

Физико-химические методы увеличения нефтеотдачи пластов нефтяных месторождений

Л.К.Алтунина, В.А.Кувшинов

*Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук
634 021 Томск, Академический просп., 3, факс (3822)49–1457*

Рассмотрены физико-химические методы увеличения нефтеотдачи пластов месторождений, разрабатываемых с использованием заводнения и паротеплового воздействия. Проанализированы результаты опытно-промышленных испытаний технологий, в основе которых лежат эти методы, на месторождениях Западной Сибири и Китая. Особое внимание уделено технологиям с применением композиций поверхностно-активных веществ и щелочных буферных растворов, а также термотропным гелеобразующим системам.
Библиография — 123 ссылки.

Оглавление

I. Введение	1034
II. Тенденции в развитии методов увеличения нефтеотдачи	1034
III. Композиции поверхностно-активных веществ и щелочных буферных систем, используемые для увеличения нефтеотдачи низкопроницаемых пластов	1036
IV. Композиции поверхностно-активных веществ, генерирующие в пласте диоксид углерода и щелочную буферную систему	1040
V. Термотропные гелеобразующие системы для увеличения охвата пласта при заводнении и паротепловом воздействии	1043

I. Введение

В настоящее время Россия является одним из крупнейших поставщиков углеводородного сырья на мировой рынок. Страна полностью обеспечивает свои внутренние потребности в нефти и одновременно остается в ряду ее основных экспортеров. В период с 2000 по 2006 г. наблюдался непрерывный рост добычи нефти — с 323 до 480 млн. т.¹ Это наибольшие показатели за последние 20 лет. В России, по данным нефтяных компаний, прирост добычи нефти за счет внедрения методов увеличения нефтеотдачи в 2002–2006 гг. составлял ~43–45 млн. т в год.¹

Основной метод разработки нефтяных месторождений в России — заводнение, с его использованием добывается ~95% нефти. В настоящее время большинство крупных месторождений находятся на поздней стадии разработки и текущая обводненность продукции превышает 80%. Заводненные пласты содержат немало остаточных запасов нефти. Вновь вводимые месторождения, как правило, характеризуются низкой проницаемостью пород, повышенной вяз-

костью нефти и сложным геологическим строением, поэтому их запасы относят к категории трудноизвлекаемых. В России доля запасов нефти этой категории постоянно растет. Расчеты показали, что увеличение конечного коэффициента извлечения только на 1% сможет обеспечить повышение ежегодной добычи нефти на 20–30 млн. т. С учетом этого особое значение приобретает возможность получить прирост запасов нефти за счет увеличения нефтеотдачи заводненных пластов. По оценкам экспертов, запасы трудноизвлекаемых нефтей в мире превышают 1 трлн. т и в развитых промышленных странах рассматриваются не только как резерв добычи нефти, но и как основная база ее интенсификации в ближайшие годы. Для эффективного освоения трудноизвлекаемых запасов нефти и дальнейшего увеличения ее добычи необходимо создание и широкомасштабное применение новых комплексных технологий повышения нефтеотдачи.^{2,3}

II. Тенденции в развитии методов увеличения нефтеотдачи

При разработке месторождения методом заводнения в нефтяную залежь через сеть нагнетательных скважин закачивают воду. Закачка воды восполняет убыль пластового давления, вызванного извлечением нефти через сеть добывающих скважин. Заводнение рассматривают как вытеснение нефти водой из трещиновато-пористой среды в режиме сохранения пластового давления при полной компенсации объема извлекаемой нефти объемом закачиваемой воды. Продукцией добывающих скважин в начальный период их разработки является безводная нефть, затем — жидкость, состоящая из нефти и воды. Отношение количества закачи-

Л.К.Алтунина. Доктор технических наук, профессор, директор ИХН СО РАН. Телефон: (3822)49–1623, e-mail: alk@ipc.tsc.ru

В.А.Кувшинов. Кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник того же института. Телефон: (3822)49–2411, e-mail: vak@ipc.tsc.ru

Область научных интересов авторов: физическая химия дисперсных систем и поверхностных явлений, увеличение нефтеотдачи пластов нефтяных месторождений физико-химическими методами.

Дата поступления 23 апреля 2007 г.

ваемой воды к количеству добываемой жидкости называют обводненностью.

Коэффициент извлечения нефти (Oil Recovery Factor (ORF)) — это отношение количества добытой нефти к ее начальным запасам. Под объектом разработки подразумевают один или несколько совместно разрабатываемых пластов залежи нефти. Величину ORF можно представить как произведение коэффициентов нефтевытеснения (K_d) и охвата (K_c) эксплуатируемого объекта применяемой системой воздействия

$$\text{ORF} = K_d K_c.$$

Даже в благоприятном случае, когда вода прошла через 70% объема залежи ($K_c = 0.7$), а там, где прошла, вытеснила 70% нефти ($K_d = 0.7$), конечное значение ORF будет не выше 50%:

$$\text{ORF} = K_d K_c = 0.7 \cdot 0.7 = 0.49.$$

При компьютерном моделировании разработки месторождения в явном виде коэффициенты K_d и K_c в проектных документах не используют. Тем не менее эти величины полезны, так как дают возможность при оценке ORF выделить вклады как от K_d , так и от K_c .

Есть несколько причин неполного извлечения нефти при заводнении.^{4–10} Их можно разделить на три группы. Первая группа связана с капиллярно-пористой структурой породы-коллектора и с огромной суммарной поверхностью контакта нефти с породой. На поверхности породы всегда остается пленка нефти, не поддающаяся вытеснению водой. Объем пленочной нефти может составлять 10–20% от объема всей нефти в залежи. Кроме того, ~10% нефти остается в пласте в виде капель, застрявших в сужениях капиллярных пор и трещин породы. Вытеснению капель препятствует градиент капиллярного давления, который в сотни (и даже в тысячи) раз может превышать реально достижимые градиенты давления вытеснения нефти водой. Поэтому максимальное значение K_d обычно не превышает 0.7. Таким образом, первая группа причин связана с негативным проявлением ионно-молекулярных поверхностных сил на межфазных границах в системе нефть–вода–порода.

Вторая группа связана с различием таких параметров нефти и воды, как плотность и вязкость, что приводит к неравномерному продвижению фронта вытеснения нефти водой.

Третья группа связана с геолого-физической неоднородностью залежи (главным образом с неоднородностью строения и свойств породы-коллектора на макро- и микроуровнях) и проявляется в неполном ее охвате заводнением, т.е. значение K_c будет < 1. Вследствие этого в конечном счете усиливается дисперсия гидродинамических, энерго- и массообменных процессов в пласте.

Увеличение нефтеотдачи возможно при использовании физико-химических методов воздействия на продуктивные нефтяные пласты, в частности путем введения в них химических реагентов, которые (например, поверхностно-активные вещества, растворители, диоксид углерода) позволяют частично или полностью устранить негативное влияние капиллярных сил. Другие вещества (полимерные растворы, гели, эмульсии, пены) изменяют реологические свойства и структуру фильтрационных потоков пластовых флюидов (пластовых жидкостей — нефти, воды, эмульсий — с растворенными в них газами), снижают гидродинамическую анизотропию пласта.

Многолетняя практика применения всевозможных методов увеличения нефтеотдачи на месторождениях Западной Сибири показала, что наиболее перспективны методы, уве-

личивающие охват пласта закачиваемой водой. Это связано с тем, что на многих месторождениях наблюдается прогрессирующее обводнение добываемой нефти (обводненность > 70%) уже на ранней стадии разработки из-за низкого коэффициента охвата ($K_c \approx 0.1–0.2$). При этом в высокопроницаемых промытых зонах пласта значение K_d близко к максимально достижимому, вытеснение нефти водой близко к поршневому и $K_c \approx 0.6–0.7$.

Методы увеличения нефтеотдачи, повышающие только K_d (например, закачка низкоконцентрированных растворов ПАВ и полимеров), оказались малоэффективными в промысловых условиях. В то же время методы, повышающие K_c (или оба коэффициента вместе), дали положительный технологический и экономический эффект вне зависимости от конкретного механизма воздействия.^{11–18} К таким методам относятся следующие:

— гидродинамические методы изменения направления фильтрационных потоков (нестационарное циклическое заводнение в различных вариантах);¹⁹

— физико-химические методы регулирования фильтрационных потоков: закачка концентрированных растворов ПАВ, нефтевытесняющих композиций, сшитых полимерных и полимер-дисперсных систем, вязкоупругих и гелеобразующих систем, газа, эмульсий, пены, а также генерирование подобных систем непосредственно в пласте при использовании термотропных гелеобразующих композиций, органо-силикатных систем и др.^{5, 8, 9, 20}

С позиций подземной газо- и гидродинамики проблема охвата нефтеносного пласта заводнением сводится к управлению фильтрационными потоками пластовых флюидов.²¹ В настоящее время доминирует взгляд на роль методов увеличения нефтеотдачи прежде всего как на эффективное средство регулирования фильтрационных потоков, повышения охвата пластов заводнением или иным активным воздействием. Этому же добиваются, применяя гидроразрыв пласта, бурение горизонтальных скважин и боковых стволов.^{22–24} При этом формируется сетка трещин гидроразрыва и возрастает добыча нефти. Однако затем достаточно быстро увеличивается обводненность продукции добывающих скважин. Это является дополнительным стимулом к применению физико-химических методов, регулирующих охват и интенсифицирующих капиллярную противоточную пропитку низкопроницаемых блоков трещиноватой матрицы коллектора. К перспективным относятся физико-химические методы регулирования фильтрационных потоков путем создания в пласте гелевых экранов.

Нефть, оставшуюся в залежи после заводнения, называют остаточной. На основе экспертных оценок остаточные запасы классифицируют следующим образом:⁴

— нефть, остающаяся в слабопроницаемых пропластках и участках, не охваченных водой, — 27%;

— нефть в застойных зонах однородных пластов — 19%;

— нефть, остающаяся в линзах и в непроницаемых экранов, не вскрытых скважинами, — 24%;

— нефть, удержанная в капиллярах и в пленках, — 30%.

Таким образом, нефть, которая не охвачена заводнением вследствие неоднородности залежи, составляет 70% всех остаточных запасов и представляет основной резерв для увеличения нефтеотдачи. Для извлечения остаточной нефти чрезвычайно важен системный подход к выбору метода увеличения нефтеотдачи, позволяющий организовать в определенном порядке и согласовать во времени различные типы воздействия на добывающие и нагнетательные скважины.^{25, 26}

В последние годы в общем объеме добываемой нефти в мире возросла доля высоковязких нефтей. Их запасы в ~5 раз превышают объем извлекаемых запасов нефтей малой и средней вязкости (по оценкам специалистов — 810 и

162 млрд. т соответственно).²⁷ Большие запасы высоковязких нефтей имеют Канада, Венесуэла, Мексика, США, Россия, Кувейт и Китай.

Из современных методов добычи высоковязких нефтей наиболее эффективен метод паротеплового воздействия на залежь путем стационарной или циклической закачки пара.^{28–30} Обычно закачивают пар, имеющий в устье скважины температуру от 310 до 320°C и сухость 70–80%. Давление закачки, как правило, не превышает 15–18 МПа. При сжигании 1 т нефти в парогенераторе вырабатывается от 10 до 15 т пара. Обработку считают эффективной, если на 3–4 т пара дополнительно добывают 1 т нефти. Стационарная закачка пара производится непрерывно через сеть паронагнетательных скважин, добыча нефти — через сеть эксплуатационных скважин. Циклическая обработка паром состоит из трех стадий: сначала в эксплуатационную скважину закачивают пар, затем скважину закрывают и выдерживают некоторое время для прогрева пласта, после чего из нее возобновляют добычу нефти. Когда нефть перестает поступать в скважину, цикл повторяют. При таком воздействии наиболее эффективен первый цикл, эффективность последующих циклов снижается.

