На правах рукописи

НИГМАТУЛЛИН ЭМИЛЬ НАИЛЕВИЧ

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ БЛОКИРОВАНИЯ ОБВОДНЕННЫХ ЗОН ПЛАСТА ГЕЛЕОБРАЗУЮЩИМИ СОСТАВАМИ

Специальность 25.00.17 – Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

Бугульма-2016 г.

Работа выполнена в ОАО «Азимут» и в Татарском научно-исследовательском и проектном институте нефти ПАО «Татнефть» им. В.Д. Шашина

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Ленченкова Любовь Евгеньевна

Официальные оппоненты: **Газизов Айдар Алмазович**
доктор технических наук, ПАО «Иджат»,
генеральный директор

Петухов Александр Витальевич
доктор геолого-минералогических наук, профессор,
ФГУП «ВНИГРИ», отдел прогнозирования
нефтегазоносности, главный научный сотрудник

Ведущее предприятие: **Центр нефтегазовых технологий и новых материалов ГАНУ «Институт стратегических исследований РБ»**

Защита состоится « 16 » февраля 2017 года в 13.00 часов на заседании диссертационного совета Д 222.018.01 в Татарском научно-исследовательском и проектном институте нефти ПАО «Татнефть» им. В.Д. Шашина, по адресу: 423236, Республика Татарстан, г. Бугульма, ул. М. Джалиля, д. 32, корпус 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Татарского научно-исследовательского и проектного института нефти www.tatnipi.ru.

Автореферат разослан «__» января 2017 года

Ученый секретарь
диссертационного совета Львова Ирина Вячеславовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Длительная разработка основных месторождений Урало-Поволжья привела к значительной истощенности их запасов нефти. Начальные суммарно извлекаемые ресурсы нефти в регионе оцениваются более чем в 17 млрд. тонн. В настоящее время степень выработанности запасов нефти промышленной категории рассматриваемого региона превысила 70 %. Учитывая то обстоятельство, что большая часть месторождений находится на поздней стадии разработки и характеризуется низкими дебитами скважин, высокой степенью обводнения добываемой продукции, особую актуальность приобретают технологии, направленные на блокирование промытых зон пласта путем применения эффективных водоизоляционных составов. Известно значительное количество подобных составов и имеется колоссальный опыт их внедрения в различных геолого-физических условиях. Однако технологическая эффективность их невысока и не превышает 40–50 %. Существует ряд недостатков применяемых технологий на основе осадкогелеобразующих составов для водоизоляционных работ. Как правило, это невысокая устойчивость составов в пластовой среде, незначительная проникающая способность в поровые каналы, высокая чувствительность к минерализации пластовых вод, температуре, типу коллектора, отсутствие эффективных технологических приемов регулирования процессов загеливания состава и т. д. В связи с этим возникает необходимость в разработке новых гелеобразующих составов, способных создавать прочный водоизоляционный барьер, стабильный длительное время, с учетом особенностей конкретных геолого-физических условий пласта.

Цель работы - повышение эффективности выработки запасов нефти, представленных слоисто-неоднородными пластами, путем блокирования высокопроницаемой промытой зоны пласта гелеобразующим составом на основе полисиликатов с высокими прочностными характеристиками и регулируемым временем гелеобразования.

Задачи исследований

1. Выполнить анализ и обобщить результаты современного состояния формирования водоизоляционных экранов на пути фильтрации воды на эксплуатационных объектах, находящихся на поздней стадии разработки.

2. Провести анализ технологии ограничения водопритоков и регулирования коэффициента приемистости на основе применения гелеобразующей композиции со-

стоящей из полисиликата кальция и соляной кислоты в условиях Восточно-Лениногорской площади Ромашкинского месторождения. Выявить, факторы влияющие на технологичность процесса.

3. Изучить влияние показателя щелочности (pH), показателя кислотности (pK_a), силикатного модуля полисиликата натрия (m) и его концентрации на время загеливания, с целью выявления механизма гелеобразования в пластовых условиях.

4. Обосновать и подобрать замедлитель образования геля в полисиликатных системах. Изучить механизм гелеобразования в композиции полисиликата натрия в присутствии кислоты и замедлителя.

5. Обосновать оптимальный состав гелеобразующей композиции на основе полисиликата натрия с регулируемым временем загеливания, селективными свойствами, и высоким фактором остаточного сопротивления (с высокими прочностными характеристиками).

6. На основе использования гидродинамического моделирования внутрипластового гелеобразования обосновать и предложить математический прием расчета объемов гелеобразующей композиции и радиуса проникновения ее в пласт с целью блокирования высокопроницаемых, промытых водой зон послойно-неоднородного пласта.

Методы исследований включали математическое моделирование процессов, происходящих в системе «скважина – неоднородный пласт» по стандартным и разработанным методикам. Обработка результатов экспериментов проводилась на основе методов математической статистики с учетом погрешностей используемых лабораторных приборов.

Научная новизна работы

1. Для гелеобразующих составов на основе силиката натрия, применяемых для блокирования промытых зон нефтяных пластов экспериментально установлены:

– области замедления процесса гелеобразования в кислой и щелочной среде при действии различных кислот на полисиликат натрия, причем область быстрого гелеобразования, находящаяся в интервале от 6,7 до 7,9, соответствующая диапазону молярных отношений ионов водорода и полисиликата натрия от 1,38 до 1,68, позволяет предложить кластерный механизм процесса гелеобразования полисиликатных гелей;

– три механизма гелеобразования в зависимости от концентрации полисиликата натрия в реакционной системе с участием кластеров, определяющих временной интервал формирования пространственного каркаса геля в реакционной смеси;

– возможность регулирования времени загеливания путем введения замедлителя – моноэтаноламина; предложен возможный механизм гелеобразования в присутствии замедлителя.

2. Выявлена способность гелеобразующего состава на основе полисиликата натрия, сульфаминовой кислоты и моноэтаноламина повышать градиент давления на естественных кернах модели неоднородного пласта терригенных коллекторов Восточно-Лениногорской площади Ромашкинского месторождения. Подтверждены селективные свойства рассматриваемых гелей при взаимодействии с водной и нефтяной фазами на основе изучения фильтрационных характеристик.

3. На основе гидродинамического моделирования неоднородных терригенных коллекторов предложены математические зависимости для расчета объемов гелеобразующих оторочек и радиуса проникновения их в пласт с целью блокирования обводнившихся, высокопроницаемых пропластков.

4. Определены геолого-физические и технологические критерии применения технологии на основе полисиликата натрия в промысловых условиях, обеспечивающих снижение обводненности, увеличение дебита по нефти и повышение охвата пласта заводнением.

Защищаемые положения

1. Механизм внутрипластового гелеобразования в обводненных пропластках неоднородного пласта на основе применения композиции полисиликата натрия в кислой и щелочной среде, при котором процессу образования пространственного каркаса геля предшествует стадия образования кластеров, содержащий в своем составе молекулы поликремниевой кислоты и полисиликат анион с зарядом –1 в молярном соотношении от 1:2 до 2:1. Для полисиликата натрия при концентрациях более 0,22 моль/л – механизм кластер-кластерной ассоциации; в интервале от 0,22 до 0,15 моль/л – лимитированной диффузии кластерной агрегации и менее 0,15 моль/л – лимитированной диффузии агрегации. Образование водородных связей внутри кластеров и между кластерами в процессе формирования пространственного каркаса геля.

2. Критерий подбора замедлителя для регулирования времени гелеобразования полисиликатных гелей в промысловых условиях - показатель кислотности (pK_a) сопряженной кислоты, значение которого должно находиться близко к pK_a поликремниевой кислоты (pK_a = 9,89). Такими свойствами обладает моноэтаноламин (pK_a = 9,5).

