефтяных пластов / В.Д. Лысенко // Нефтепромысловое дело. – 1993. – № 6-7. – С. 47-50.

36. Маркина, З.Н Солюбилизирующая способность гидрогелей олеата натрия в зависимости от их структуры / З.Н. Маркина, К.А. Поспелов, П.А. Ребиндер / Доклады АН СССР. – 1954. – Т. 99. – №1. – С.121-124.

37. Мирзаджанидзе, А.Х. Технологические особенности добычи неньютоновской нефти в Башкирии / А.Х. Мирзаджанидзе, М.Н. Галлямов, Р.Г. Шагиев // Уфа. – 1978. – 176 с.

38. Миттел, К. Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии / К. Миттел// М.: Мир. – 1980. – 597 с.

39. Москвин В.Д., Старковский А.В. и др. Способ обработки призабойной зоны добывающей скважины: патент 2070287 Росс. Федерация, E21B 43/27, заявитель и патентообладатель: Всероссийский нефтегазовый научно-исследовательский институт. – № 94 94025398; заявл. 05.07.1994; опубл. 06.07.1996.

40. Никитин, М.Н. Гелеобразующий состав на основе силиката натрия для ограничения водопритока в сложнопостроенных трещинных коллекторах / М.Н. Никитин, А.В. Петухов // «Нефтегазовое дело». – 2011. – № 5. – С. 143–154.

41. Обобщенный анализ результатов опытно-промысловых испытаний метода мицеллярно-полимерного заводнения / К.И. Бабицкая, В.В. Коновалов, В.П. Городнов, И.В. Царьков // Труды XI Международной научно-практической конференции Ашировские чтения. – Самара: СамГТУ. – 2014. – С.217-226.

42. Особенности разработки залежей высоковязкой нефти / Рузин Л.М., Морозюк О.А., Дуркин С.М., Жангабылов Р.А., Калинин С.А. // Нефтегазовое дело. 2015. – Т. 13. – № 2. – С. 58-67.

43. ПАВ различного типа в составе технологических жидкостей, применяемых в процессах нефте- и газодобычи / М.А. Силин, Л.А. Магадова, Л.Ф. Давлетшина, В.В. Пономарева, М.М. Мухин, А.А. Белых, А.Я. Учаев // Нефтепромысловое дело. – 2010. – № 10. – С. 22-24.

44. Парфит, Г. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел / Г. Парфит, К. Рочестер // М.: Мир. – 1986. – 488 с.

45. Пестерников Г.Н. Метод увеличения нефтеотдачи с использованием наногибридных ПАВ [Электронный ресурс]/ Инновационный проект. – 2012. – Режим доступа: http://www.cps-rt.ru/science_and_industry/projects/?10//60/

46. Применение водных нефтевытесняющих составов на основе кислого гудрона для повышения КИН / К.И. Бабицкая, В.В. Коновалов, В.П. Городнов, И.В. Царьков, А.А. Ковалев // Журнал «Вестник ЦКР Роснедра». – №5. – 2013. – С.21-25.

47. Применение водных композиций ПАВ с высоким моющим действием для увеличения приемистости скважин и нефтеотдачи пластов / Фридман Г.Б., Собанова О.Б., Федорова И.Л., Николаев В.И. // Нефтяное хозяйство. — 1998. — № 2. — С. 29-30.

48. Применение композиций ПАВ при эксплуатации скважин / Н.М. Шерстнев, Л.М. Гурвич, И.Г. Булина и др. // М.: Недра. – 1988. – 184 с.

49. Применение углеводородных композиций ПАВ для интенсификации добычи нефти и повышения нефтеотдачи / О.Б. Собанова, Г.Б. Фридман, Н.Н. Брагина, И.Л. Федорова, О.Г. Любимцева // Нефтяное хозяйство. – 1998. – № 2. – С. 35-38.

50. Разработка нефтяных месторождений с применением поверхностно-активных веществ / Г.А. Бабалян, Б.И. Леви, А.Б. Тумасян, Э.М. Халимов. – М.: Недра. – 1983. – 216 с.

51. Ребиндер, П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия / П.А. Ребиндер // Сб.: Избранные труды. – М.: Наука. – 1978. – 368 с.