Повысить эффективность паротеплового воздействия можно, если сочетать его с физико-химическими методами, в которых применяются гелеобразующие и нефтевытесняющие композиции. При использовании гелей увеличивается охват пласта закачкой пара, а применение нефтевытесняющих композиций обеспечивает дополнительный выход нефти. Комплексные методы, предусматривающие паротепловое и физико-химическое воздействие на пласт, находятся на начальной стадии развития (число таких проектов невелико, однако интерес к ним большой).

В Институте химии нефти СО РАН в 1981 г. начаты работы по увеличению нефтеотдачи пластов за счет применения физико-химических методов. Предложен новый подход к созданию эффективных нефтевытесняющих композиций на основе ПАВ и щелочных буферных систем. Разработан комплекс оригинальных приборов и методов исследования физико-химических и реологических свойств поверхностных и объемных фаз в системе нефть–порода–раствор ПАВ. Предложена перспективная концепция использования энергии пласта или закачиваемого теплоносителя для генерирования нефтевытесняющих флюидов, гелей и золь непосредственно в пласте. Разработаны физико-химические основы методов увеличения нефтеотдачи пластов с применением гелеобразующих систем и композиций ПАВ. Принципы подбора композиций для увеличения нефтеотдачи реализованы с учетом концепции, в соответствии с которой нефтевытесняющие жидкости рассматривают как физико-химические системы с отрицательной обратной связью, сохраняющие в пласте длительное время комплекс саморегулирующихся свойств, оптимальный для целей нефтевытеснения. В последние годы ведется работа над новыми технологиями с использованием неорганических и полимерных гелеобразующих систем, способных генерировать гели непосредственно в пласте. Применяя такие технологии, в пласте можно создавать отклоняющие экраны, регулировать фильтрационные потоки, что приведет к увеличению добычи нефти, снижению обводненности продукции эксплуатационных скважин.

Химические реагенты, используемые в технологических процессах добычи нефти, должны быть относительно дешевыми, экологически безопасными и выпускаться крупнотоннажными партиями. Их применение не должно приводить к необратимым изменениям экологической обстановки в районах нефтедобычи. Поиск новых дешевых источников сырья для использования в технологиях повышения нефтеотдачи особенно важен. В этом плане представляются перспектив-

ными совместные работы Института химии нефти и Института химии твердого тела и механохимии СО РАН по исследованию возможности получения растворимых веществ из растительного сырья (целлюлозы, рисовой шелухи и пр.) с применением механохимического воздействия и координирующих растворителей,³¹ а также по использованию отечественных многотоннажных промышленных продуктов, отходов химических, нефтехимических производств, угольной промышленности Кузбасса и др.³²

Специалистами ИХН СО РАН разработаны и используются на месторождениях Западной Сибири и других регионов 8 технологий повышения нефтеотдачи пластов. Ежегодно в соответствии с этими технологиями проводят обработку 150–200 скважин. Дополнительная добыча нефти в среднем равна 1–3 тыс. т на одну скважино-обработку, срок окупаемости затрат составляет 5–10 мес. За счет применения разработанных технологий на месторождениях Западной Сибири только за последние 5 лет дополнительно добыто >1.5 млн. т нефти. Данные технологии экономически эффективны и экологически безопасны, в них используют отечественные многотоннажные промышленные продукты, отходы различных производств. Успешно проведены опытно-промышленные испытания геле-технологий на месторождении «Белый Тигр» на шельфе Южно-Китайского моря (Вьетнам).

В настоящее время разрабатываются новые технологии увеличения нефтеотдачи, в том числе для месторождений высоковязких нефтей. Для повышения эффективности циклического воздействия паром на залежи высоковязких нефтей предложено сочетать его с физико-химическими методами: с применением полимерных и неорганических гелей (для ограничения водопритока) и композиций, содержащих ПАВ и генерирующих при тепловом воздействии углекислый газ и щелочную буферную систему (для снижения вязкости нефти и ее дополнительного вытеснения). Выполнен комплекс лабораторных исследований. В период с 2003 по 2006 г. успешно проведены первые промысловые испытания термотропных гелеобразующих композиций для ограничения водопритока и нефтевытесняющих композиций на основе ПАВ при циклическом воздействии паром на залежи высоковязких нефтей Усинского месторождения (Республика Коми), а также месторождений «Ляхоз» и «Гаошен» в Китае.

III. Композиции поверхностно-активных веществ и щелочных буферных систем, используемые для увеличения нефтеотдачи низкопроницаемых пластов

1. Влияние pH на вытеснение нефти водой

Одна из основных причин, осложняющих вытеснение нефти водой, — структурирование адсорбционных слоев в системе нефть–порода–пластовая вода. В состав указанных слоев входят смолы, асфальтены, гетероатомные соединения, высокомолекулярные парафины, минеральные коллоидные частицы.^{33–42} В результате на межфазных границах образуются гелеобразные слои (пленки), возможно микромульсионные, характеризующиеся большой вязкостью. Такие слои (пленки) создают структурно-механический барьер, который обуславливает кинетическую устойчивость дисперсной системы и препятствует протеканию термодинамически выгодных процессов.⁴³ В связи с этим представляют интерес исследования граничных слоев в системе нефть–вода–ПАВ, особенно с помощью методов с использованием низкочастотной вибрации.^{44–46} Последние позволяют измерять реологические параметры контактирующих объемных и поверхностных фаз в режиме непрерывной деформации с

малой амплитудой (подобной деформации подвергается капля или пленка нефти при фильтрации через водонасыщенную капиллярно-пористую среду пласта).

Для повышения нефтеотдачи недостаточно обеспечить низкое межфазное натяжение на границе нефть–водная фаза. Межфазное натяжение — термодинамическая величина, равная свободной энергии межфазной границы; чем оно ниже, тем термодинамически более выгоден процесс вытеснения нефти.^{47, 48} Однако часто невозможно осуществить термодинамически выгодный процесс из-за его длительности. В рассматриваемом случае при механическом воздействии на адсорбционные слои последние перестраиваются медленно вследствие резкого возрастания структурной вязкости или, что то же самое, из-за возникновения релаксирующей упругости сдвига по мере уменьшения толщины слоя. В результате в процессе заводнения при существующих в пласте градиентах давления структурированные адсорбционные слои ведут себя как нетексотропные механически прочные пленки, что ухудшает фильтрацию пластовых флюидов и снижает полноту извлечения нефти.^{33–42, 49, 50} Следовательно, для повышения нефтеотдачи нужно найти практически доступные способы деструктурирования адсорбционных слоев и снижения межфазного натяжения.

При использовании для вытеснения нефти несмешивающихся с ней водных растворов деструктурировать межфазные пленки можно с помощью химических реагентов, а именно, растворяя в закачиваемой воде ПАВ и/или низкомолекулярные неорганические вещества, способные разрушать водородные связи и ослаблять гидрофобные взаимодействия между компонентами нефти, входящими в состав этих пленок.^{51–55} Поверхностная активность у ПАВ должна быть выше, чем у компонентов нефти, чтобы была возможность вытеснить их из адсорбционных слоев. Однако при этом ПАВ не должно образовывать структурированных межфазных пленок. В настоящее время промышленно выпускаемых ПАВ, полностью удовлетворяющих данному требованию, нет. Улучшить свойства применяемых коллоидных ПАВ можно путем добавления низкомолекулярных органических соПАВ, а также создания композиций ПАВ с низкомолекулярными неорганическими веществами, обеспечивающих деструктурирование (разжижение) адсорбционных слоев.

В системе нефть–вода–порода главная роль в структурировании (упрочнении) межфазных слоев принадлежит водородной связи, хотя при высоких пластовых температурах становится заметной и роль гидрофобного взаимодействия. Наиболее доступный и эффективный способ деструктурирования межфазных слоев — использование в составе нефтewытесняющих композиций щелочных химических реагентов, которые разрушают водородные связи и ослабляют гидрофобные взаимодействия между компонентами нефти, составляющими эти слои.^{56, 57}

Деструктурирование межфазных слоев с помощью растворов щелочных реагентов обусловлено разнообразными химическими реакциями с участием гидроксил-иона: нейтрализацией кислотных групп (карбоксильных, фенольных и тиольных); омылением сложноэфирных связей; депротонированием донорных гетероатомов (азота, серы); ассоциацией гидроксил-иона с ароматическими фрагментами молекул нефтяных компонентов, влиянием на структуру воды и тем самым на гидрофобное связывание, на конформационную подвижность гидрофобных частей ПАВ и т.п. В результате таких взаимодействий с гидроксил-ионами снижается межфазное натяжение на границе нефть–вода (рис. 1),^{58–60} изменяется двойной электрический слой,^{61–63} уменьшается вязкость межфазных слоев^{58, 64} и увеличивается смачиваемость водой породы-коллектора и нефтяной фазы.^{65–69}

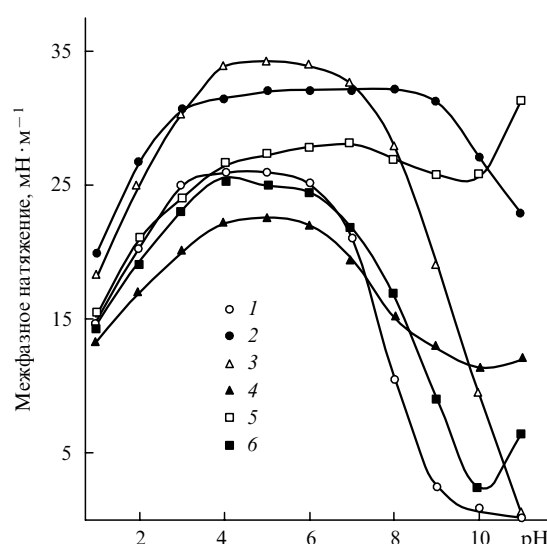


Рис. 1. Зависимости межфазного натяжения нефти пластов АВ₁ Советского (1, 4), Д₁ Ромашкинского (2, 5) и ПК₁₋₂ Русского месторождений (3, 6) от pH водной фазы различного состава.⁵ Водный раствор: 1–3 — 0.1 М HCl + NaOH; 4–6 — 0.1 М HNO₃ + NH₃.