3. Технология ограничения водопритоков на основе композиции содержащие полисиликат натрия сульфаминовую кислоту и замедлитель процесса гелеобразования (моноэтаноламин), позволяющая снижать обводненность добываемой продукции и повышать охват пласта за счет внутрипластового перераспределения фильтрационных потоков.

4. Методика расчета объема гелеобразующей композиции на основе полисиликата натрия и радиуса проникновения её в неоднородный по проницаемости пласт при проведении водоизоляционных работ в обводнившихся пропластках и основанная на использовании гидродинамической модели внутрипластового гелеобразования.

Достоверность научных положений, выводов и рекомендаций определяется сходимостью результатов промысловых испытаний гелеобразующего состава на основе силиката кальция с теоретическими и экспериментальными исследованиями нового гелеобразующего состава, выполненными в условиях моделирования пластовой системы разработки нефтяного месторождения с использованием естественных образцов пород коллектора на современном лабораторном оборудовании и с привлечением лицензируемых компьютерных программ «Eclipse» и «Matlab».

Практическая значимость работы

1. Обоснованы и обобщены параметры эффективного применения гелеобразующей композиции на основе силиката кальция для ограничения водопритоков и регулирования коэффициента приемистости при ее промысловых испытаниях на скважинах Восточно-Лениногорской площади Ромашкинского месторождения.

2. Установлены критерии выбора добывающих скважин для технологии селективной изоляции обводнившихся пропластков гелеобразующим полисиликатным составом на объектах представленных слоисто-неоднородными пластами.

3. Разработан новый состав для процессов внутрипластового гелеобразования в промытых зонах пласта путем применения композиции на основе полисиликата натрия в широком диапазоне пластовых температур, проявляющий селективные свойства в моде-

лируемых условиях пласта Восточно-Лениногорской площади Ромашкинского месторождения (Пат. 2466172 РФ, С1 С 09 К 8/50, Заявл. 26.07.2011; Опубл. 10.11.2012, Бюл. № 3)

4. Результаты диссертационной работы использованы при выполнении курсовых и дипломных проектов, а также при чтении лекций студентам ФГБОУ ВО «Уфимского государственного нефтяного технического университета» по дисциплинам «Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений», «Техника и технология методов увеличения нефтеотдачи пластов».

Реализация результатов работы

Выполнены опытно-промысловые испытания гелеобразующего состава на основе силиката кальция по ограничению водопритоков в 5-ти добывающих скважинах Восточно-Лениногорской площади Ромашкинского месторождения и регулированию коэффициентов приёмистости в 5-ти нагнетательных скважинах того же объекта разработки. Получен технологический эффект, выраженный в снижении обводненности в среднем по участку на 7–10 %. Дополнительная добыча нефти составила 16608 тонн.

Апробация работы

Основные результаты теоретических и экспериментальных исследований докладывались: в Уфе на 62, 63-й научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ в 2011 г. и в 2012 г.; в Новосибирске на 19-й международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс» в 2011 г.; в Уфе на 3-й научной конференции молодых ученых «Актуальные проблемы науки и техники» в 2011 г.; во Владимире на 15-й международной научно-практической конференции «Эфиры целлюлозы и другие новые реагенты для строительства, эксплуатации, капитального ремонта нефтяных и газовых скважин» в 2011 г. и на 16-й международной научно-практической конференции «Реагенты и материалы, технологические составы для строительства, эксплуатации и капитального ремонта нефтяных, газовых, газоконденсатных скважин» в 2012 г.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 10 печатных работ, в том числе 3 в рецензируемых научных изданиях, 1 патент и 6 в остальных научных работах.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертационная работа изложена на 178 страницах машинописного текста и состоит из введения и 6 глав, основных

выводов и рекомендаций, библиографического списка из 110 наименований. Материал работы включает 30 таблиц и 74 рисунка.

Автор выражает искреннюю признательность научному руководителю д.т.н., Ленченковой Л. Е. и сотрудникам ОАО «Азимут»: к.т.н. Акчурину Х.И., к.х.н. Галимову И.М. - за помощь в выполнении диссертационной работы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении приведена общая характеристика работы, обоснована ее актуальность, цель, поставлены задачи, предложена научная новизна и практическая значимость.

В первой главе выполнен анализ и обобщены результаты применения различных осадкогелеобразующих композиций с целью блокирования промытых зон пласта осадкогелеобразующими составами в различных геолого-физических условиях, которые широко представлены в работах: Л. К. Алтуниной, В. Е. Андреева, А. В. Амияна, А. А. Ахметова, В. А. Блажевича, Р. Т. Булгакова, А. И. Волошина, А. Т. Горбунова, А. Ш. Газизова, А. А. Газизова, В. Н. Глущенко, Р. Р. Ибатуллина, Р. Р. Кадырова, И. И. Клещенко, С. В. Крупина, Л. А. Магадовой, М. Х. Мусабирова, Р. Х. Муслимова, А.В. Петухова, М. К. Рогачева, С. А. Рябоконь, Ш. Х. Султанова, М. А. Силина, К. В. Стрижнева, А. Г. Телина, В. Г. Уметбаева, Р. Н. Фахретдинова, Р. С. Хисамова, В. Н. Хлебникова, M. J. Economides, T. C. Morris, C. Norman, W. Larry Lake, D. Perez, R. S. Seright и др.

Большая нефтепромысловая практика применения методов ограничения водопритока и регулирования коэффициентов приемистости показала возможность успешного выравнивания проводимости пластов за счет повышения фильтрационного сопротивления обводненных зон с применением различных водоизолирующих составов. Кроме того, выявлен круг проблем, связанных с поиском новых осадко- и гелеобразующих составов на основе технологичных и недорогих реагентов.

Обоснованы параметры, предъявляемые к гелеобразующим составам, внедряемым в различных геолого-физических условиях. Они должны обладать высокой фильтрующей способностью в пористой среде для создания водоизоляционного экрана заданного радиуса проникновения; высокими прочностными характеристиками и достаточной длительностью «времени жизни»; иметь высокую адгезионную способность к

горной породе, цементному камню, быть устойчивыми к действию пластовых флюидов, технологических жидкостей, пластовых температур и депрессии на пласт.

Показано, что наиболее перспективным и технологичным вариантом водоизоляции, удовлетворяющим перечисленным условиям, являются технологии, основанные на применении полимерных составов (полиакриламид, гипан), силикатов и алюмосиликатов.

Во второй главе приведена геолого-физическая характеристика продуктивных пластов, динамика показателей и состояния разработки Восточно-Лениногорской площади Ромашкинского месторождения. Основным эксплуатационным объектом данной площади являются терригенные отложения пашийского горизонта верхнего девона (пласт Д1). Особенностью геологического строения пласта Д1, как объекта разработки, является зональная и послойная неоднородность. Пласт расчленен пятью песчано-алевролитовыми пропластками. Нефтенасыщенная толщина изменяется от 1,8 до 4,2 м, вязкость нефти – от 2,2 до 4,8 мПа·с, плотность дегазированной нефти – 856 кг/м^3, пластовое давление –18,6 МПа, температура пласта 27 °С.

Анализ динамики показателей разработки Восточно-Лениногорской площади Ромашкинского месторождения показал, что объект находится на завершающей стадии разработки. Обводненность достигла 87,9 %. Для интенсификации процессов добычи нефти на указанных объектах применяют различные гелеобразующие составы, селективно блокирующие обводненные пропластки послойно-неоднородного пласта, и активизируют применение различных методов повышения нефтеотдачи пластов.

В третьей главе приведен анализ результатов опытно-промысловых испытаний проведения водоизоляционных работ и регулирования коэффициента приемистости на основе силиката кальция, являющегося побочным продуктом при комплексной переработке сиенитового концентрата при получении оксида алюминия.