52. Ребиндер, П.А. Проблемы физико-химической механики волокнистых и пористых дисперсных структур и материалов / П.А. Ребиндер // Рига. – 1967. – 624 с.

53. Рогачев, М.К. Исследование влияние поверхностно-активных веществ на свойства аномально-вязких нефтей / М.К. Рогачев: дисс. канд. техн. наук. – Уфа: УНИ. – 1976. - 160 с.

54. Рогачев, М.К. Новые химические реагенты и составы технологических жидкостей для добычи нефти / М.К. Рогачев // Уфа: Гилем, 1999. – 75 с.

55. Рубинштейн, Л.И. К вопросу о применении поверхностно-активных веществ с целью снижения остаточной нефтенасыщенности пластов призаводнении / Л.И. Рубинштейн // Нефтяное хозяйство. – 1953. – № 11. – С. 26-29.

56. Русанов, А.И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ / А.И. Русанов// СПб: Химия, 1992. – 280 с.

57. Смирнова, Н.А. Фазовое поведение и формы самоорганизации растворов смесей поверхностно-активных веществ / Н.А. Смирнова // Успехи химии. 2005. – Т.74(2). – С. 138-154.

58. Соболева, О.А. Смешанные мицеллы и адсорбционные слои неионогенного поверхностно-активного вещества с катионным (мономерным и димерным) / О. А. Соболева, М. В. Кривобокова // Вестник Московского университета. Химия. – 2004. – Т. 45. – С. 344-349.

59. Сравнительная оценка эффективности применения мицеллярных растворов для повышения нефтеизвлечения на месторождениях высоковязких нефтей / К.И. Бабицкая, В.В. Коновалов, Л.Н. Хромых, Д.В. Айметова, А.С. Кириллов // Труды X Международной научно-практической конференции Ашировские чтения. Самара: СамГТУ. – 2013. – С. 287-290.

60. Старкова Н.Р., Бриллиант Л.С., Георгиев О.В. Пенообразующий состав для ограничения водопритока// патент 2200822 Росс. Федерация, E21B 33/138, заявитель и патентообладатель: Открытое акционерное общество "Сибирская

Инновационная Нефтяная Корпорация". – № 2001118344/03; заявл. 02.07.2001; опубл. 20.03.2003.

61. Стрижнев, К.В. Ремонтно-изоляционные работы в скважинах: теория и практика / К.В. Стрижнев //. – СПб.: Недра. – 2010. – 560 с.

62. Сумм, Б.Д. Основы коллоидной химии / Б.Д. Сумм // М: Академия. –2006. – 240 с.

63. Сургучев, М.Л. Опытно-промышленные эксперименты мицеллярно-полимерного заводнения с целью увеличения нефтеотдачи пластов на месторождениях США / Сургучев М.Л. // Нефтепромысловое дело. – М.: ВНИИОЭНГ. – 1983. – 48 с.

64. Сургучев, М.Л. Применение мицеллярных растворов для увеличения нефтеотдачи пластов / М.Л. Сургучев, В.А. Шевцов, В.Н. Сурина // М.: Недра. – 1977. – 315 с.

65. Токунов В.И., Поляков И.Г., Поляков Г.А., Прокопенко В.А., Цхай В.А., Филиппов А.Г., Булдаков С.В. Способ изоляции подошвенной воды в порово-трещинном коллекторе: пат. 219484 Росс. Федерация, E21B 33/138, заявитель и патентообладатель: Общество с ограниченной ответственностью "Астраханьгазпром". – № 2000131745/03; заявл. 18.12.2000; опубл. 20.12.2002. 6 с. 1 ил.

66. Тульбович, Б.И. Многофункциональный реагент для интенсификации добычи нефти / Б.И. Тульбович и др. // Нефтяное хозяйство. 1995. – № 11. – С. 44-45

67. Урьев, Н.Б. Высококонцентрированные дисперсные системы / Н.Б. Урьев // М.: Химия. – 1980. — 319 с.

68. Фукс, Г.И. Коллоидно-химические свойства и применение поверхностно-активных веществ /Г.И. Фукс // В сб.: Физико-химические основы применения поверхностно-активных веществ. – Ташкент: ФАН. – 1977. – с. 5-17.