Из всех анионов в водной среде гидроксил-ион имеет наибольший адсорбционный потенциал по отношению к оксидным минералам породы, самую высокую подвижность и оказывает наибольшее упорядочивающее действие на воду. В щелочном растворе первоначально гидрофобные участки поверхности породы становятся гидрофильными, увеличивается толщина устойчивой водной прослойки между породой и нефтью. В результате адсорбции гидроксил-ионов повышается поверхностная плотность отрицательного заряда породы и уменьшается число адсорбционных центров, способных образовывать водородные связи.^{65, 70} Все это способствует улучшению смачиваемости породы водой и уменьшению адсорбции как анионоактивных, так и неионогенных ПАВ.^{71–75} При адсорбции ПАВ из щелочных растворов на отрицательно заряженную поверхность породы ориентация молекул ПАВ в адсорбционном слое такова, что гидрофильный характер породы не изменяется. Для щелочных растворов неионогенных и анионоактивных ПАВ одновременно могут реализоваться условия низкого межфазного натяжения и нейтрального смачивания в системе порода–нефть–водная фаза, что подтверждается результатами исследования избирательного смачивания в модельной системе с регулируемыми свойствами границ раздела фаз.^{76–78} Это приводит к высоким значениям капиллярного числа, в результате чего нефтewытесняющая способность растворов ПАВ увеличивается.^{5, 79, 80}

В связи с изложенным представляется перспективным создание композиций, содержащих ПАВ и щелочные реагенты и совмещающих достоинства щелочного заводнения и заводнения растворами ПАВ.^{4, 47, 48, 81, 82} Анализ закономерностей процесса вытеснения нефти щелочным раствором ПАВ⁵ свидетельствует о наличии оптимального интервала щелочности (pH 9.0–10.5), в котором ПАВ химически устойчивы и обладают максимальной нефтewымывающей способностью.⁷⁹ Кроме того, именно в области pH 9.0–10.5 суспензии глинистых минералов имеют наименьшие вязкость и адгезию к породе пласта,⁸³ что важно при заводнении низкопроницаемых коллекторов. В указанном интервале pH не наблюдается заметного растворения минералов породы и выпадения осадков гидроксидов щелочноземельных метал-

лов из пластовых и закачиваемых вод, в то время как при $pH > 10.5$ возможны выпадение осадков гидроксидов кальция и магния, а также растворение минералов породы. В сильнощелочной среде происходит денатурация неионогенных ПАВ типа гидроксипропилированных фенолов, что проявляется в резком возрастании критической концентрации мицеллообразования.⁷¹

Таким образом, определяющим в создании эффективных нефтевытесняющих композиций на основе ПАВ является подбор щелочного реагента. Обеспечить самоподдерживающееся, саморегулирующееся значение pH в интервале от 9.0 до 10.5 можно, применяя буферные системы с максимальной буферной емкостью в этом интервале pH . В рамках более общих представлений о нефтевытесняющей композиции как о физико-химической системе присутствие щелочного буферного раствора обуславливает отрицательную обратную связь и тем самым наделяет композицию способностью к саморегулированию — сохранению своих функций в пласте в течение длительного времени. В физико-химических системах саморегулирование обязательно сопровождается изменением концентрации веществ и имеет естественные концентрационные границы, внутри которых параметр, характеризующий эффективность саморегулирования, достигает максимума. Для буферных растворов таким параметром является буферная емкость. Условия максимума емкости выполняются, если концентрации составляющих буферную систему кислоты (основания) и соли равны. Термодинамика буферных растворов рассмотрена в публикациях^{84,85}. Влияние кратности разбавления, добавок индифферентных электролитов и неэлектролитов, температуры и давления на буферную емкость подробно рассмотрены в монографии⁸⁶.

Несмотря на огромное число веществ, способных образовывать буферные растворы, для требуемого интервала pH (от 9 до 10.5) пригодны лишь некоторые органические и всего четыре неорганические буферные системы: фосфатная (триполифосфатная), силикатная, аммиачная и боратная. Триполифосфатную систему можно применять для повышения нефтеотдачи пластов с высокой проницаемостью и низкой температурой. Для низкопроницаемых пластов месторождений Западной Сибири ее применение проблематично, так как триполифосфат натрия быстро гидролизуетсся выше 323 К и превращается в тринатрийфосфат, который образует нерастворимые соли с ионами кальция, магния, железа, содержащимися в закачиваемых и пластовых водах. Применение силикатной системы сопряжено с техническими трудностями при ее приготовлении в промысловых условиях, обусловленными склонностью силиката натрия к гидролитической поликонденсации и плохой совместимостью с минерализованными пластовыми водами. Следует отметить, что фосфатную и силикатную системы используют в технологиях, реализующих эффект осадко- и гелеобразования для селективной изоляции высокопроницаемых зон пласта.

Наиболее перспективны аммиачная, боратная и смешанная аммиачно-боратная системы. Их готовят на основе аммиака, аммиачной селитры, буры и борной кислоты. Все эти реагенты — сравнительно дешевые продукты многотоннажного промышленного производства.

Чтобы при высоких пластовых температурах можно было использовать композиции неионогенных ПАВ со щелочным реагентом, они должны содержать анионоактивные компоненты, повышающие температуру помутнения неионогенного ПАВ.⁸⁷ Помимо этого для усиления нефтеотмывающей способности и улучшения совместимости с минерализованными пластовыми и закачиваемыми водами желателно вводить в состав композиций низкомолекулярные органические вещества, совмещающие функции неколоидного соПАВ и ингибитора образования осадков гидроксидов и солей жесткости кальция и магния. С учетом

перечисленных требований разработан и испытан в лабораторных условиях ряд композиций на основе ионогенных и неионогенных ПАВ (оксипропилированных алкилфенолов — ОП-10, неолола АФ 9-12 и его аналогов).⁵

2. Композиции ИХН на основе поверхностно-активных веществ и щелочных буферных систем

При анализе развития физико-химических методов увеличения нефтеотдачи отчетливо прослеживается тенденция наделять нефтевытесняющий флюид элементами саморегулирования, позволяющими ему длительное время сохранять свои функции в пласте.⁸⁸ При разработке в ИХН СО РАН физико-химических принципов подбора композиций ПАВ с учетом термодинамических и кинетических параметров системы нефть–порода–водная фаза, влияющих на вытеснение нефти из пористой среды, в основу положены представления о нефтевытесняющем флюиде как об упоминавшейся выше физико-химической системе с отрицательной обратной связью. Предложено использовать щелочные буферные системы с максимумом буферной емкости в интервале pH 9.0–10.5 в нефтевытесняющих композициях серии ИХН.

Систематические исследования влияния pH и ионной силы водных растворов электролитов на межфазное натяжение нефтей показали, что зависимость межфазного натяжения от pH (см. рис. 1) имеет экстремальный характер: в интервале pH от 4.5 до 5.5 наблюдается максимум, при pH 9–10 — минимум. Максимум объясняется присутствием в нефти природных ПАВ.⁵ Это гетероатомные соединения, входящие в состав смол и асфальтенов — наиболее высокомолекулярных компонентов нефти. Функциональными группами катионоактивных ПАВ нефти могут быть пиридиновые, хинолиновые и другие, преимущественно гетероциклические, группы основного характера, а также тетрапиррольные фрагменты нефтяных металлопорфиринов. Для анионоактивных ПАВ нефти характерны карбоксильные, фенольные и тиольные функциональные группы. Уменьшение межфазного натяжения при смещении значения pH водной фазы в кислую область по отношению к максимуму вызвано протонированием функциональной группы катионоактивного ПАВ в межфазном слое, при смещении pH в щелочную от максимума область — нейтрализацией карбоксильных, фенольных и тиольных групп анионоактивных ПАВ. Зависимости межфазного натяжения от pH для нефтей Западной Сибири и Урало-Поволжья различаются по виду. В щелочной области наблюдается заметное снижение межфазного натяжения для нефтей Западной Сибири, тогда как для высокосернистых нефтей Урало-Поволжья снижение незначительное, что, возможно, обусловлено присутствием в них насыщенных сульфидов, обладающих свойствами слабых оснований. Для всех исследованных нефтей межфазное натяжение изменяется антибатно ионной силе водной фазы.

На границе нефть–водная фаза естественные ПАВ нефти образуют амфотерный адсорбционный слой. Вследствие ионизации полярных ионогенных групп естественных ПАВ нефти в кислой и щелочной областях на границе раздела фаз образуется двойной электрический слой. Максимум на кривой зависимости межфазного натяжения нефти на границе с водной фазой от pH последней соответствует изоионному состоянию адсорбционного слоя. Максимальное значение pH отвечает изоионной точке слоя (pH_i), оно может быть рассчитано как полусумма показателей констант кислотности (pK_a) наиболее сильных кислотных и основных функциональных групп адсорбированных молекул. Среди кислотных групп нефтяных ПАВ наиболее сильные — карбоксильные ($pK_a = 5.6$), а среди основных — пиридиновые ($pK_a = 4.6$) или хинолиновые ($pK_a = 4.9$). Рассчитанное

значение pH_i , равное 5.3, практически совпадает с опытными данными pH_i 5.2.

С учетом экспериментальных зависимостей межфазного натяжения от pH и ионной силы водной фазы разработана электрокапиллярная модель межфазного слоя.^{5,89} В соответствии с этой моделью межфазный слой (амфотерный адсорбционный слой естественных ПАВ нефти) обладает свойствами ионообменной мембраны. Экстремальный характер зависимости межфазного натяжения нефтей от pH водной фазы обусловлен наличием двойного электрического слоя, возникающего в результате ионизации ионогенных групп естественных ПАВ нефти. Модель позволяет связать состав нефти с физико-химическими параметрами межфазного слоя, определяющими механизм вытеснения нефти водными растворами (вследствие изменения межфазного натяжения, адсорбции природных ПАВ нефти, состава и концентрации электролитов водной фазы). В рамках этой модели зависимость межфазного натяжения нефти (σ) от pH водной фазы выражается следующим уравнением:

$$\sigma = \sigma_i - b\vartheta^2[-\lg(a_{H^+} + KI) - pH_i]^2 + c\vartheta^4[-\lg(a_{H^+} + KI) - pH_i]^4 - 2.303\Gamma_0 RT \lg(1 + K_a I),$$

где σ_i — межфазное натяжение в изоионной точке; b — интегральная емкость двойного электрического слоя; $\vartheta = 2.303RT/F$, R — универсальная газовая постоянная, T — температура, F — число Фарадея; a_{H^+} — активность протонов водной фазы; K — константа ионообменного равновесия для межфазной мембраны; I — ионная сила водной фазы; c — параметр, характеризующий зависимость интегральной емкости двойного электрического слоя от его потенциала; Γ_0 — предельная адсорбция ионов электролита в межфазном слое; K_a — константа адсорбции ионов электролита в межфазном слое.

В качестве примера на рис. 2 приведены зависимости межфазного натяжения от pH — рассчитанная по приведенному уравнению (линия) и экспериментальная (точки) — для нефти Советского месторождения (пласт АВ₁₋₂) на границе с водным раствором электролита с постоянной ионной силой.

На основании исследования термодинамических и кинетических параметров системы нефть — порода — вода — ПАВ для промышленного применения на месторождениях Западной Сибири были предложены наиболее перспективные составы — композиции ИХН, включающие ПАВ и аммиачную буферную систему на основе аммиака и аммиачной

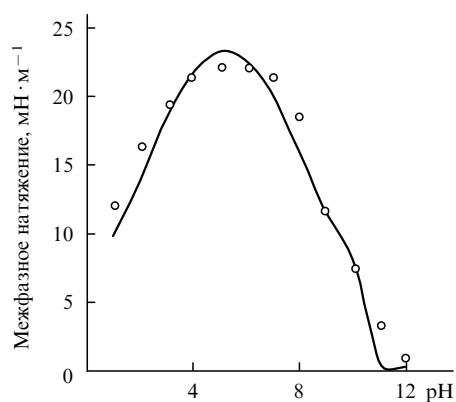


Рис. 2. Зависимости межфазного натяжения от pH для нефти Советского месторождения (пласт АВ₁₋₂) на границе с водным раствором 1:1-электролита с постоянной ионной силой $I = 0.1$ моль на 1 кг воды.⁶⁰

селитры — дешевых промышленных продуктов. При использовании таких композиций, совмещают достоинства щелочного заводнения и заводнения растворами ПАВ.

Отличительная особенность композиций серии ИХН состоит в том, что они содержат компоненты, являющиеся составными частями геохимических циклов азота, углерода и кислорода. Это обеспечивает их экологическую приемлемость и многофункциональность: компоненты служат источником питания пластовой микрофлоры, естественными индикаторами (трассерами) фильтрационных потоков в залежи и др.