Технология закачки гелеобразующего состава на основе силиката кальция была реализована при непосредственном участии соискателя на 10 скважинах Восточно-Лениногорской площади Ромашкинского месторождения, в том числе на 5-ти добывающих и 5-ти нагнетательных скважинах. На рисунке 1 показан геологический профиль скважины № 18676. Основные перфорированные пласты «в», «б$_2$», «б$_3$».

На рисунке 2 в виде примера приведен график изменения показателей разработки добывающей скважины № 18676. Обводненность до обработки гелеобразующим составом составляла 98,7 %, дебит по нефти – 4,6 т/сут, после обработки – 88,3 %, дебит по нефти – 8,6 т/сут. В скважину было закачано 39 м^3 гелеобразующей композиции. При этом дополнительная добыча нефти, рассчитанная методом прямого счета, составила 733 т.

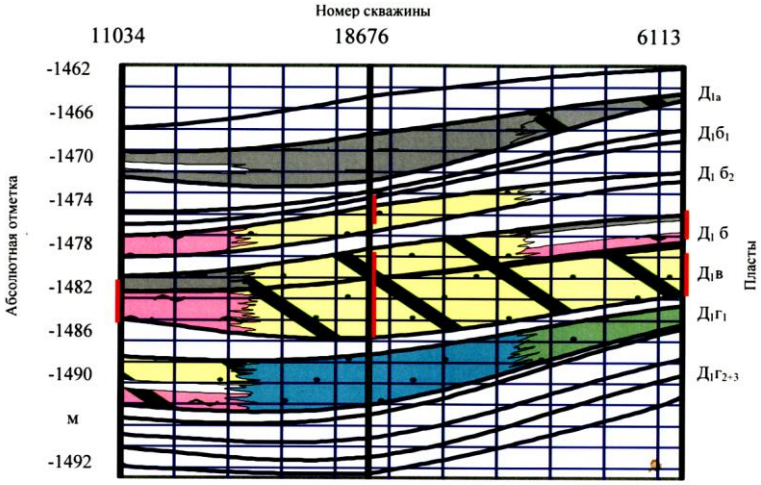


Рисунок 1 – Геологический профиль по линии скважин № 11034-6113 разработки опытного участка добывающей скважины № 18676

В нагнетательную скважину № 18644 было закачано 50 м^3 гелеобразующего состава. Приемистость составляла 240 м^3/сут. На рисунке 3 дано изменение показателей разработки по окружающей добывающей скважине № 18645 первого ряда опытного участка №18644. Отмечено заметное уменьшение обводненности по всем добывающим скважинам участка. Так обводненность до обработки составляла 88,9 %, дебит по нефти – 7 т/сут, после обработки – 79,2 % и 8,6 т/сут соответственно. По другой добывающей скважине №18643 – обводненность до обработки составляла 98,3%, дебит по нефти – 4,9 т/сут, после обработки – 89,4%, дебит по нефти –11,5 т/сут.

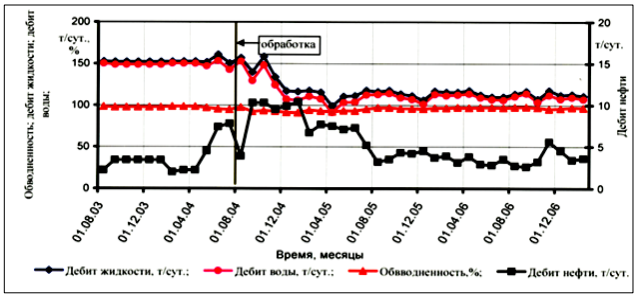


Рисунок 2 – Изменение показателей разработки скважины № 18676 до и после закачки гелеобразующего состава

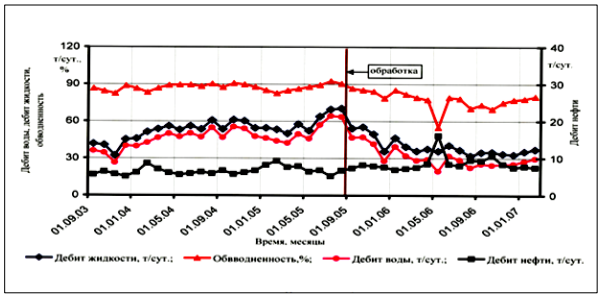


Рисунок 3 – Изменение показателей разработки скважины № 18645 до и после обработки

В окружающих добывающих скважинах первого ряда вскрыты пласты «б$_1$», «б$_3$». На рисунке 4 приведены профили приемистости, изменяющиеся в ходе проведения закачки гелеобразующего состава.

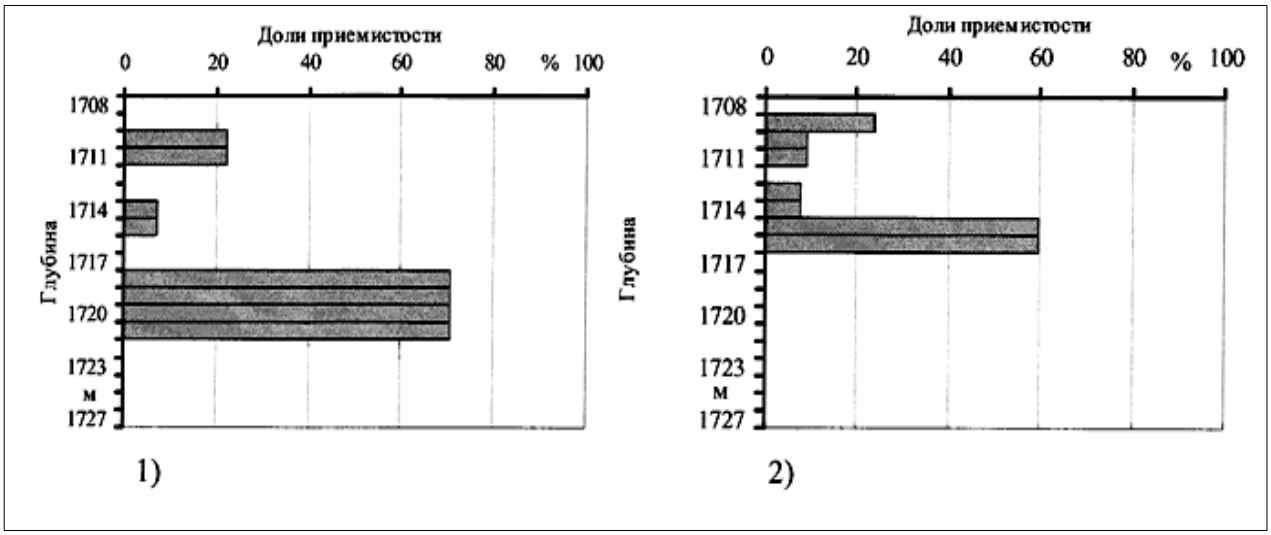


Рисунок 4 – Сопоставление профилей приемистости пласта в скважине № 18644 до и после обработки гелеобразующим составом: 1) до обработки $P_{зак}$ = 8,7 МПа; $Q_{пр}$ = 275 м^3/сут на 06.08.2005 г.; 2) после обработки $P_{зак}$ = 8,1 МПа; $Q_{пр}$ = 155 м^3/сут на 09.10.2005 г.

Как видно из приведенных профилей приемистости пласта, произошло перераспределение фильтрации потоков по пластам. Ранее неработающие низкопроницаемые пропластки были подключены в работу после изоляции гелеобразующим составом высокопроницаемых зон пласта. Дополнительная добыча нефти за счет применения рассматриваемого технологического процесса по участку № 18644 осуществлялась по характеристикам вытеснения и составила 3500 т нефти.