69. Хавкин, А.Я. Физико-химические технологии повышения нефтеотдачи низкопроницаемых пластов / А.Я. Хавкин // Нефтяное хозяйство. 1994. – № 8. – С. 31-34.

70. Холмберг К., Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах/ К. Холмберг, Б. Йенссон, Б. Кронберг, Б. Линдман // М. БИНОМ: Лаборатория знаний. – 2012. – 532 с.

71. Швецов, И.А., Физико-химические методы увеличения нефтеотдачи пластов. Анализ и проектирование / Швецов И.А., Манырин В.Н. // Самара: Российское Представительство Акционерной Компании «Ойл Технолоджи Оверсиз Продакшн Лимитед». – 2000 – 350 с.

72. Шпуров И.В., Мазаев В.В., Абатуров С.В. Состав для изоляции притока пластовых вод в нефтяных скважинах: пат. 2199647 Росс. Федерация, E21B 33/138, заявитель и патентообладатель: ОАО "НК "Паритет". – № 2001100192/03; заявл. 03.01.2001; опубл. 27.02.2003. 5 с. ил.

73. Щукин, Е.Д. Коллоидная химия /Е.Д. Щукин, А.В. Перцов, Е.А. Амелина // М.:«Высшая школа». – 2004. – 445 с.

74. Экспериментальные исследования нефтевытесняющей эффективности мицеллярно-полимерных растворов на месторождениях высоковязких нефтей / К.И. Бабицкая, Д.В. Айметова, В.Е. Долинюк, В.П. Городнов, В.В. Коновалов // Рассохинские чтения: материалы Междунар. сем. (6-7 февр. 2014 г.) – г. Ухта. – 270 с.

75. Экспериментальная оценка эффективности применения нефтевытесняющих составов в повышении нефтеотдачи пласта на месторождениях высоковязкой нефти / К.И. Бабицкая, Д.В. Айметова, В.Е. Долинюк, В.В. Коновалов // Сборник тезисов 10-й всероссийской научно-технической конференции «Актуальные проблемы развития нефтегазового комплекса России». – М.: РГУ нефти и газа им.И.М.Губкина. – 2014. – С.45.

76. Юрженко, А.И. Физико-химическое исследование в области полимеризации углеводородов в эмульсиях /А.И. Юрженко // ЖОХ. – 1946. – Т. 16. – № 8. – С. 1171-1188.

77. Aho, G. Results of the Bell Creek Unit 'A' Micellar-Polymer Pilot/ Gary E. Aho, J. Bush //Gary Energy Corp. 11195-MS SPE Conference Paper. – 1982

78. Ali, A. A. Effect of organic salts on micellar growth and structure studied by rheology / A. A. Ali, R. Makhloufi // Colloid and Polymer Science. – 1999. – Vol. 277. – p. 270–275.

79. Bera, A.Adsorption of surfactants on sandsurface in enhanced oil recovery: Isotherms, kinetics and thermodynamic studies / A. Bera, T. Kumar, K. Ojha, A. Mandal /Applied Surface Science. – Vol.284. – Nov. 2013. – p. 87–99.

80. Bergström, M., Small-Angle Neutron Scattering (SANS) Study of Aggregates Formed from Aqueous Mixtures of Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) and Dodecyltrimethylammonium Bromide (DTAB) / M. Bergström, S. Pedersen// Langmuir. – 1998. – V.14. – p. 3754–3761.

81. Cao, Q. Rheological properties of wormlike micelles in sodium oleate solution induced by sodium ion / Q. Cao, L. Yu, L.-Q. Zheng, G.-Z. Li. // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2008. – Vol. 312 – p. 32–38.

82. Chan, K.S. The physico-chemical conditions necessary to produce ultralow interfacial tension at the oil/brine interface / K.S. Chan, D.O. Shah// Surface Phenomena in Enhanced Oil Recovery. – Plenum. – 1981. – p. 53–72.

83. Sheng, J. Status of surfactant EOR technology/ J. Sheng // Petroleum. – Vol. 1. – I. 2. – June 2015. – p. 97–105.

84. Chen, G. An Applied Chemical Flooding Simulator an ditsapplication in Daqing Oilfield/ G.Chen, Y. Li, J.S Wang // SPE Symposium on Improved Oil Recovery, 20-23 April, Tulsa, Oklahoma, USA. – 2008.