Для закачивания в зимнее время в северных районах предложены низкотаяствующие композиции ИХН-60 и ИХН-100 — маловязкие, пожаробезопасные жидкости с температурой замерзания от -33 до -55°C . При использовании композиций ИХН коэффициент вытеснения увеличивается на 10–20%. Их можно применять в широких интервалах пластовых температур и составов пластовых вод, при разработке низкопроницаемых и неоднородных пластов. В процессе вытеснения нефти композициями ИХН подвижность фильтруемой жидкости возрастает в 3–7 раз, что указывает на возможность значительного увеличения приемистости нагнетательных скважин при проведении обработки призабойной зоны пласта.⁹⁰ Удельные потери ПАВ, обусловленные в основном адсорбцией на кернах материала, при вытеснении нефти составляют $0.2–0.6 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$.

3. Опытнo-промышленные испытания технологий повышения нефтеотдачи с применением композиций ИХН

С использованием композиций ИХН разработаны две технологии: обработка призабойных зон скважин небольшими объемами композиций; закачка большеобъемных оторочек (порций) композиций с целью воздействия на межскважинное пространство пласта.

В период с 1984 по 2006 г. проведена обработка призабойных зон свыше 150 нагнетательных скважин в различных геолого-физических условиях на месторождениях Томской и Тюменской областей. Такая технология приводит к увеличению приемистости скважин в 1.5–2.5 раза, снижению давления нагнетания на 30–40%, повышению эффективности работы добывающих скважин, гидродинамически связанных с нагнетательными. Продолжительность эффекта — от 6 до 16 мес. Дополнительная добыча нефти составляет 20–30 т на 1 т закаченной композиции. Технология экономически эффективна, время окупаемости затрат — 4–9 мес.; применима для пластов с температурой $10–130^\circ\text{C}$ и проницаемостью $0.005–0.500 \text{ мкм}^2$, причем наибольший эффект достигается на низкопроницаемых неоднородных коллекторах юрских и меловых отложений, типичных для Западной Сибири.⁵

Опытнo-промышленные испытания технологии с закачкой большеобъемных оторочек композиций ИХН с регулируемой щелочностью проводили с 1985 по 1989 г. в различных геолого-физических условиях на опытных участках нефтяных месторождений Западной Сибири: пластах АВ₁ Советского и ЮВ₁ Вахского месторождений, АВ₁₋₃, АВ₂₋₃, БВ₁₀ Самотлорского, БВ₁₀ Лор-Еганского и Ю₁ Мало-Черногорского месторождений, АС₄ Мамонтовского месторождения (табл. 1), а также на опытных участках пласта В₃ Северо-Савиноборского месторождения (Республика Коми). Всего закачали > 30 тыс. т композиций ИХН. Объем оторочек составлял 0.2–0.4% от нефтенасыщенного порового объема пласта опытных участков.^{5,18}

Анализ состояния разработки опытных участков с привлечением результатов геофизических, гидродинамических и физико-химических исследований показал, что под воздей-

Таблица 1. Показатели добычи нефти с применением композиций ИХН на опытных участках месторождений Западной Сибири.¹⁸

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

ствием композиций ИХН наблюдается улучшение процесса заводнения: снижение, стабилизация или уменьшение скорости роста обводненности продукции добывающих скважин; улучшение параметров призабойной зоны нагнетательных скважин и пласта (продуктивности, гидропроводности, пьезопроводности, проницаемости); увеличение динамических уровней жидкостей в добывающих скважинах; снижение остаточной нефтенасыщенности; улучшение характеристик вытеснения нефти; увеличение или сохранение действующей толщины пласта. Приемистость нагнетательных скважин возрастает, что обуславливает интенсификацию разработки. Композиции ИХН движутся по пласту как единое целое и постепенно разбавляются пластовыми водами. Продвижение фронта композиции сопровождается снижением обводненности продукции максимально на 30–40% и возрастанием ее pH с 6–7 до 8–10. Отдельные компоненты композиции ИХН в надежно определяемых концентрациях (0.001–0.1%) обнаруживаются в продукции добывающих скважин в течение длительного времени — до двух–трех лет, максимальные концентрации ПАВ и аммиачной селитры составляют 0.2–1.0%. Выход компонентов по скважинам происходит в сравнимых количествах, что свидетельствует об охвате пласта всего опытного участка. Диаграммы пространственного распределения выхода ПАВ и нефти по скважинам подобны — повышение выхода ПАВ сопровождается увеличением удельной добычи нефти.^{5, 18}

Извлекаемые воды при выходе композиций ИХН менее коррозионно-активны, чем закачиваемая вода. Так, скорость коррозии образцов-свидетелей, установленных в нефтесборах на опытных участках Лор-Еганского месторождения, составила 0.1 мм в год. При содержании композиций ИХН в извлекаемой воде до 0.5% улучшаются процессы обезвоживания нефти.

Проведена оценка технологической и экономической эффективности применения композиций ИХН на месторождениях Западной Сибири (см. табл. 1). Повышение нефтеотдачи составило от 2.8 до 27.5% (в среднем 8.2%). Рассматриваемая технология позволяет добыть дополнительно от 9.8 до 68 т нефти (в среднем 26.2 т) на 1 т композиции или 183 т нефти в расчете на 1 т ПАВ. Создана компьютерная модель технологического процесса.⁵ В нашей стране организовано промышленное производство композиций ИХН-60 и ИХН-100 (производители ЗАО «ХИМЕКО-ГАНГ» и ЗАО «Полиэкс»).

Промысловые испытания выявили стимулирующее влияние композиций ИХН на развитие пластовой микрофлоры.^{91–93} Компоненты аммиачной буферной системы

являются составной частью геохимического цикла азота и служат дополнительным азотистым питанием для анаэробных и аэробных микроорганизмов в трофических цепях микробного биоценоза нефтяного пласта. Исследования микробиологических процессов, проведенные на участках закачки композиций ИХН-60 и ИХН-100 в пласты АВ₁ Советского, АВ₁, АВ₂₋₃, BB₁₀ Самотлорского, ЮВ₁ Вахского и BB₁₀ Лор-Еганского месторождений, показали, что количество денитрифицирующих и гетеротрофных микроорганизмов, в том числе *Pseudomonas* и *Actinomices*, значительно выше, чем на контрольных участках. Численность сульфатредуцирующих бактерий в извлекаемых водах опытных участков значительно меньше, чем в закачиваемых и извлекаемых водах контрольных участков. Геохимическая активность денитрифицирующих микроорганизмов направлена на окисление органических веществ нефти с образованием диоксида углерода, био-ПАВ и других веществ, способствующих повышению нефтеотдачи.

IV. Композиции поверхностно-активных веществ, генерирующие в пласте диоксид углерода и щелочную буферную систему

Выше было отмечено, что разработка месторождений высоковязких нефтей ведется с применением методов теплового воздействия. В качестве теплоносителя чаще всего используют водяной пар. Многими исследователями предпринимаются попытки найти химические добавки к пару, улучшающие его действие.^{28, 30, 94} Теоретически при использовании таких добавок должны снизиться температура конденсации пара, например за счет образования азеотропной смеси или растворимости воды в сжатых газах, увеличиться проницаемость пласта для парогазовой смеси и т.п. Наилучшей добавкой является диоксид углерода. Причины благоприятного влияния CO₂ хорошо известны — это увеличение проницаемости породы-коллектора по нефти, уменьшение вязкости нефти, т.е. благоприятное изменение соотношения подвижностей нефти и водной фазы и т.д.⁴⁸

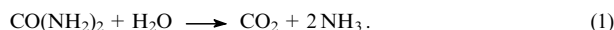
В течение ряда лет в ИХН СО РАН развивается концепция воздействия на залежь высоковязкой нефти композиций на основе ПАВ, которые в пласте под действием температуры образуют CO₂ и аммиачную буферную систему.^{5, 95} В скважину перед нагнетанием пара закачивают оторочку композиции, представляющей собой водный раствор смеси неионогенного и анионоактивного ПАВ, карбамида и солей аммония. В пласте под действием высокой температуры пара карбамид гидролизует с образованием углекислого газа и

аммиака. Углекислый газ, в отличие от аммиака, растворяется в нефти намного легче, чем в воде. Коэффициент распределения углекислого газа в системе нефть–вода в интервалах температур 35–100°C и давлений 10–40 МПа находится в пределах от 4 до 10, тогда как для аммиака он не превышает $6 \cdot 10^{-4}$. Поэтому в системе нефть–вода нефтяная фаза будет обогащена углекислым газом, водная — аммиаком, который с солью аммония образует щелочную систему с максимальной буферной емкостью в интервале pH 9.0–10.5, такую же, как в композициях ИХН. При этом наблюдаются несколько полезных эффектов. Растворение углекислого газа в нефти приводит к снижению ее вязкости. Углекислый газ и аммиак в паровой фазе способствуют сохранению парогазовой смеси при температуре ниже температуры конденсации пара, вследствие чего возрастает эффективность переноса компонентов нефти по механизму дистилляции. Углекислый газ и аммиак снижают набухание глинистых минералов породы-коллектора и тем самым способствуют сохранению начальной проницаемости пласта. Такую же роль выполняет аммиачная буферная система, образующаяся при растворении аммиака в водном растворе солей аммония. Кроме того, благодаря своей щелочности (pH 9–10) и присутствию ПАВ она способствует интенсификации противоточной пропитки пласта и вытеснению нефти.

1. Кинетика гидролиза карбамида в воде и композициях на основе поверхностно-активных веществ

Физико-химический механизм действия нефтевытесняющих композиций на основе ПАВ и щелочных буферных растворов, генерирующих CO_2 непосредственно в пласте, базируется на кинетике гидролиза карбамида (мочевины) в воде и композициях при 80–250°C.

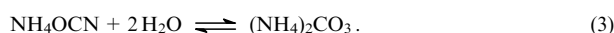
Растворенный в воде карбамид достаточно устойчив до 80°C. Выше этой температуры он гидролизует с образованием аммиака и углекислого газа. Суммарная реакция гидролиза



Подробные сведения о физико-химических свойствах компонентов, фазовых равновесиях и кинетике реакций в системе карбамид–вода–аммиак–диоксид углерода приведены в публикациях^{96,97}; кинетика гидролиза карбамида описана в работе⁹⁶. Гидролиз протекает в две стадии. На первой стадии происходит изомеризация карбамида в изоцианат аммония



Вторая стадия — гидролиз цианата аммония с образованием карбоната аммония



Исследование кинетики гидролиза карбамида в воде и композициях показало, что в интервале концентраций карбамида от 0.5 до 20% при 80–100°C наблюдается первый порядок реакции по карбамиду. Среднее значение температурного коэффициента скорости реакции равно 2.4, т.е. выполняется правило Вант-Гоффа.

Для области температур 100–250°C получены следующие значения кинетических параметров: энергия активации и предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса для гидролиза карбамида в воде составляют 44.6 кДж·моль⁻¹ и $4.01 \cdot 10^4 \text{ ч}^{-1}$, в композициях — $50.8 \pm 1.5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и $10.9 \cdot 10^4 \text{ ч}^{-1}$ соответственно.⁹⁸ Уве-

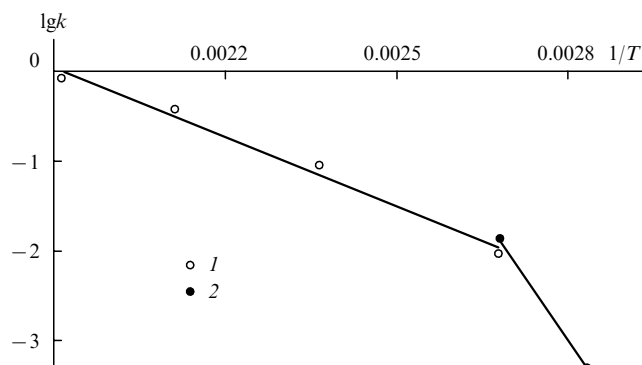


Рис. 3. Температурная зависимость константы скорости реакции гидролиза карбамида в композициях на основе ПАВ при 80–250°C.⁹⁵ Интервал температур, °C: 1 — 100–250, 2 — 80–100.