Сведения по дополнительной добычи нефти по каждому участку Восточно-Лениногорской площади Ромашкинского месторождения приведены в таблице 1. Общая дополнительная добыча нефти составила 16608 т.

Решение проблемы регулирования времени гелеобразования может быть достигнуто только после изучения механизма взаимодействия полисиликатов щелочных металлов с кислотами и разработки нового гелеобразующего состава на основе полисиликатов натрия с последующим адаптированием его в промысловых условиях на Восточно-Лениногорской площади Ромашкинского месторождения с целью выявления преимуществ предложенного состава по сравнению с силикатом кальция, ранее применявшегося на указанных объектах.

Таблица 1 – Средняя дополнительная добыча нефти по опытным объектам Восточно-Лениногорской площади Ромашкинского месторождения

Участок	Реагирующая скважина	Параметры до обработки			Параметры после обработки			Объем гелеобразущей композиции, $м^3$	Дополнительная добыча нефти, тонн
		$Q_н$, т/сут	$Q_ж$, т/сут	%	$Q_н$, т/сут	$Q_ж$, т/сут	%		
Добывающие скважины									
18676	–	6,6	154,4	94,8	8,6	138,6	92,4	39	733
18558	–	2,9	189,2	98,4	3,4	174,8	98	32	71
18509	–	0,5	182,1	99,3	2,8	176,7	98,1	46	496
8224	–	0,1	70,9	99,3	1,1	73,5	92	51	353
8452	–	0,1	156,7	99,9	1,7	149,1	98,6	50	228
Нагнетательные скважины									
28956	6052	1,6	13,1	903,4	1,4	10,8	90	36	1109
	11166	8,3	25,6	71,3	8	25,4	71		
19077	9812	2	13,5	84,5	2,9	10,6	71,7	50	3264
	9813	5,6	39,5	83,6	8,7	32,7	74,7		
	28681	2,6	93,5	96,2	4	111	95,7		
767В	4990А	8,2	32,1	69,4	12	37,5	63,3	45	3679
	10948	2,8	40,6	91,2	3,5	36,6	90,3		
	19528	0,7	109,5	98,4	0,8	104	98,2		
18644	18643	4,9	149,5	98,3	11,5	128,5	89,4	44	3500
	18645	7	56,1	88,9	8,6	41,3	79,2		
	6111	0,2	16,4	97,2	0,4	8,1	94,4		
4991Д	28808	3,1	173,1	98,4	4,1	160,2	97,8	47	3175
	19458	3,6	226,2	90,8	8,6	86,4	89,2		
	19457	2,2	114,4	97,6	7,4	93,4	94,2		
	8279	1,2	63,1	95,7	2,3	46,5	94,8		
Итого									16608

В четвертой главе изложены результаты исследования закономерностей гелеобразования при взаимодействии полисиликата натрия с различными кислотами. Изучено влияние pH реакционной смеси, показателя кислотности pK_a, силикатного модуля полисиликата натрия (m) и его концентрации на время образования геля.

Найдено, что при действии на раствор полисиликата натрия соляной кислотой (HCl) время загеливания, измеряемое в часах, наблюдается при pH < 4 и pH > 10 (рисунок 5). В областях близких к этим значениям даже незначительно изменение pH приводит к резкому увеличению времени загеливания, что затрудняет создание реакционной смеси из полисиликата натрия и кислоты с регулируемым временем гелеобразования.

Установлено, что полисиликаты натрия с силикатными модулями m = 3 и m = 5 при взаимодействии с HCl имеют одинаковые характеры зависимостей времени загеливания от pH.

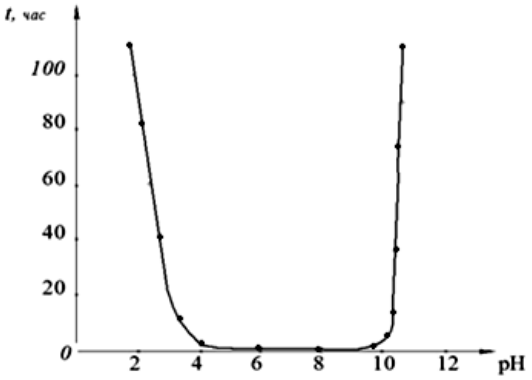


Рисунок 5 – Зависимости времени загеливания полисиликата натрия (m = 3) от pH среды в присутствии HCl

Изучено время гелеобразования полисиликата натрия при действии различных кислот, имеющих различные константы диссоциации ($K_д$) и разную основность: HCl, серная кислота (H_2SO_4), ортофосфорная кислота (H_3PO_4), уксусная кислота (CH_3COOH), сульфаминовая кислота (HSO_3NH_2) и нитрилотриметиленфосфоновая кислота $N(CH_2PO_3H_2)_3$ (таблица 2). Определены границы молярного отношения $n_{кислоты}$:$n_{полисиликата\ натрия}$ в кислой и щелочной области, обеспечивающие быстрое загеливание системы (до 2-х минут). Для всех кислот быстрое загеливание происходит в интервале (6,7 ± 0,3) < pH < (7,9 ± 0,3).

Таблица 2 – Границы молярных отношений $n_{кислоты}$:$n_{полисиликата\ натрия}$ процесса быстрого гелеобразования для различных кислот (время до 2-х минут, 23 °C)

Кислота	Модуль жидкого стекла, m	Кислая область		Щелочная область	
		$n_к$:$n_{псн}$	pH	$n_к$:$n_{псн}$	pH
HCl	3	1,71	5,6	1,31	8,4
	5	1,61	6,4	1,38	8,1
H_2SO_4	3	0,87	6,8	0,70	8,4
	5	0,85	6,8	0,68	8,2
H_3PO_4	3	1,10	7,0	0,89	8,0
	5	1,02	7,2	0,85	7,6
HSO_3NH_2*	3	1,72	6,6	1,41	7,3
	5	1,70	6,8	1,43	7,8
CH_3COOH	3	1,88	6,8	1,46	8,1
	5	1,74	6,6	1,60	7,2
НТФ**	3	0,40	6,7	0,30	8,0
	5	0,37	7,3	0,28	8,1

* сульфаминовая кислота – САК.

** нитрилотриметиленфосфоновая кислота $N(CH_2PO_3H_2)_3$ – НТФ.

Для сильных одноосновных кислот (HCl и САК) и полисиликата натрия с m = 3 и m = 5 границы интервала молярного отношения кислоты и полисиликата натрия для процесса быстрого гелеобразования находятся в пределах

$1{,}38 < (n_{к}:n_{полисиликата\ натрия}) < 1{,}68$. Следовательно, при условии полной диссоциации указанных кислот, скорость быстрого гелеобразования достигается при молярных отношениях ионов водорода H^+ и полисиликата натрия $1{,}38 < (n_{H^+}:n_{полисиликата\ натрия}) < 1{,}68$. Примерно это же соотношение получается и для других кислот, если учесть их основности и константы диссоциации разных ступеней их диссоциации.