85. Chen, Z. Micellization and synergistic interaction of binary surfactant mixtures based on sodium nonylphenol polyoxyethylene ether sulfate /Z. Chen, S. Deng, X. Li // Journal of Colloid and Interface Science. – February 2008. –Vol.15. – p.389–396.

86. Foams For Controlling Water Production [Электронный ресурс] / V. Bhide, G. Hirasaki, et al.// Paper SPE 93273 presented at the 2005 SPE International Symposium on Oilfield Chemistry held in Houston. – 2-4 February 2005. – USA. – URL: https://doi.org/10.2118/93273-MS

87. Foster, W.R. A low-tension waterflooding process / W.R. Foster // J. Pet. Technol. – 1973. – Vol. 25. – N. 2. – p. 205–210.

88. Gecol, H. The Basic Theory. Chapter 2 in Chemistry and Technology of Surfactants / H. Gecol//Blackwell Publishing. – 2006. – p. 46–90.

89. Generalized analysis of the field test results of the micellar-polymer flooding method / K. Babitskaya, V. Konovalov, V. Gorodnov, I. Tsarkov // J. «Ciencia e tecnica.vitivinicola». – Portugal. – №11. – 2014. – С. 183-193.

90. Gogarty, W. B. Field Experience With the Maraflood Process / W.B. Gogarty, J. A. Davis// SPE Paper No. 3806 presented at the SPE-AIME Improved Oil Recovery Symposium, Tulsa, Oklahoma. – 1972. – URL: https://doi.org/10.2118/3806-MS.

91. Goldburg, A. Selection of Reservoirs Amenable to Micellar Flooding/ A. Goldburg, H. Price// Annual Report. – October 1978-December 1979.

92. Eads, L. Studies of Binary Surfactant Mixture Thermodynamics: Molecular Size Model for Asymmetric Activity Coefficients/ L. Eads, C. Robosky // Langmuir. – 1999. – 15 (8). – p. 2661–2668.

93. Harkins, W.D. General Theory of the reaction loci in Emulsion polymerization / W.D. Harkins // J. Chem. Phys. –1945. –V.13. – N 9. – p. 381-384.

94. Hoffmann, H. Viscoelastic surfactant solutions / Structure and flow in surfactant solutions/ H. Hoffmann// Washington: American Chemical Society. – 1994. – p. 2-31.

95. Holland, P.M. Mixed Surfactant Systems / P.M. Holland, D.N. Rubingh// ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington, DC. – 1992. – p.501.

96. Holm L.W. Flooding process for the recovery of oil Pat. 3537520 U.S., №754454, заявитель и обладатель: Union Oil Company of California, заявл.21.08.1968, опубл.31.11.1970 7 с. ил.

97. Khan, A. Marques E. Synergism and polymorphism in mixed surfactant systems / Khan, A. // Current Opinion in Colloid & Interface Science. – 1999. – Vol.4. – p. 402-410.

98. Knight, R. K. A Field Test of Soluble-Oil Flooding at Higgs Unit/ R. K. Knight, P. J. Baer// SPE Journal. –1973. –Vol. 25. – p. 9-15.

99. Kwan, K. Surfactant flooding characteristics of dodecylalkylsulfate for enhanced oil recovery/ K. Kwan, C. Bo Hyun, S.B. Jang, H.Y. Jang //Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2014. – Vol. 20. – p. 228-233.

100. Lake, L. W. Enhanced Oil Recovery (EOR) Field Data Literature Search/ Larry W. Lake, Mark P.Walsh// Department of Petroleum and Geosystems Engineering, University of Texas at Austin. – 2008. – 116 p.

101. Lake, L.W. Enhanced Oil Recovery /L.W. Lake//Prentice Hall, USA. – 1989.– 550 p.

102. Lindman, B. Topics in Current Chemistry / B. Lindman, H. Wennerstrom// Springer-Verlag, Berlin. – Vol. 87. – 1980. – p.6.

103. Loughlin, R.G. Aqueous Phase Behaviour of Surfactants / R.G. Loughlin// London: Academic Press, – 1994.

104. Lowry, P. H. A review and statistical analysis of micellar polymer field test data/ P.H. Lowry, H.H. Ferrel, D.L. Dauben // Topical Report, Fossil energy. – November, 1986.