личение энергии активации во втором случае обусловлено влиянием соли аммония.

Значения энергии активации гидролиза карбамида в области температур 80–100°C в два раза выше, чем в области 100–250°C. В интервале температур 80–250°C происходит смена лимитирующей стадии этой реакции, на что указывает изменение угла наклона температурной зависимости константы ее скорости (рис. 3). В области 80–100°C лимитирующей является стадия изомеризации карбамида (2), которая имеет большую энергию активации по сравнению с реакцией (3). При температурах 150–250°C скорость разложения карбамида увеличивается, pH растворов достигает значений 9–10.5, при которых лимитирующей стадией становится реакция (3).

В результате гидролиза карбамида при 80–250°C растворы карбамида и нефтевытесняющих композиций приобретают высокую буферную емкость с максимумом в области pH 9.0–10.5 (рис. 4).⁹⁸ Скорость гидролиза карбамида в воде выше и время достижения раствором максимального значения pH меньше, чем в растворах, содержащих соль аммония, однако наибольшая буферная емкость наблюдается только в присутствии соли аммония. Так, при 100°C максимальное значение буферной емкости композиции составляет 14.4 г-экв·л⁻¹·(единица pH)⁻¹, в то время как раствора карбамида — 5.3 г-экв·л⁻¹·(единица pH)⁻¹. При 250°C значения буферной емкости раствора композиции и карбамида равны 22.3 и 7.22 г-экв·л⁻¹·(единица pH)⁻¹ соответственно. Буферная емкость композиций в 2–4 раза выше, чем раство-

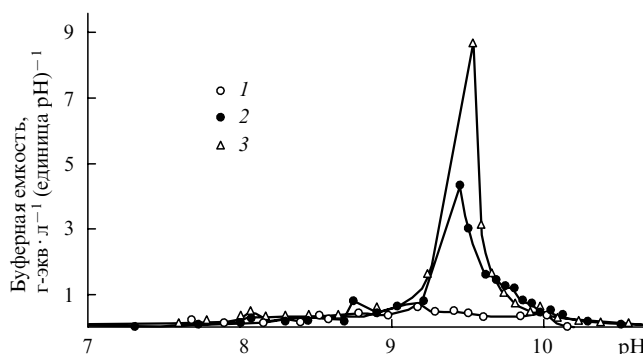


Рис. 4. Зависимости буферной емкости композиции на основе ПАВ от pH.⁹⁸

1 — до термостатирования; 2, 3 — после термостатирования при 150°C в течение 7 и 10 ч соответственно.

ров карбамида в воде в тех же условиях. Вследствие высокой буферной емкости при разбавлении гидролизованной композиции водой в 10–100 раз рН меняется незначительно, всего на 0.2–0.5 единицы рН.

2. Реологические и фильтрационные свойства систем высоковязких нефтей с различными композициями поверхностно-активных веществ, генерирующими в пласте диоксид углерода и щелочную буферную систему

Метод воздействия на залежь высоковязкой нефти чередующихся паротеплового и физико-химического воздействий композициями ПАВ основан на изменении реологических свойств нефти и снижении ее вязкости.^{28–30, 48} Закономерности такого воздействия выявлены путем реокинетических исследований высоковязких нефтей Усинского и Ярегского месторождений России и месторождений «Ляохэ» и «Флуарти» Китая. Методами вибрационной и ротационной вискозиметрии^{44, 45} в области температур 150–250°C исследовано влияние времени и температуры автоклавирования нефтей совместно с композициями на температурную зависимость вязкости нефти в процессе последовательного нагрева и охлаждения. При соотношении нефть:композиция, изменяющимся от 4:1 до 1:1, после термостатирования при 150–250°C в течение 4–24 ч в области температур 20–50°C наблюдается снижение вязкости нефтей в 3–6 раз (рис. 5). Причем, чем выше температура автоклавирования, тем ниже вязкость нефти и шире интервал концентраций композиции, в котором наблюдается снижение вязкости. При температуре автоклавирования > 200°C вязкость практически не снижается. Наибольшее снижение вязкости нефти Усинского и Ярегского месторождений имеет место при соотношениях нефти и композиции 2:1 и 4:1 соответственно (рис. 6). С дальнейшим увеличением доли композиции, термостатируемой с нефтью, наблюдается повышение вязкости нефти, связанное с образованием высоковязких эмульсий, что подтверждается методом ЯМР ¹H (см.⁹⁵). Наиболее отчетливо такие закономерности проявляются при небольших напряжениях сдвига, соответствующих условиям фильтрации пластовых флюидов в залежи, и сохраняются в термобарических условиях, приближенных к пластовым, что подтверждено результатами исследования указанных систем на вискозиметре высокого давления.⁹⁵

В лабораторных условиях на фильтрационной установке высокого давления показано, что чередование оторочек пара и композиции позволяет достичь более высокого коэффициента нефтевытеснения по сравнению с паротепловым воз-

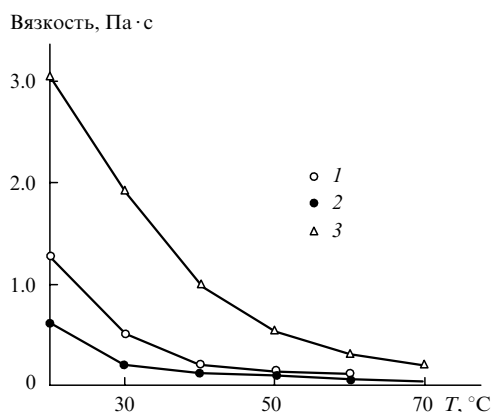


Рис. 5. Температурные зависимости вязкости нефти Усинского месторождения после термостатирования при 200°C в течение 6 ч с композициями ИХН-КА (1), НИНКА (2) и водой (3).⁹⁸

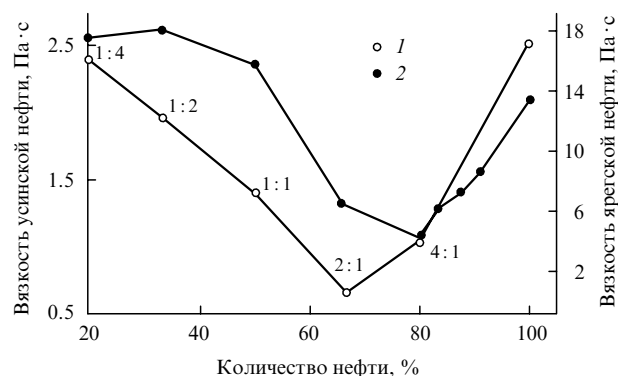


Рис. 6. Зависимости вязкости нефтей Усинского (1) и Ярегского (2) месторождений при 20°C после термостатирования при 150°C от соотношения нефти и композиции ПАВ.⁹⁸

действием. Основной вклад в прирост коэффициента нефтевытеснения дает закачка первой оторочки композиции. Создана компьютерная модель такого технологического процесса.⁹⁹

3. Опытнo-промышленные испытания технологии с использованием композиций НИНКА

На участке пермокарбонтовой залежи высоковязкой нефти Усинского месторождения, находящейся на поздней стадии разработки, проведены опытнo-промышленные испытания технологии с применением композиций ПАВ, генерирующих в пласте CO₂ и щелочную буферную систему (композиций НИНКА). Технология использована для повышения эффективности паротеплового воздействия.^{100, 101} В 2002 г. проведена закачка 264 м³ композиции НИНКА в три паронагнетательные скважины. Применение технологии при стационарной закачке пара приводит к снижению обводненности продукции на 10–20%, увеличению дебитов по нефти в среднем на 40% при увеличении дебитов по жидкости в среднем на 5–10%. Дополнительная добыча нефти за период с октября 2002 г. по февраль 2004 г. составила по трем опытным участкам суммарно 44.3 тыс. т (табл. 2) или 14.7 тыс. т дополнительно добытой нефти на одну скважину-обработку. Технология рекомендована к применению на месторождениях высоковязких нефтей, разрабатываемых с применением паротеплового воздействия.

Перспективно комплексное применение гелеобразующих и нефтевытесняющих композиций при разработке залежей высоковязких нефтей с использованием паротеплового воздействия. В результате можно достичь увеличения как коэффициента охвата, так и коэффициента нефтевытеснения при одновременной интенсификации разработки.

Таблица 2. Дополнительная добыча нефти за период с октября 2002 г. по февраль 2004 г. по опытным участкам закачки композиции НИНКА на Усинском месторождении.¹⁰⁰

Номер нагнетательной скважины	Объект	Дополнительная добыча нефти, тыс. т	Прирост среднего месячного дебита добывающих скважин, %
4029	Нижний	11.2	31
4040	Нижний	14.0	41
4596	Верхний	19.1	49
Итого		44.3	В среднем на 40%

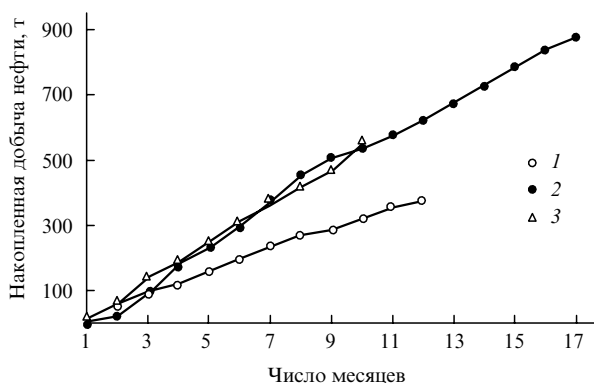


Рис. 7. Динамика накопленной добычи нефти скважины 3-2 района Хуансилинь месторождения «Ляохэ» (Китай) в цикле закачки пара в 2001 г. (1) и последующих циклах закачки пара с композицией НИНКА в 2003 и 2005 гг. (2, 3).¹⁰¹

В 2003 г. были успешно проведены опытно-промышленные испытания технологии чередующихся физико-химического воздействия и циклического воздействия пара на залежь высоковязкой нефти месторождения «Ляохэ» (Китай) с применением композиции НИНКА.¹⁰⁰ В две скважины несколькими оторочками закачали 30 и 40 т композиции и по 2,5 тыс. т пара. В результате применения данной технологии добыча нефти возросла по сравнению с технологией только закачки пара в 1,8–2,3 раза, продолжительность периода добычи нефти увеличилась на 3–5 мес., вязкость нефти уменьшилась в 3 раза, ее температура застывания снизилась с 6–10 до $-4 \div -16^\circ\text{C}$. Так, в скважине 3-2 за период с октября 2003 по март 2005 г. включительно добыча нефти составила 874 т, в предыдущем цикле, где закачивался только пар, — 375 т (рис. 7). В 2005 г. были продолжены работы по применению композиции НИНКА, проведена закачка в пять пароциклических скважин, наблюдение за их работой закончено в 2006 г. Следует отметить, что в 2005 г. в скважину 3-2 была произведена повторная закачка композиции НИНКА (см. рис. 7). Добыча нефти в этом цикле практически совпадает с добычей предыдущего цикла. Чередующаяся закачка пара и композиции более эффективна, чем только закачка пара.