При указанном интервале молярных соотношений в реакционной системе могут содержаться два вида частиц, образованные из полисиликата натрия:

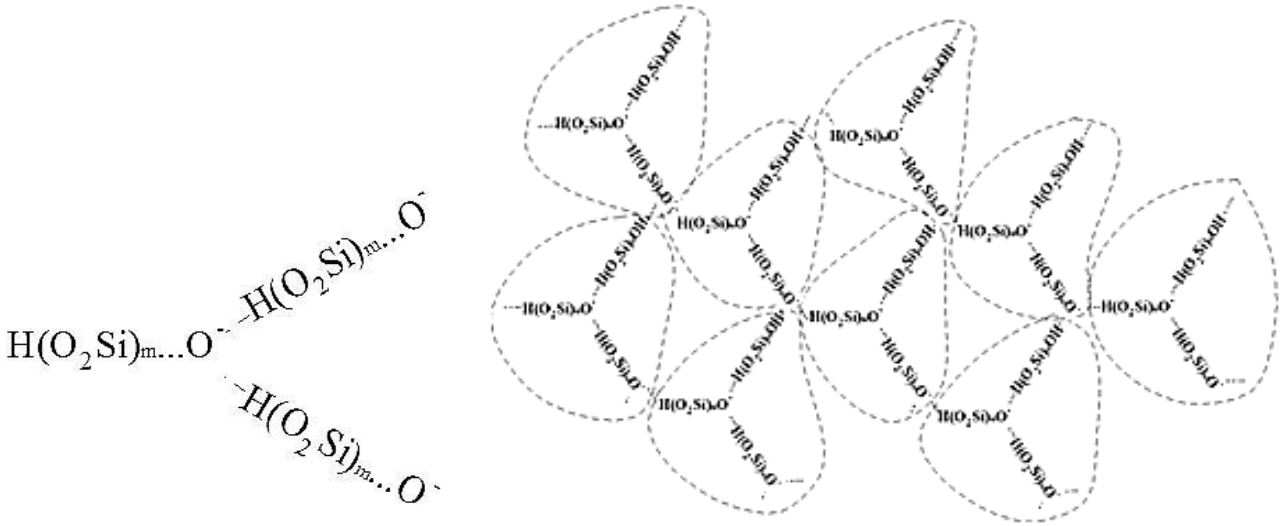
$$HO - (SiO_2)_{m-1}SiO - OH\ldots\ldots\ 38–68\ \%\ (\text{поликремниевая кислота});$$

$$^{-}O\text{-}(SiO_2)_{m-1}SiO - OH\ldots\ldots\ 62–32\ \%\ (\text{полисиликат анион}).$$

Первая из них поликремниевая кислота, а вторая – анион поликремниевой кислоты с зарядом минус один (ПСА). Отсюда следует, что для быстрого протекания процесса гелеобразования молярное отношение поликремниевой кислоты и полисиликат аниона должно находиться в интервале от 1:2 до 2:1. Полученное соотношение позволяет предположить вероятность образования агрегатов (*кластеров*) с участием поликремниевой кислоты и полисиликат аниона. Наименьшие кластеры содержат три частицы и могут быть двух видов:

а) содержащий два иона полисиликат аниона и одну молекулу поликремниевой кислоты (рисунок 6);

б) содержащий один ион ПСА и две молекулы поликремниевой кислоты.



а) б)

Рисунок 6 – Схемы структуры наименьшего кластера и геля, образованного из таких кластеров: а) структура наименьшего кластера ПКК:ПСА = 1:2; б) пространственный каркас геля, образованный из кластеров

Внутри кластера частицы связаны водородными связями. В пользу этого свидетельствуют результаты термохимических исследований. Гелеобразование в растворе полисиликата натрия (m = 3) протекает с тепловым эффектом $\Delta H = -(50{,}2 \pm 3{,}3)$ кДж/моль, а в растворе с (m = 5) $\Delta H = -(47{,}2 \pm 2{,}8)$ кДж/моль в расчете на 1 моль ионов H^+. Согласно литературным данным такие тепловые эффекты могут быть при образовании водородных связей типа X–H…B$^-$. Поэтому мы предлагаем, что между молекулой поликремниевой кислоты и полисиликат анионом образуется достаточно прочная симметричная водородная связь: $HO–(SiO_2)_{m-1}SiO–O^-…H^+…^-O–(SiO_2)_{m-1}SiO–OH$.

Последовательное образование подобных водородных связей обеспечило бы возникновение только линейной структуры. Поэтому создание пространственного каркаса в структуре геля происходит с обязательным участием полисиликат аниона, отрицательно заряженный атом кислорода которого находится в состоянии sp^3-гибридизации и может играть роль центра разветвления.

Изучено влияние концентрации полисиликата натрия на время гелеобразования. С уменьшением концентрации полисиликата натрия время образования геля увеличивается (таблица 3).

Таблица 3 – Влияние концентрации полисиликата натрия на время образования геля поликремниевой кислоты (молярное отношение полисиликата натрия:HCl = 1:1,3 при температуре = 22 °C)

Концентрация ПСН, моль/л, (%)	0,22 (5,2)	0,17 (4,0)	0,14 (3,4)	0,12 (2,9)	0,11 (2,6)	0,09 (2,1)
Время образования геля, минуты (мин.), сутки (сут.)	2 мин.	10 мин.	47 мин.	180 мин.	5 сут.	13 сут.

В зависимости от времени, можно выделить три области концентрации, по-видимому, отличающиеся механизмом гелеобразования: область I – время измеряется в минутах, область II – в часах и область III – в сутках. Возможные механизмы гелеобразования в указанных областях рассмотрены нами с точки зрения теории фракталов. При этом гель поликремниевой кислоты принят как перколяционная структура, состоящая из фрактальных кластеров. Согласно теории фракталов для указанных областей нами предлагается три механизма образования пространственного каркаса геля из кластеров:

1. *Кластер-кластерная ассоциация* (*ССА*-механизм), при которой происходит быстрый процесс загеливания путем взаимодействия образовавшихся кластеров друг с другом (область I). Для полисиликата натрия (m = 3) это концентрация выше 0,22

моль/л или 5,5 % масс., а для полисиликата натрия (m = 5) – выше 0,14 моль/л или 4,5 % масс.

2. *Лимитированная диффузией кластерная агрегация* (*DLCA*-механизм), в которой скорость кластер-кластерной агрегации лимитирована диффузией (область II). Для полисиликата натрия (m = 3) этот механизм реализуется при концентрациях 0,22…0,15 моль/л или 5,5…3,5 % масс., а для полисиликата натрия (m = 5) – в интервалах 0,14…0,08 моль/л или 4,5…2,8 % масс.

3. *Лимитированная диффузией агрегация* (*DLA*-механизм), предусматривающая образование пространственной структуры геля как результат взаимодействия кластер – частица, т. е. путем постепенного присоединения по одной молекуле поликремниевой кислоты или по одному иону полисиликат аниона к фрактальному кластеру. Для полисиликата натрия (m = 3) это концентрации менее 0,15 моль/л или 3,5 % масс., а для полисиликата натрия (m = 5) – менее 0,08 моль/л или 2,8 % масс.

Дополнительно изучено влияние отношения общей кислотности (*ОК*) и концентрации полисиликата натрия на время гелеобразования. *ОК* – это молярная концентрация всех ионов водорода, которые может отдать кислота сильному основанию. Из рисунка 7 видно, что со снижением силы кислоты ее требуется все больше для образования достаточной концентрации ионов H^+ для достижения быстрого загеливания.