105. Lu, S. Micellar evolution in mixed nonionic/anionic surfactant systems / S. Lu, J. Wu, P. Somasundaran //Journal of Colloid and Interface Science. –Vol.367. – 2012. – p.272-279.

106. Manrique, E. J. Enhanced oil recovery field experiences in carbonate reservoirs in the United States / E. J. Manrique, M. E. Gurfinkel, V. Muci // 25th Annual Workshop & Symposium Collaborative Project on Enhanced Oil Recovery: International Energy Agency. – 2004.

107. McBain, J. W. General discussion on colloids and their viscosity/ J. W. McBain // Trans. Faraday Soc. – 1913.–Vol.9. – p.99-101.

108. McBain, J. W. Solubilization and related phenomena / J. W. McBain, E. Hutchinson// N.Y.: Academic Press. 1955. – 257 p.

109. Mu, J.H. The formation of wormlike micelles in anionic surfactant aqueous solutions in the presence of bivalent counterion / Mu J.H., Li G.Z. // Chemical Physics Letters. –2001. – Vol. 345. – p. 100–104.

110. Mungan, N. Some aspects of polymer floods/ N. Mungan, F. W. Smith, J. L. Thompson // Journal of Petroleum Technology. – 1966. – Vol.18(9). – p. 1143-1150.

111. Negin, Ch. Most common surfactants employed in chemical enhanced oil recovery// Negin Ch., Ali S., Xie Q./ Petroleum. – 2016. URL: http://dx.doi.org/10.1016/j.petlm.2016.11.007.

112. Poettmann, F.H. Update on microemulsion flooding /F.H. Poettmann// Petrol.Eng. – №47. – 1975.

113. Rai, K. Oil-recovery predictions for surfactant polymer flooding/ Rai K., Johns R., Delshad M., Lake L., Goudarzi A. //Journal of Petroleum Science and Engineering. – Vol. 112. – 2013. – p. 341-350.

114. Rosen, M.J. Molecular Interaction and Synergism in Binary Mixtures of Surfactants, in Phenomena in Mixed Surfactant Systems/ M.J. Rosen, J.F. Scamehorn// ACS Symposium Series 31, American Chemical Society: Washington: DC. – 1986. – p.144-162.

115. Rosen, M.J. Surfactants and interfacial phenomena / M.J. Rosen // 2nd Ed. Wiley, New York. – 1989. – 143p.

116. Rosen, M.J. Synergism in mixtures Containing Zwitterionic Surfactants/ M.J. Rosen // Langmuir. –1991. – Vol.7. – p.885-888.

117. Rosen M. J. Surfactants and interfacial phenomena / M.J. Rosen // 3rd ed., JohnWiley&Sons, Canada. – 2004. – 433 p.

118. Rozanska, S. Rheology of worm like micelles in mixed solutions of cocoamidopropylbetaine and sodiumdodecylbenzene sulfonate/ Rozanska S. //Colloids and Surfaces. A Physico-chemical and Engineering Aspects. –Asp.482. – 2015. – p.394-402.

119. Sahu, A. Anionic-Nonionic Mixed Surfactant Systems: Micellar Interaction and Thermodynamic Behavior / A. Sahu, A. Bera, S. Kar// Journal of Dispersion Science and Technology. – Vol.36 (8). – 2015. – p.1156-1169.

120. Schwuger, M. J. Mixed adsorption of ionic and nonionic surfactants on active carbon / M. J. Schwuger, H.G. Smolka // Colloid Polym. Sci. – 1977. – 255p.

121. Schramm, L.L. Surfactants: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry / L.L. Schramm // Cambridge University Press. – 2000. – 624 p.

122. Sharma, M.K. Use of surfactants in oil recovery / M.K. Sharma, D.O. Shah // Chapter 10 in Enhanced Oil Recovery, II: Processes and Operations. Elsevier. – 1989. – 603 p.

123. Sheng, J.J. Optimum phase type and optimum salinity profile in surfactant flooding / J.J. Sheng // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2010.– Vol. 75. – p. 143–153.

124. Sheng, J.J. Surfactant Flooding / J.J. Sheng // Chapter 7 in Modern Chemical Enhanced Oil Recovery. Theory and Practice. – 2011. – p. 239–335.