Опытно-промышленные работы с применением композиции НИНКА при паротепловом и пароциклическом воздействии на залежи высоковязкой нефти месторождений России и Китая показали ее технологическую эффективность и экологическую безопасность.

В Китае организовано промышленное производство твердой товарной формы нефтевытесняющей композиции НИНКА-1.

V. Термотропные гелеобразующие системы для увеличения охвата пласта при заводнении и паротепловом воздействии

Проблема увеличения охвата пласта при заводнении особенно актуальна для залежей, состоящих из гидродинамически не связанных пластов. В этом случае не действует механизм выравнивания фронта вытеснения за счет межпластовых капиллярного и гидродинамического перетоков. Добывающие скважины обходят уже на ранней стадии разработки, причем желательно, чтобы применение методов увеличения нефтеотдачи, повышающих охват, предвзяло применение методов, повышающих коэффициент вытеснения.

Одним из перспективных способов решения проблемы является внутрипластовое генерирование гелей. Известны различные методы получения гелей, отличающиеся типом реакции гелеобразования. Наиболее широко используют реакции гидролитической поликонденсации, завершающиеся образованием неорганических гелей (например, гелей гидроксидов металлов и кремневой кислоты),^{4,8} реакции образования трехмерных полимерных структур за счет сшивания в растворах макромолекул природных и синтетических полимеров (полиакриламида, сшитого солями хрома, и др.),^{8,9,12,13} а также фазовые переходы раствор–гель в системах с участием полимера с верхней или нижней критической температурой растворения и воды (простые эфиры, целлюлоза, поливиниловый спирт и др.).^{102,103}

Специалистами ИХН СО РАН созданы новые технологии повышения нефтеотдачи с применением термотропных неорганических и полимерных гелеобразующих систем, генерирующих гели непосредственно в пласте, ориентированные на увеличение охвата пласта при заводнении или паротепловом воздействии.^{95,102–106}

Каждое нефтяное месторождение имеет свои геолого-физические характеристики. Состав нефти и породы-коллектора, вязкость нефти, минерализация воды, пластовые температура и давление изменяются в довольно широких пределах. Так, пластовая температура месторождений составляет $8\text{--}12^\circ\text{C}$ в Якутии, $20\text{--}40^\circ\text{C}$ — в Татарстане, $50\text{--}100^\circ\text{C}$ в Западной Сибири, $110\text{--}170^\circ\text{C}$ — месторождений шельфа Южно-Китайского моря во Вьетнаме. Минерализация воды может меняться от 0 до $300\text{--}400\text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$. Поэтому в геле-технологиях для увеличения нефтеотдачи необходимо применять гелеобразующие системы с регулируемыми свойствами.

Исследование физикохимии и гидродинамики внутрипластового генерирования гелей показало, что гелеобразующие системы в поверхностных условиях являются маловязкими водными растворами, в пластовых условиях они превращаются в гели. Гелеобразование происходит под действием тепловой энергии самого пласта или закачиваемого теплоносителя, а также в результате взаимодействия закачиваемой системы с пластовыми флюидами и породой-коллектором. Исследованы кинетика гелеобразования, реологические и фильтрационные характеристики гелей различных типов для неоднородных пластов с проницаемостью в интервале от 0,01 до 10 мкм^2 . Предложены гелеобразующие системы с различным временем гелеобразования — от нескольких минут до нескольких суток — в интервале температур $30\text{--}320^\circ\text{C}$. С их использованием в ИХН СО РАН разработаны 5 геле-технологий для увеличения нефтеотдачи высоконеоднородных пластов, которые используют на месторождениях Западной Сибири и Республики Коми.^{95,102–107} Экологическая безопасность реагентов обуславливает широкое применение геле-технологий на месторождениях России и других стран.

1. Термообратимые полимерные гели

Разработан новый метод повышения нефтеотдачи высоконеоднородных пластов путем регулирования фильтрационных потоков и увеличения охвата пласта термообратимыми полимерными гелями при заводнении. Гели образуются из растворов полимеров с нижней критической температурой растворения (НКТР).^{103,108,109} Фактором, вызывающим гелеобразование, является воздействие тепловой энергии пласта или закачиваемого теплоносителя. Растворы полимеров с НКТР способны образовывать гели непосредственно в пласте: при низких температурах растворы маловязкие, при высоких — превращаются в гели. Процесс обратим: при охлаждении гель разжижается, становится снова маловязким

раствором, при повторном нагревании опять застудневает. Температуру гелеобразования в интервале от 30 до 120°C и время можно регулировать неорганическими и органическими добавками, подстраивая под конкретные пластовые условия — температуру и минерализацию воды. Гели можно использовать как эффективное средство ограничения притока воды, предотвращения прорыва газа, ликвидации газовых конусов и т.д.

При температурах ниже НКТР водный раствор полимера представляет собой гомогенную систему, которая в области выше НКТР распадается на две фазы:^{103–109} первая фаза — очень разбавленный, вторая — концентрированный раствор полимера. В силу высокой вязкости второй фазы распад заторможен и протекает неравновесно. Возникает микрогетерогенная кинетически устойчивая структура — термообратимый полимерный гель. В концентрированной фазе геля образуется трехмерный каркас, в ячейках которого располагается разбавленная по полимеру фаза.

Способность систем полимер с НКТР–вода образовывать гели с повышением температуры позволяет использовать их в технологиях увеличения нефтеотдачи, ориентированных на увеличение охвата пласта при заводнении путем селективной изоляции промытых высокопроницаемых зон пласта. Наиболее перспективными полимерами с НКТР являются простые эфиры целлюлозы (ЭЦ).

Авторами работ^{102, 106} исследованы кинетика гелеобразования и реологические характеристики в системе ЭЦ–водная фаза с целью установления возможности применения гелей ЭЦ в различных геолого-физических условиях месторождений. Типичным представителем ЭЦ с НКТР является метилцеллюлоза (МЦ). Свойства и структура растворов и гелей МЦ рассмотрены в работах^{110–114}. Зависимость вязкости раствора МЦ от температуры имеет экстремальный характер: при нагревании вязкость сначала постепенное снижается от 40–70 до 5–20 мПа·с, т.е. в 2–14 раз, а затем при достижении температуры гелеобразования резко увеличивается до 100–2000 мПа·с (в 20–100 раз), что связано с фазовым переходом (рис. 8). Процесс обратим — при охлаждении гель снова превращается в жидкость. Температура, при которой вязкость минимальна, соответствует НКТР. При циклическом реверсировании температурного режима (чередовании процессов нагрева и охлаждения) реологические параметры гелей воспроизводятся.

Экспериментально изучено влияние электролитов и неэлектролитов, изменяющих гидрофобные взаимодействия в системе, на фазовые равновесия и кинетику гелеобразова-

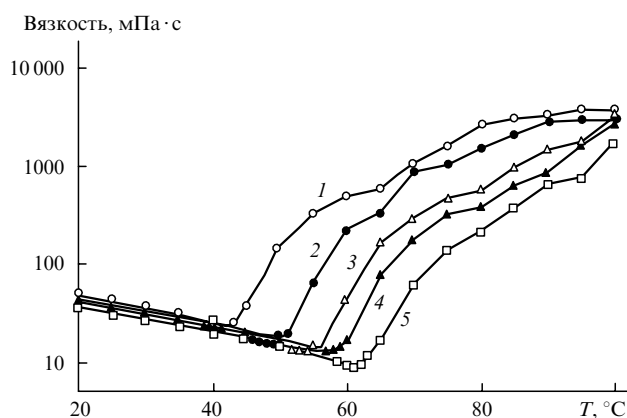


Рис. 8. Зависимости вязкости водных растворов метилцеллюлозы (1 мас.%) от температуры при различной минерализации пластовых вод.⁹⁵ Минерализация, г·л⁻¹: 1 — 60, 2 — 30, 3 — 15, 4 — 7.5, 5 — 0.

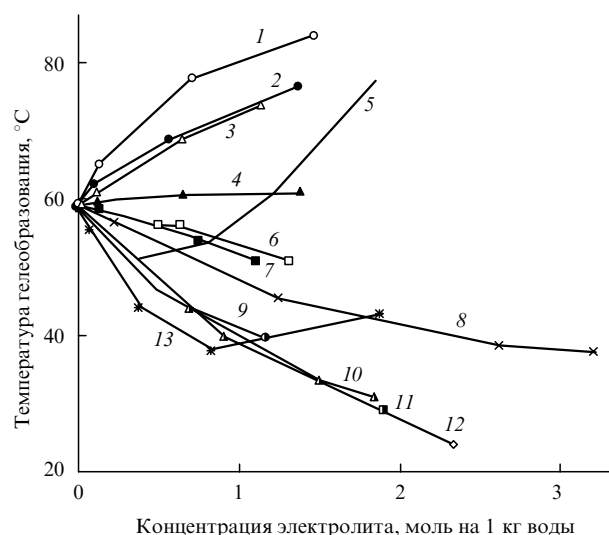


Рис. 9. Влияние природы электролита на температуру гелеобразования растворов с концентрацией метилцеллюлозы 1 мас.%.⁹⁵ 1 — NH_4CNS , 2 — NaCNS , 3 — KCNS , 4 — NH_4NO_3 , 5 — ZnCl_2 , 6 — NaNO_3 , 7 — KNO_3 , 8 — LiCl , 9 — MgCl_2 , 10 — CaCl_2 , 11 — KCl , 12 — NaCl , 13 — AlCl_3 .

ния в растворах МЦ (рис. 9, 10). На изменение температуры гелеобразования растворов ЭЦ анионы оказывают наиболее сильное влияние, которое коррелирует с их положением в лиотропном ряду.⁹⁵ Максимальное снижение НКТР вызывают хлориды. Противоположное действие — увеличение НКТР — оказывают соли с анионом CNS^- , влияние солей с анионом NO_3^- промежуточное — происходит небольшое повышение НКТР при снижении температуры гелеобразования в зависимости от природы катиона. Влияние катионов существенно меньше. Для солей, содержащих анионы Cl^- или CNS^- , действие катионов заметно, но не способно изменить характер влияния анионов. Наибольшее снижение температуры гелеобразования наблюдается при действии 1:1-электролитов, влияние 2:1- и 3:1-электролитов слабее и практически одинаково. Исключение составляют хлориды

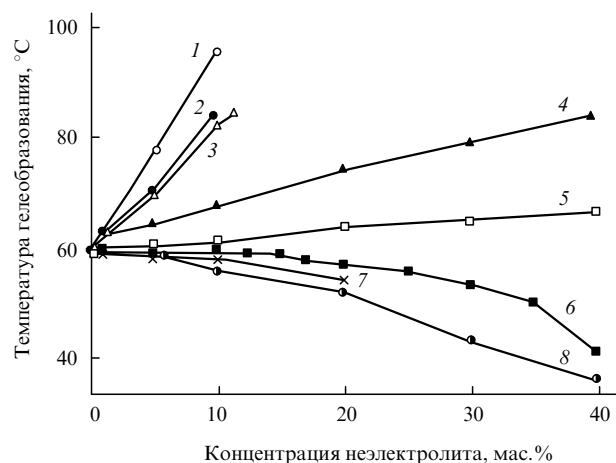


Рис. 10. Влияние природы неэлектролита на температуру гелеобразования растворов метилцеллюлозы (1 мас.%)⁹⁵ 1 — тиомочевина, 2 — изопропиловый спирт, 3 — этиловый спирт, 4 — карбамид, 5 — триэтанолламин, 6 — этиленгликоль, 7 — полигликоль, 8 — глицерин.