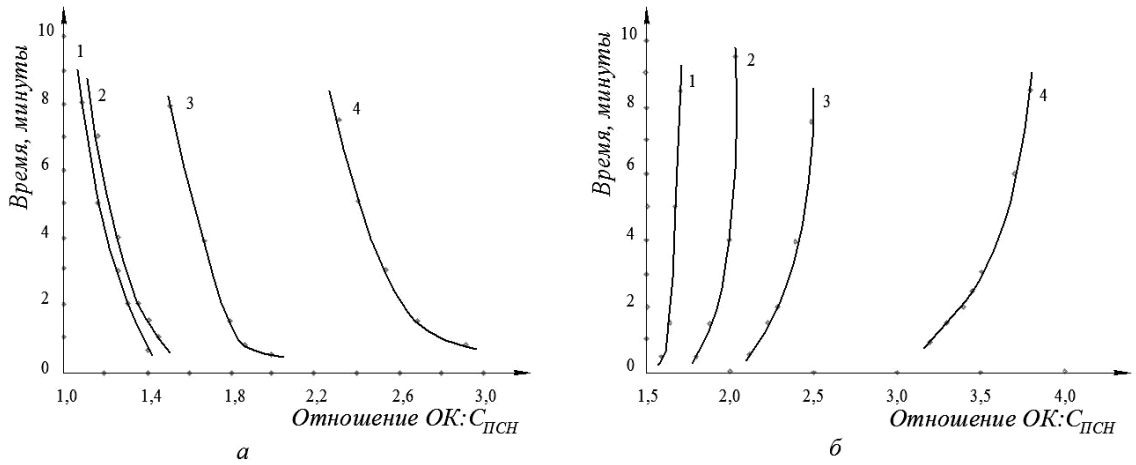


Рисунок 7 – Влияние отношения общей кислотности и концентрации полисиликата натрия (m = 5) на время образования геля в щелочной (*а*) и в кислой области (*б*):
1 – HCl, H_2SO_4, сульфаминовая кислота; 2 – уксусная кислота; 3 – НТФ; 4 – H_3PO

Сила кислот характеризуется параметром $pK_a = -\lg K_д$, где $K_д$ – константа равновесия процесса диссоциации кислот HX или протонированного основания BH^+.

Характер влияния анионов слабых кислот на время загеливания позволяет предположить, что концентрацию свободных ионов H^+ можно регулировать путем введения замедлителя процесса гелеобразования (In), сопряженная кислота (InH^+) которого будет конкурировать за ион водорода с анионом поликремниевой кислоты. Это можно оценивать путем сопоставления параметров (pK_a) поликремниевой кислоты и замедлителя.

С целью регулирования скорости весь процесс загеливания разделили на два этапа: 1) образование молекул поликремниевой кислоты и ионов ПСА с дальнейшим формированием из них фрактальных кластеров (стадии 1 и 2); 2) создание пространственного каркаса из кластеров (стадия 3):

$$\text{ПСН + кислота} \xrightarrow{(1)} \text{ПКК + ПСА} \xrightarrow{(2)} \text{кластеры} \xrightarrow{(3)} \text{гель ПКК.}$$

Предполагалось что время загеливания можно регулировать, воздействуя на один из этих этапов. Однако, все попытки замедлить скорость гелеобразования путем воздействия на 2-й этап оказались безуспешными. С этой целью были испытаны различные спирты и фенолы, способные образовывать водородные связи и препятствовать возникновению связей между кластерами.

С целью ингибирования 1-го этапа были испытаны различные аминоспирты: моноэтаноламин (МЭА), диэтаноламин (ДЭА), триэтаноламин (ТЭА) и гидроксиламин (ГА). Из-за отсутствия литературных данных по показателю кислотности (pK_a) поликремниевой кислоты в качестве ориентировочного значения были взяты данные H_2SiO_3: $pK_a = 9{,}89$. Судя по этим данным, к поликремниевой кислоте наиболее близка сопряженная кислота МЭА ($pK_a = 9{,}5$), несколько отличается ТЭА ($pK_a = 7{,}82$) и имеет более низкое значение ГА ($pK_a = 5{,}97$). Значение pK_a сопряженной кислоты ДЭА в литературе отсутствует. Найдено, что наилучшим замедляющим эффектом обладает МЭА, менее эффективен ДЭА и имеет низкую эффективность ТЭА. ГА не проявил замедляющего эффекта (рисунок 8).

Таким образом, сопряженная кислота замедлителя процесса гелеобразования, вводимая в реакционную систему, должна иметь значение pK_a близкое к значению pK_a поликремниевой кислоты.

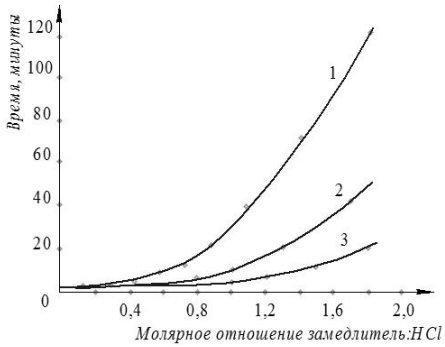


Рисунок 8 – Влияние молярного отношения замедлитель процесса гелеобразования:HCl на время образования геля поликремниевой кислоты (m = 5): 1 – МЭА; 2 – ДЭА; 3 – ТЭА

Исходя из полученных результатов предложен механизм процесса получения на основе геля поликремниевой кислоты в присутствии замедлителя гелеобразования – моноэтаноламина. Согласно данному механизму ингибитор присоединяет свободные ионы водорода и тем самым блокирует образование молекул поликремниевой кислоты из полисиликат аниона с зарядом –1. Это приводит к уменьшению концентрации образующихся в реакционной системе кластеров и, соответственно, замедлению скорости образования геля.

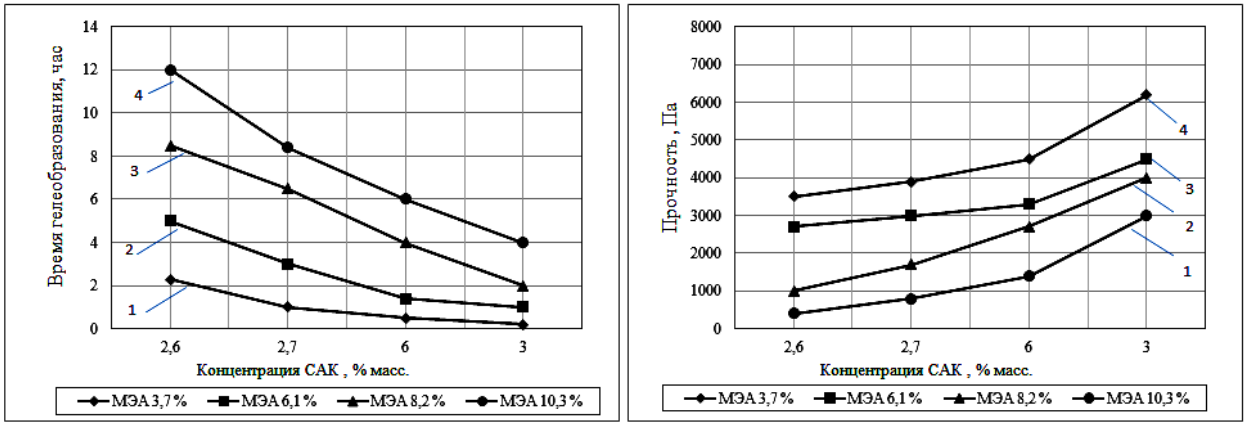
Пятая глава посвящена экспериментальным исследованиям физико-химических свойств вновь разработанных гелеобразующих составов на основе полисиликата натрия: 1) полисиликат натрия + сульфаминовая кислота + моноэтаноламин, 2) полисиликат натрия + нитрилотриметиленфосфоновая кислота + моноэтаноламин. Экспериментами по изучению влияния концентраций компонентов на время гелеобразования и прочность образуемых гелей установлены оптимальные соотношения полисиликата натрия, кислот и замедлителей процесса гелеобразования. Изучено влияние температуры, минерализации и времени перемешивания на скорость гелеобразования.

Приведены результаты реологических исследований процесса гелеобразования, полученные измерением кинематической и эффективной вязкости во временном интервале для установления индукционного периода этого процесса с тем, чтобы определить оптимальное время доставки состава в пласт.