125. Shinoda, K. The Critical Micelle Concentration of Soap Mixtures (Two-Component Mixture)/ K. Shinoda // J. Phys. Chem. – 1954. – Vol.58 (7), p 541–544.

126. Somasundaran, P. Encyclopedia of Surface and Colloid Science / P. Somasundaran // Second Edition. –2006. – Vol.8 – 8032 p.

127. Somasundaran, P. Concentrated Dispersions: Theory, Experiment, and Applications / P. Somasundaran, B. Markovic // Washington, DC: American Chemical Society. – 2004. – 280 p.

128. Somasundaran, P. Solution Chemistry: Minerals and Reagents / P. Somasundaran, D. Wang // Amsterdam: Elsevier. – 2006. – 228 p.

129. Somasundaran, P. Surface and Colloid Chemistry/ P. Somasundaran // 2013. – 206 p.

130. Tanford, C. The hydrophobic effect: formation of micelles and biological membranes / C. Tanford // N.Y.: Wiley. – Interscience publication. – 1980. – 223 p.

131. Tanford, C. Micelle shape and size, Journal of Physics Chemistry / C. Tanford //1972. – V.76. – p. 3020-3024.

132. Tanford, C. Theory of micelle formation in aqueous solution / C. Tanford // 1974. – V.79. – p. 2469-2479.

133. Wang, Zh. Survey on injection–production status and optimized surface process of ASP flooding in industrial pilot area / Zh. Wang, R. Pang, X. Le, Zh. Peng, Zh. Hu, X. Wang // Journal of Petroleum Science and Engineering. – Vol. 111. – 2013. – p. 178-183.

134. Water Control in Fissured Reservoirs -Diagnosis and Implementation of Solutions: Cases from North Italy [Электронный ресурс]/ Buraffato, G.; Pitoni, E. et al.//. Paper SPE 96569 presented at Offshore Europe 2005 held in Aberdeen, Scotland, UK. – 6-9 September 2005. – URL: https://doi.org/10.2118/96569-MS.

135. Yang, J. Viscoelastic wormlike micelles and their applications / J. Yang// Curr.Opin. Colloid Interface Science. – 2002. – Vol. 7. – p. 276–281.

136. Yang, J. Effects of branching in hexadecylbenzene sulfonate isomers on interfacial tension behavior in oil/alkali systems / J. Yang// Fuel. – 2005. – Vol. 84. – p. 1607–1611.

137. Zhang, L. Adsorption of surfactants on minerals for wettability control in improved oil recovery processes / L. Zhang, P. Somasundaran // Columbia University Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2006. – Vol. 52. – p.198–212.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

САМАРАНЕФТЕГАЗ
АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО

«УТВЕРЖДАЮ»

Начальник УППР и ГТМ
АО «Самаранефтегаз»
_____ Никитин А.Н.
«___» _____ 2017 г.

Протокол	**Рассмотрение результатов опытно-промышленных испытаний (ОПИ) технологии интенсификации добычи высоковязкой нефти и ограничения водопритока пласта мицеллярным раствором селективного действия ФГБОУ ВО Самарского Государственного технического университета** **12.01.2017 г.** **г. Самара**
Председательствующий	Начальник УППР и ГТМ – Никитин А.Н.
Участники:	**ОАО «Самаранефтегаз»:** Елесин В.А, Латыпов Р.Т. **ФГБОУ ВО «СамГТУ»:** Царьков И.В., Бабицкая К.И. **ООО «Нефтехимсервис-Самара»:** Шмидт А.А.

По итогам заседания решили и отметили:	**Ответственный:**	**Срок:**
1. Поведены ОПИ предлагаемой технологии на трех скважинах: **- скв. № 1 Объект 1** **(запуск 01.11.16);** **- скв. № 1 Объект 2** **(запуск 09.11.16);** **- скв. № 2 Объект 2** **(запуск 15.11.16);**	Участники совещания	единовременно
2. По результатам ОПИ по запускным параметрам эффективность в разрезе скважин по состоянию на 01.01.2017 год составила: **- скв. № 1 Объект 1** **:** Запускной прирост 5, 9 т/сут (+0,8 т/сут от плана); Обводненность при запуске 88,7% (-5,3% от плана); Дополнительная добыча 196 тонн; **- скв. № 1 Объект 2** **:** Запускной прирост 0,6 т/сут (-4,6 т/сут от плана); Обводненность при запуске 97,0% (-0,3% от плана); Дополнительная добыча 49 тонн; **- скв. № 2 Объект 2** **:** Запускной прирост 5,8 т/сут (+0,7 т/сут от плана); Обводненность при запуске 94,0% (-2,6% от плана). Дополнительная добыча 0 тонн.	Участники совещания	единовременно
3. На основании п. 2 считать по запускным параметрам ОПЗ скважин № **1 Объект 1** и № **2 Объект 2** успешными, а ОПЗ скважин № **1 Объект 2** ро- неуспешной.	Участники совещания	единовременно