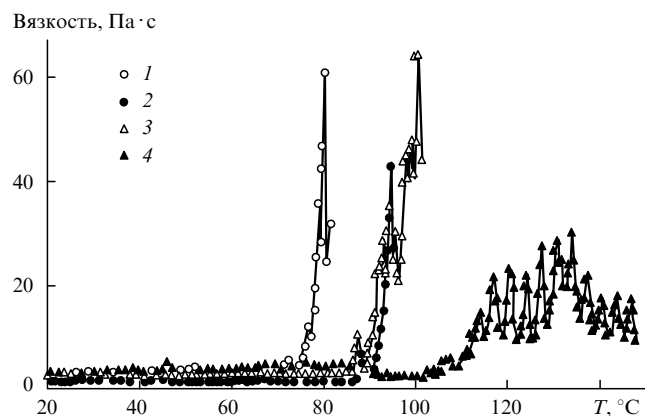


Рис. 11. Изменение температуры гелеобразования раствора МЦ при добавлении роданида аммония и карбамида (измерения вязкости при скорости сдвига 3 с^{-1}).¹⁰⁰ Раствор: 1 — 1 мас.% МЦ; 2 — 1 мас.% МЦ + 5 мас.% NH_4CNS ; 3 — 1 мас.% МЦ + 20 мас.% карбамида; 4 — 1 мас.% МЦ + 5 мас.% NH_4CNS + 20 мас.% карбамида.

цинка (при концентрации ZnCl_2 свыше 0.4 моль на 1 кг воды меняется характер воздействия на температуру гелеобразования, она увеличивается (см. рис. 9)) и алюминия (при его концентрации > 0.8 моль на 1 кг воды). При указанных концентрациях растворы данных хлоридов являются координирующими растворителями. Существенно увеличивают НКТР тиомочевина, этиловый и изопропиловый спирты. Действие добавок электролитов и неэлектролитов аддитивно.

Учитывая геолого-физические параметры нефтяных месторождений, в частности пластовую температуру, минерализацию пластовых и закачиваемых вод, можно подбирать оптимальные для конкретных условий гелеобразующие композиции для регулирования фильтрационных потоков, увеличения охвата пласта при заводнении.

Реологические исследования, проведенные с помощью ротационного вискозиметра «Haake RheoStress 600» при температурах от 20 до 150°C и давлениях до 50 атм, показали, что при совместном введении в раствор ЭЦ карбамида и роданида аммония можно получить растворы с температурой гелеобразования $> 100^\circ\text{C}$ (рис. 11).¹⁰⁰ Гели сохраняют свои реологические характеристики при высоких температурах — вплоть до $150\text{--}220^\circ\text{C}$. В области скоростей сдвига $0.5\text{--}5 \text{ с}^{-1}$ гель является твердообразным телом и (судя по виду реологических зависимостей) проявляет вязкоупругие свойства. Поэтому гелеобразующие композиции можно использовать для регулирования профиля нагнетания пара в пароциклических скважинах.

Для систем полимер с НКТР — вода характерен температурный гистерезис фазового перехода раствор — гель. Явление гистерезиса в системе МЦ — водная фаза исследовали путем определения температур гелеобразования при нагревании и разжижения геля при охлаждении.¹⁰⁰ Изучено влияние добавок, повышающих температуру гелеобразования, — этилового спирта, роданида аммония, тиомочевины и карбамида — на гистерезис. Установлено, что в этих системах значения температур гелеобразования практически совпадают со значениями НКТР полимеров, которые были получены методом вибрационной вискозиметрии.⁹⁵ Температура разжижения на $30\text{--}50^\circ$ ниже температуры гелеобразования (рис. 12). Температуры гелеобразования и разжижения практически линейно возрастают с увеличением концентрации реагентов, при этом для всех исследованных реагентов, кроме карбамида, эти зависимости симбатны.

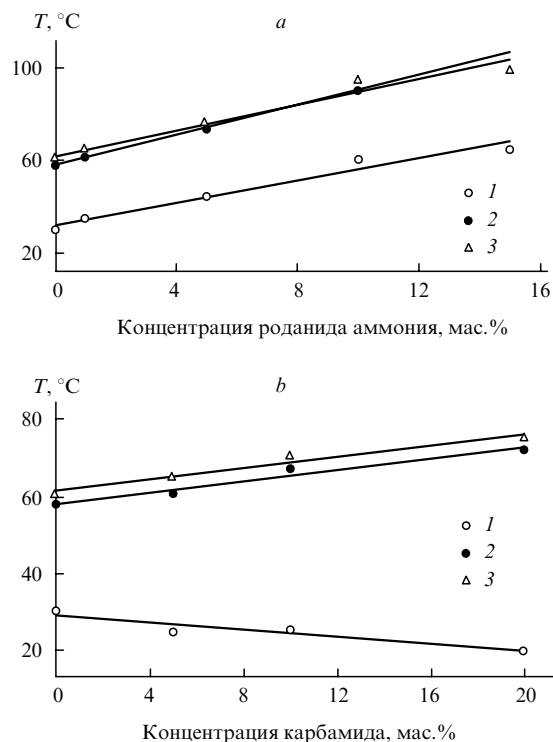


Рис. 12. Влияние роданида аммония (a) и карбамида (b) на температуры образования и разжижения геля в растворах с концентрацией МЦ 1 мас.%.

$T, ^\circ\text{C}$: 1 — разжижение, 2 — НКТР, 3 — гелеобразование.

Обратимость фазового перехода раствор — гель экспериментально установлена при исследовании фильтрации воды через модель неоднородного пласта в условиях, имитирующих пластовые. Исследования проводили на установке для изучения фильтрации при постоянном расходе воды через модель, которая состояла из двух параллельных колонок с разной проницаемостью, моделирующих неоднородный коллектор. В опытах использовали керны пород-коллекторов нефтяных месторождений, различные нефти и пластовые воды. После закачки гелеобразующего раствора в модель пласта и нагревания до 60°C происходило перераспределение фильтрационных потоков, которое сохранялось при повыше-

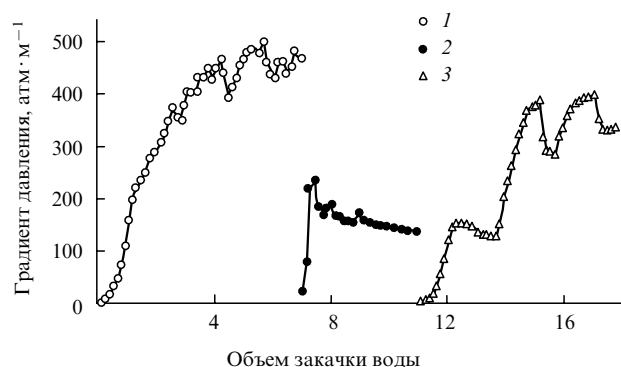


Рис. 13. Селективное увеличение фазовой проницаемости по воде после образования геля МЦ в породе пласта с проницаемостью 11 мкм^2 .

1 — закачка воды, 2 — закачка нефти, 3 — повторная закачка воды. Объем закачки воды определяется числом объемов пор.

нии температуры до 220°C. С понижением температуры от 220 до 20°C и при последующей фильтрации воды первоначальное распределение потоков восстанавливалось.

Образование геля в породе пласта приводит к селективному снижению фазовой проницаемости породы по воде (рис. 13): градиент давления при фильтрации воды через гель в 2–3 раза выше, чем при фильтрации нефти.¹⁰⁰

Экспериментально исследованы фильтрационные характеристики и нефтевытесняющая способность гелеобразующих составов на основе МЦ применительно к условиям неоднородных пластов месторождений Западной Сибири.^{115,116} Установлено, что закачка оторочки гелеобразующего раствора в неоднородную модель пласта приводит к перераспределению фильтрационных потоков, при этом резко снижается подвижность жидкости в высокопроницаемой части, а в низкопроницаемой, как правило, остается на том же уровне. Перераспределение фильтрационных потоков сопровождается доотмывом остаточной нефти, особенно значительным в случае низкопроницаемой модели. Гелеобразующие композиции показали высокую эффективность в увеличении охвата на моделях неоднородного пласта с проницаемостью пропластков, отличающейся в 3–20 раз. Это позволило рекомендовать такие композиции для регулирования фильтрационных потоков пластовых флюидов, ограничения водопритока высоконеоднородных коллекторов. Роданид аммония и карбамид, входящие в гелеобразующие композиции, являются одновременно трасс-индикаторами.

При температуре 200°C в условиях, моделирующих пластовые, исследованы фильтрационные характеристики и коэффициент нефтевытеснения при физико-химическом воздействии гелеобразующей композиции на залежь высоковязкой нефти. Установлено, что применение гелеобразующих композиций обеспечивает выравнивание фильтрационных потоков за счет снижения подвижности жидкой фазы в высокопроницаемых пропластках, что сопровождается доотмывом нефти как из низко-, так и из высокопроницаемых зон модели пласта. Например, после закачки композиции в модель неоднородного пласта с проницаемостями колонок, отличающимися в 5.4 раза (0.397 и 2.123 мкм²), произошло прераспределение фильтрационных потоков, при этом

отношение подвижностей жидкостей в модели пласта изменилось от 1:4.3 до 50:1. При прокачке воды в обратном направлении (моделирование условий работы пароциклической скважины) характер фильтрации сохранился. Коэффициент нефтевытеснения увеличился на 12–13% по сравнению с аналогичным коэффициентом при закачке пара.¹¹⁵

В результате проведенных исследований найдены оптимальные гелеобразующие составы для использования в технологиях повышения нефтеотдачи за счет ограничения водопритока при заводнении и при тепловом воздействии на пласт. В частности, разработаны гелеобразующие композиции МЕТКА. В пласт закачивается маловязкий водный раствор, способный образовывать гели в пластовых условиях при температуре 30–120°C. В высокопроницаемой части пласта, куда попадает основное количество композиции, образуется гелевый экран; это приводит к перераспределению фильтрационных потоков. В результате закачки композиций МЕТКА в нагнетательные скважины происходит выравнивание их профилей приемистости, снижение обводненности продукции и увеличение дебитов по нефти добывающих скважин, гидродинамически связанных с нагнетательными. Композиции МЕТКА технологичны в применении, наилучшая растворимость полимера в воде достигается в интервале температур 0–10°C. Технологии экономически эффективны и экологически безопасны, осуществляются с использованием стандартного нефтепромыслового оборудования.