С ростом концентрации сульфаминовой кислоты в композиции полисиликата натрия, содержащей замедлитель процесса гелеобразования – моноэтаноламин, время гелеобразования уменьшается и возрастает прочность геля (рисунок 9). Этот факт объясняется увеличением концентрации ионов водорода в составе композиции, которые обеспечивают возникновение прочных водородных связей как внутри кластеров, так и между кластерами. В связи с этим проведены исследования по установлению состава

композиции, имеющего максимальную прочность при оптимальном времени выдерживания скважин перед освоением, составившего 10–12 часов.

Выполнены фильтрационные исследования гелеобразующей композиции на основе полисиликата натрия на водонасыщенных образцах керна Восточно-Лениногорской площади Ромашкинского месторождения с целью установления блокирующей способности разработанных составов, и на нефтенасыщенных кернах – с целью выявления селективных свойств рассматриваемой гелеобразующей композиции. Получено увеличение grad P после закачки геля на керне



а) б)

Рисунок 9 – Зависимость времени гелеобразования и прочности геля от концентрации сульфаминовой кислоты (САК) при постоянных массовых соотношениях «моноэтаноламин (МЭА) полисиликат натрия»: 1 – 0,5:1; 2 – 0,8:1; 3 – 1,1:1; 4 – 1,4:1

№ 1049 с 105 атм/м до 250 атм/м, снижение проницаемости по воде с 625 мД до 32 мД. Циклическая закачка гелеобразующей композиции в модель пласта показала увеличение grad P в 3 раза после закачки первой оторочки (керн № 1066 с 125 атм/м до 375 атм/м), и в 10 раз после закачки второй оторочки (керн № 1066 с 125 атм/м до 1250 атм/м). Фактор остаточного сопротивления изменился соответственно на 6,5 и 274 единиц. На основе исследований предложены два оптимальных состава.

Состав № 1 (% масс.): полисиликат натрия – 8,4 %, сульфаминовая кислота – 1,9 %, моноэтаноламин – 2,7 % со временем гелеобразования 11–14 часов и имеющий пластическую прочность геля 5160 Па (Пат. 2466172 РФ, C1 C 09 K 8/50).

Состав № 2 (% масс.): полисиликат натрия – 7,9 %, нитрилотриметиленфосфоновая кислота – 1,7 %, моноэтаноламин – 2,8 % со временем гелеобразования 10–12 часов и имеющий пластическую прочность геля 5400 Па.

В шестой главе приведены результаты гидродинамического моделирования опытного участка, представленного добывающей скважиной № 18676, расположен-

ного на Восточно-Лениногорской площади Ромашкинского месторождения, на котором проводились водоизоляционные работы путем закачки гелебразующего состава на основе силиката кальция. При моделировании учитывалась неоднородность пласта и изменение его абсолютной проницаемости в зависимости от концентрации закачиваемой композиции. Согласно усредненным значениям начальной и остаточной нефтенасыщенности (Sн) изменились фазовые проницаемости как функции от насыщенности фаз в виде полиномов второй и третьей степени. Оценка неизвестных параметров пласта при воздействии гелеобразующей композицией осуществлялась с применением градиентных методов по критерию соответствия отклика модели на известные показатели разработки. На рисунке 10 приведены показатели разработки опытного участка № 18676. Результатом моделирования стало построение изменения распределения нефтенасыщенности в ходе реализации метода воздействия. На рисунке 11 приведено распределение нефтенасыщенности по участку скважины № 18676.

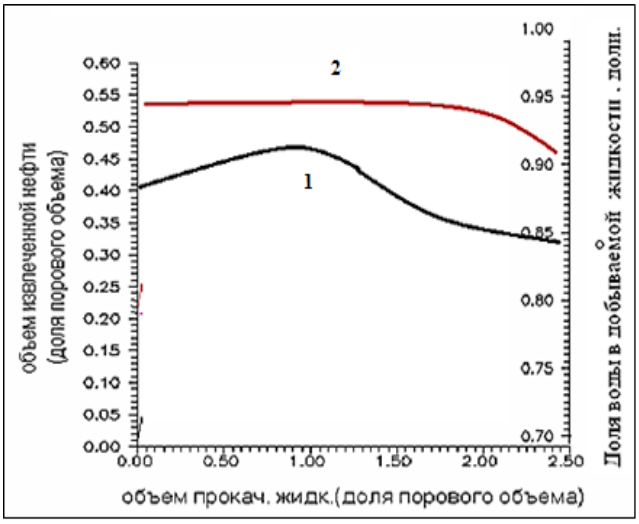


Рисунок 10 – Показатели разработки участка № 18676: 1 – нефтеотдача; 2 – обводненность

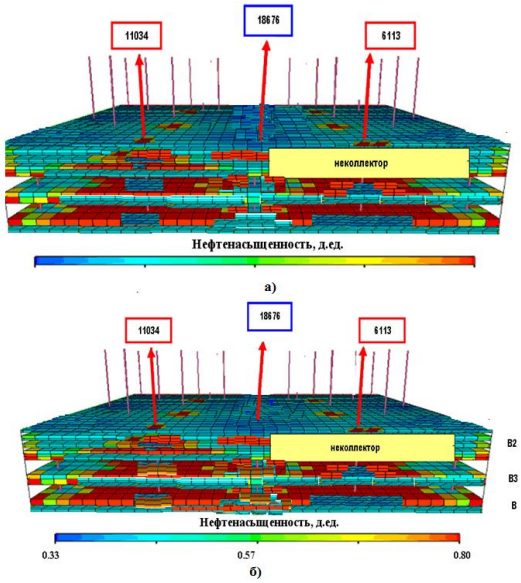


Рисунок 11 – Распределение нефтенасыщенности очага скважины № 18676 до (а) и после (б) воздействия в соответствии с данными модели

В ходе обсуждения эксперимента отмечается изменение нефтенасыщенности, т. е. активизируются процессы нефтеизвлечения из низкопроницаемых пропластков, благодаря блокированию композицией высокопроницаемой зоны пласта. Предлагаемая модель численного эксперимента указывает на селективность рассматриваемого способа воздействия на слоисто-неоднородный пласт. Учитывая тот факт, что более проницаемые пропластки обладают меньшим фильтрационным сопротивлением, гелеобразующий состав поступает именно в них. После блокирования водонасыщенной,

высокопроницаемой части пласта гелеобразующей композицией, нефть начинает вытесняться из низкопроницаемых нефтенасыщенных пропластков.

На основе гидродинамического моделирования предложена методика расчета объемов гелеобразующей композиции и радиуса проникновения ее в пласт. При перераспределении концентрации геля (a), его объем определяется по формуле

$$V_1 = 2\pi hm \int_{r_2}^{r_1} a(r) r dr, \quad (1)$$

где m – пористость коллектора, д. ед., a – объемная концентрация геля в пористой среде, д.ед., h – толщина пласта, м, r – радиус проникновения, м.

Учитывая граничные условия, определяем константу интегрирования A_1:

$$A_1 = r_1 k_0 G \quad (2)$$

и упрощаем функцию a:

$$a(r) = 1 - \left(\frac{r_1}{r}\right)^{\frac{1}{n}}. \quad (3)$$

Подставляя (3) в уравнение (1), получаем формулу для расчета объема геля:

$$V = 2\pi hm \frac{1}{2}\left[(r_2^2 - r_1^2) - (r_1)^{\frac{1}{n}}\left(\frac{2n}{2n-1}\right)\left(r_2^{\frac{2n-1}{n}} - r_1^{\frac{2n-1}{n}}\right)\right]. \quad (4)$$

Определяем r_1 и r_2 (координаты распределения геля) из результирующей системы, состоящей из двух трансцендентных уравнений:

$$\begin{cases} (2n-1)\left(\frac{a_0 r_{\text{скв}}^2}{r_2^2} + 1 - a_0\right) - 2n\left(\frac{r_1}{r_2}\right)^{\frac{1}{n}} + \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^2 = 0; \\ \frac{(r_2 - r_1)}{r_1} + \frac{(p_{\text{заб}} - p_{\text{пл}})}{r_1 G} + ln\left(\frac{r_1 r_{\text{кп}}}{p_{\text{заб}} r_3}\right) - \frac{k_0}{k(a_0)}\, ln\left(\frac{r_2}{r_3}\right) = 0. \end{cases} \quad (5)$$

Решение данных трансцендентных уравнений выполняют итерационным методом и его частным случаем – методом Ньютона. Радиус проникновения гелевого барьера в скважину № 18676 Восточно-Лениногорской площади Ромашкинского месторождения составил по методу итерации – 2,94 м и по методу Ньютона (метод касательных) – 3,1 м при объеме закачки геля 75 м^3.