4. Отметить, что при нагреве мицеллярного раствора при снижении исходного ПАВ в составе происходит снижение эффективности его работы что приводит к более низким показателям вязкости при контакте с пластовой водой.	Участники совещания	единовременно
5. Отметить, что основным ограничением воздействия является низкая приемистость скважины, что может привести к дополнительным работам по увеличению приемистости (кислотная обработка ПЗП с последующим освоением до нейтрального pH)	Участники совещания	единовременно
6. Не эффективная обработка скважины № **2 Объекта 2** предположительно обусловлена прорывом экрана по причине высокого дебита жидкости (план – 132 м3/сут, факт – 177 м3/сут) и малого объема закаченного мицеллярного раствора	Участники совещания	единовременно
7. По результатам ОПИ отметить, что технологии интенсификации добычи высоковязкой нефти и ограничения водопритока пласта мицеллярным раствором селективного действия, разработанная СамГТУ, является перспективной и имеет потенциал для внедрения в нефтедобывающее производство при условии повышения технологической эффективности. Выполняется на стандартном оборудовании, не требует дополнительных подготовительных работ. Перечень работ при ремонте скважин включает в себя: 1. Подъем ГНО; 2. Подготовка колонны под посадку герметизирующего устройства (пакер); 3. Спуск НКТ с пакером с последующей закачкой мицеллярного состава; 4. Спуск ГНО.	Участники совещания	единовременно
8. С целью повышения эффективности представленной технологии продолжить работу в направлении ее развития и оптимизации химического состава мицеллярного раствора. При получении новых положительных результатов по развитию данной технологии доложить об этом на НТС АО «Самаранефтегаз».	ФГБОУ ВО «СамГТУ»	По результатам работы
9. Исключить разглашение какой-либо информации третьим лицам (в т.ч. эффективность, объемы, перечень скважин и т.д.), полученной в результате опытно-промышленных испытаний, проводимых в рамках данного протокола без согласования с АО «Самаранефтегаз»	ФГБОУ ВО «СамГТУ»	Постоянно

Начальник ОГТМ для целей ППД УППР и ГТМ АО «Самаранефтегаз» **Елесин В.А.**

Менеджер ОГТМ для целей ППД УППР и ГТМ АО «Самаранефтегаз» **Латыпов Р.Т.**

Доцент кафедры «Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений» ФГБОУ ВО «СамГТУ» **Царьков И.В.**

Главный инженер ООО «Нефтехимсервис-Самара» **Шмидт А.А.**

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Самарский государственный технический университет»
(ФГБОУ ВО «СамГТУ»)

СПРАВКА
об использовании материалов диссертации
в учебном процессе

Материалы диссертационной работы на тему «ОБОСНОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ДОБЫЧИ ВЫСОКОВЯЗКОЙ НЕФТИ И ОГРАНИЧЕНИЯ ВОДОПРИТОКА МИЦЕЛЛЯРНЫМИ РАСТВОРАМИ СЕЛЕКТИВНОГО ДЕЙСТВИЯ» автора **БАБИЦКОЙ Ксении Игоревны** используются в учебном процессе ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» в курсе «Методы повышения углеводородоотдачи и обработки призабойных зон» по направлению подготовки 21.03.01 «Нефтегазовое дело», профиль «Эксплуатация и обслуживание объектов добычи нефти».

Проректор по учебной работе Самарского государственного технического университета _____ О.В. Юсупова

Декан нефтетехнологического факультета Самарского государственного технического университета _____ В.К. Тян

Заведующий кафедрой «Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений» Самарского государственного технического университета _____ В.В. Коновалов