Полученные результаты гидродинамического моделирования могут быть использованы при проектировании процессов внутрипластового гелеобразования составов на основе силиката натрия, сульфаминовой кислоты и моноэтаноламина и позволяют снизить обводненность добываемой продукции скважин и повысить охват пласта заводнением.

Выводы

1. На основе анализа и обобщения опыта применения осадкогелеобразующих композиций с целью блокирования промытых зон слоисто-неоднородного

пласта в различных геолого-физических условиях определены направления поиска эффективных составов с регулируемым временем гелобразования.

2. Предложен механизм процесса гелеобразования силикатных гелей для условии неоднородных пластов, заключающийся в обеспечении присутствия молекул поликремниевой кислоты и полисиликат аниона с зарядом –1. Термохимическим методом определен тепловой эффект образования геля и подтвержден факт, что структурным звеном геля является кластер, состоящий из молекул поликремниевой кислоты и полисиликат аниона в молярном соотношении от 1:2 до 2:1, связанных с помощью водородных связей.

3. Предложен замедлитель процесса внутрипластового гелеобразования в водонасыщенном пропластке, обеспечивающий регулирование скорости гелеобразования полисиликатных композиций и позволяющий реализовать технологический процесс в промысловых условиях с достаточным запасом времени для доставки реагентов в пласт. Пат. 2466172 РФ, С1,С 09 К 8/50 Заявл. 26.07.2011; Опубл. 10.11.2012, Бюл. № 31.

4. Обоснован технологический процесс на основе применения гелеобразующей композиции полисиликата натрия с регулируемым временем загеливания, обеспечивающий формирование водоизоляционного барьера. Определены оптимальные соотношения компонентов указанной композиции. Композиция № 1: полисиликат натрия – 8,4 % масс., сульфаминовая кислота – 1,9 % масс., моноэтаноламин – 2,7 % масс., и имеющий оптимальное время гелеобразования 11–14 часов, пластическую прочность геля – 5160 Па; композиция № 2: полисиликат натрия – 7,9 %масс., нитрилотриметиленфосфоновая кислота – 1,7 % масс., моноэтаноламин – 2,8 % масс., обеспечивающий время гелеобразования при 25 °С – 10–12 часов, пластическую прочность – 5400 Па.

5. Для проектирования процессов внутрипластового гелеобразования обоснована и предложена методика расчетов технологических параметров (объема и радиуса его проникновения в пласт) при использовании методов гидродинамического моделирования с учетом геолого-физических и технологических особенностей объекта разработки обеспечивающая повышение успешности применения рассматриваемого технологического процесса.

6. Проведены промысловые испытания гелеобразующего состава на основе силиката кальция и установлены оптимальные параметры реализуемого технологического процесса на 5-ти добывающих и 5-ти нагнетательных скважинах Восточно-Лениногорской площади Ромашкинского месторождения. Дополнительная добыча нефти

от применения технологии на основе силиката кальция составила 16608 т. Обводненность по окружающим скважинам в среднем снизилась на 6 %, прирост дебита по нефти составил 30 %, коэффициент охвата увеличился на 45 %. Выявлены пути повышения эффективности технологии, исключающие образование осадка при смешивании реагентов с кислотными растворами.

Содержание работы отражено в следующих печатных работах:

1. Нигматуллин, Э. Н. Регулирование процесса гелеобразования в растворах полисиликата натрия при воздействии кислот / Э. Н. Нигматуллин, Л. Е. Ленченкова, Х. И. Акчурин, Н. Г. Нигматуллин, Н. С. Ленченков // Нефтегазовое дело. – 2012. – Т. 10; № 2. – С. 32–35.

2. Нигматуллин, Э. Н. Уточнение процесса гелеобразования в силикатных составах на основе теории фракталов / Э. Н. Нигматуллин, Х. И. Акчурин, Н. Г. Нигматуллин, Л. Е. Ленченкова // Нефтегазовое дело. – 2012. – Т. 10; № 3. – С. 69–71.

3. Нигматуллин, Э. Н. Обоснование механизма гелеобразования в растворах полисиликатов натрия при действии кислот / Э. Н. Нигматуллин, Х. И. Акчурин, Л. Е. Ленченкова // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». – 2012. – № 3. – С. 375-383. URL: http:// www.ogbus.ru/authors/NigmatullinEN/NigmatullinEN_1.pdf.

4. Состав для водоизоляционных работ / Х. И. Акчурин, А. Г. Нигматуллина, А. В. Петров, Э. Н. Нигматуллин, В. И. Давидюк (Россия): пат. 2466172 Рос. Федерация, C1 C 09 K 8/50. – № 2011131483/03; Заявл. 26.07.2011; Опубл. 10.11.2012, Бюл. № 31.

5. Ленченкова, Л. Е. Изучение влияния кислот на время гелеобразования / Л. Е. Ленченкова, Э. Н. Нигматуллин // 62-я научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ. – Уфа: Издательство УГНТУ, 2011. – С. 281–282.

6. Ленченкова, Л. Е.. Составы на основе силикатов щелочных металлов для водоизоляции в нефтедобыче / Л. Е. Ленченкова, Э. Н. Нигматуллин // Студент и научно-технический прогресс: материалы XLIX междунар. науч. студ. конф. – Новосибирск: РИЦ НГУ, 2011. – С. 125–126.

7. Нигматуллин, Э. Н. Изучение влияния различных факторов на время гелеобразования в полисилкатах щелочных металлов.минерализации и температуры на гелеобразование в силикатных составах / Э. Н. Нигматуллин // Актуальные проблемы науки и техники: сб. тр./ III науч. конф. молодых ученых. – Уфа: Изд-во УГНТУ, 2011. – Т. I. – С. 42–43.

8. Нигматуллин, Э. Н. Способы получения полисиликатов для водоизоляции в нефтедобыче / Э. Н. Нигматуллин // Эфиры целлюлозы и крахмала, другие новые химические реагенты и композиционные материалы как основа успешного сервиса и высокого качества технологических жидкостей для строительства, эксплуатации и капитального ремонта нефтяных и газовых скважин: материалы XV междунар. науч.-практ. конф. – Владимир: Изд-во ВлГУ, 2011. – С. 181–182.

9. Ленченкова, Л. Е. Новые гелеобразующие составы для повышения нефтеотдачи / Л. Е. Ленченкова, Э. Н. Нигматуллин // 63-я научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ – Уфа: Изд-во УГНТУ, 2012. – С. 327–328.

10. Нигматуллин, Э. Н. Изучение влияния минерализации и температуры на гелеобразование в силикатных составах / Э. Н. Нигматуллин // Реагенты и материалы, технологические составы и буровые жидкости для строительства, эксплуатации и капитального ремонта нефтяных, газовых и газоконденсатных скважин: материалы XVI международной научно-практической конференции. – Владимир: Изд-во ВлГУ, 2012. – С. 243–245.