В период с 1996 по 1997 г. проведены успешные широко-масштабные опытно-промышленные испытания технологий повышения нефтеотдачи с применением термообратимых гелей на месторождениях Западной Сибири. В 1996 г. произведена закачка композиций МЕТКА в 11, а в 1997 г. — в 47 нагнетательных скважин в объеме 50–100 м³ на скважину. Через 2–3 мес. после закачки в добывающих скважинах, гидродинамически связанных с нагнетательными, снижаются объемы извлекаемой воды и увеличивается дебит по нефти. Данную технологию используют в промышленном масштабе с 1998 г. на месторождениях Западной Сибири в НК «ЛУКОЙЛ». Создана промышленная передвижная установка по приготовлению и закачке композиций (разработчик ОАО «ОТО»). В период с 1998 по 2003 г. проведена закачка

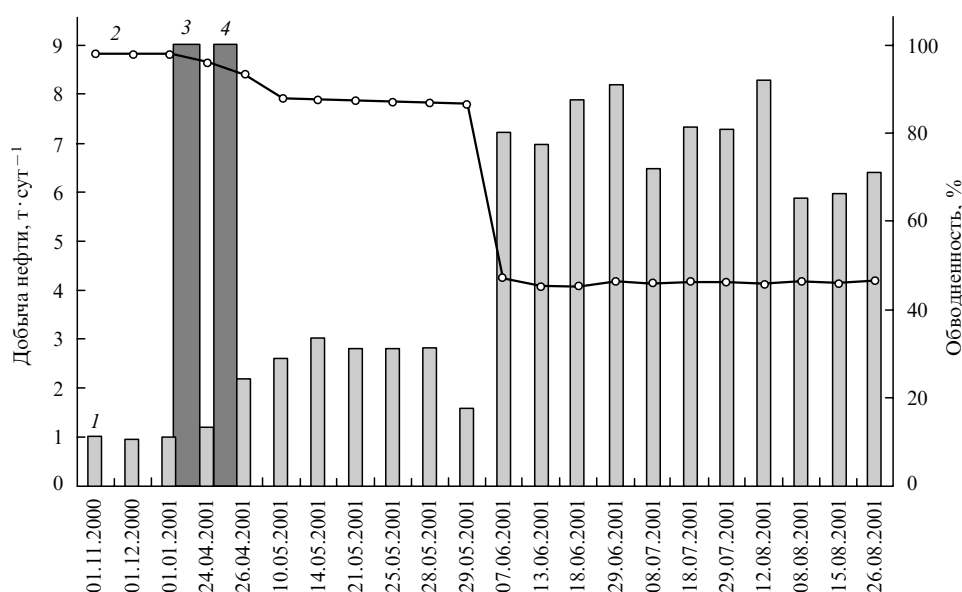


Рис. 14. Увеличение добычи нефти (1) и снижение обводненности (2) в добывающей скважине 1438 после закачки гелеобразующей композиции в нагнетательную скважину 1810 (3) и добывающую скважину 1438 (4) на Урьевском месторождении, пласт АВ₁.¹¹⁷

композиций МЕТКА в 382 скважины. Дополнительная добыча нефти составила 480 тыс. т; срок окупаемости затрат — 5–9 мес.; эффективность технологии — в среднем 1300 т дополнительно добытой нефти на одну скважино-обработку. Все реагенты — продукты многотоннажного промышленного производства.

При совместном воздействии как на гидродинамически связанные нагнетательные, так и на добывающие скважины эффективность технологии увеличивается. В 2001 г. на двух опытных участках пласта АВ₁ Урьевского месторождения проведены опытно-промышленные испытания технологии ограничения водопритока путем одновременного воздействия гелеобразующими композициями на призабойные зоны нагнетательных и добывающих скважин.^{107, 117} Объем закачки композиций в одну скважину составил от 50 до 200 м³, всего закачали 620 м³. В результате произошли перераспределение фильтрационных потоков и ограничение водопритока, проявившиеся в снижении обводненности и увеличении дебитов по нефти добывающих скважин (рис. 14). Дополнительная добыча нефти за 7 мес. составила 6542 т.

Термообратимые полимерные гели используют в ряде технологий.

В газодобывающих скважинах Мыльджинского газоконденсатного месторождения испытана технология ликвидации заколонных перетоков воды.¹¹⁸ Например, при освоении скважины № 133 был получен газ, содержащий пластовую воду; при дебите 300 тыс. м³ в сутки по газу содержание воды составляло 30 т, что значительно выше допустимого. После закачки гелеобразующей композиции МЕТКА совместно с установкой цементного моста дебит составил 430 тыс. м³ газа в сутки при содержании воды на уровне следов; скважина работает с таким дебитом уже три года.

Институтом химии нефти СО РАН совместно с Институтом горного дела СО РАН в 2002–2003 гг. на участке пласта БВ₈ Покачевского месторождения проведены успешные опытно-промышленные испытания комплексного вибросейсмического и физико-химического воздействия на пласт с применением композиций МЕТКА.¹⁰⁷

В 2005–2006 гг. на двух скважинах месторождения «Ляохэ» (Китай) успешно испытаны технологии повышения эффективности пароциклического воздействия на залежь высоковязкой нефти с применением композиций МЕТКА для ограничения водопритока.¹⁰⁰ После закачки гелеобразующей композиции снизилась обводненность продукции добывающих скважин и увеличились дебиты по нефти.

2. Методы увеличения нефтеотдачи с применением неорганических гелеобразующих систем

Способность системы соль алюминия–карбамид–вода–ПАВ непосредственно в пласте при температурах 40–320°C генерировать неорганический гель и СО₂ положена в основу технологии с применением неорганических гелеобразующих композиций для увеличения охвата пласта при закачке воды или пара.^{105, 107, 119–121}

Формирование в пласте свободных или связанных дисперсных систем (золей и гелей) возможно по механизму конденсации, в частности на основе известного в аналитической химии принципа «возникающих реагентов» (гомогенного осаждения).⁵ В рамках этого принципа предложен новый физико-химический метод повышения нефтеотдачи. В пласт закачивается гомогенный водный раствор, содержащий гелеобразующую систему. За счет тепловой энергии пласта или энергии закачиваемого теплоносителя один из компонентов системы постепенно гидролизуются, продукты гидролиза вызывают сдвиг протолитического равновесия другого компонента. В результате происходит гидролитиче-

ская поликонденсация мономерных единиц, и через определенное время практически мгновенно во всем объеме раствора образуется гель. Принцип «возникающих реагентов» реализован при разработке физико-химического метода повышения нефтеотдачи, описанного в работах.^{122, 123}

Жидкие гелеобразующие системы соль алюминия–карбамид–вода–ПАВ представляют собой маловязкие растворы с pH 2.5–3.5. Они способны растворять карбонатные минералы в породе пласта, снижать (подавлять) набухаемость глин. Растворы могут быть приготовлены с использованием воды любой минерализации. Их закачка в пласт производится через нагнетательные скважины с применением стандартного оборудования.

В пласте карбамид гидролизуетс с образованием аммиака и углекислого газа, что приводит к постепенному повышению pH раствора. Когда pH достигает значения 3.8–4.2, происходит гидролиз ионов алюминия, в результате через некоторое время во всем объеме раствора практически мгновенно образуется гель гидроксида алюминия (рис. 15, 16). Время формирования геля зависит от температуры пласта и соотношения компонентов в гелеобразующей системе. При появлении геля проницаемость породы пласта по воде снижается в 4–35 раз. Степень снижения проницае-

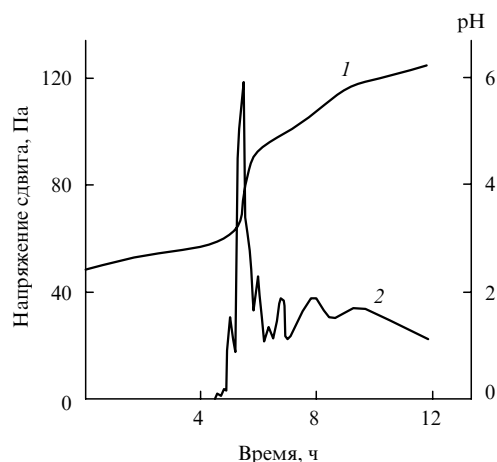


Рис. 15. Изменение pH (1) и напряжения сдвига (2) в системе соль алюминия–карбамид–вода при образовании геля в процессе термостатирования при 97°C.¹⁰⁷

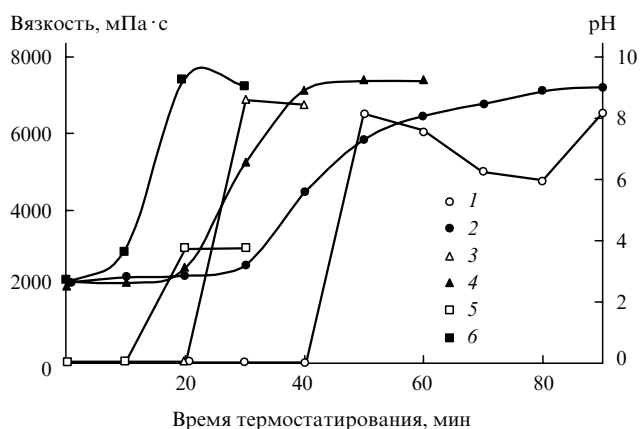


Рис. 16. Изменения вязкости (1–5) и pH (6) в системе соль алюминия–карбамид–вода при образовании геля в процессе термостатирования при 150 (1, 2), 200 (3, 4) и 250°C (5, 6).¹⁰⁶

мости тем выше, чем больше исходные водонасыщенность и проницаемость породы пласта. Статическое напряжение сдвига геля находится в пределах 3–40 Па. В присутствии ПАВ в гелеобразующем растворе усиливается смачивание породы нефтяного коллектора, улучшается проникающая и нефтевытесняющая способность раствора. Кроме того, ПАВ оказывает пластифицирующее действие на гель гидроксида алюминия и может образовывать пену с углекислым газом и аммиаком, выделяющимися при гидролизе карбамида.⁵

Реологические свойства геля соответствуют свойствам тиксотропного псевдопластического тела коагуляционной структуры. Отличительной чертой геля является его проницаемость для водной фазы при напряжениях сдвига, меньших статического напряжения сдвига самого геля. Образование геля приводит к перераспределению фильтрационных потоков, выравниванию профиля приемистости нагнетательных скважин, снижению обводненности продукции добывающих скважин. Гелеобразующие системы предназначены для использования при разработке залежей с высокими температурой и неоднородностью пластов, типичных для месторождений Западной Сибири, а также залежей высоковязких нефтей, разрабатываемых тепловыми методами.

В области температур 70–100°C кинетика гелеобразования определяется гидролизом карбамида, который протекает намного медленнее образования геля гидроксида алюминия по механизму коагуляции, осуществляющегося как кооперативное явление. Оценены предэкспоненциальный множитель ($1.1 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$) в уравнении Аррениуса и энергия активации ($115 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) гидролиза карбамида в гелеобразующем растворе. Полученные значения согласуются с опубликованными в литературе.⁹⁶ В то же время найденная энергия активации ниже энергии активации гидролиза карбамида в отсутствие соли алюминия ($134 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$), что указывает на катализ кислотой, образующейся в результате гидролиза соли алюминия. При этом влияние температуры на время гелеобразования (t_g) подчиняется правилу Вант-Гоффа: при повышении температуры на каждые 10° время гелеобразования увеличивается в 3.5 раза.

В интервале температур 100–250°C аррениусовская зависимость для процесса перехода раствор–гель аналитически описывается регрессией вида

$$\lg \frac{1}{t_g} = 0.8322 - 3999.9 \frac{1}{T}.$$

Энергия активации и предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса для процесса перехода раствор–гель равны $33.3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и 2.3 с^{-1} соответственно, что значительно меньше, чем для температур до 100°C. Кроме того, в области 100–250°C влияние температуры на время гелеобразования не подчиняется правилу Вант-Гоффа: при повышении температуры на каждые 10° время гелеобразования увеличивается в 1.2 раза. На основании полученных результатов можно заключить, что в интервале температур 100–250°C кинетика гелеобразования в системе соль алюминия–карбамид–вода определяется коагуляционным процессом образования геля гидроксида алюминия. S-образный характер кривых, представленных на рис. 16, и низкое значение энергии активации указывают на кооперативный механизм коагуляционного процесса, подобный механизму фазового перехода или разветвленной цепной реакции.

При 70–100°C время гелеобразования зависит от концентрации и соотношения содержаний хлорида алюминия и карбамида в растворе, при температуре выше 150°C эта зависимость сглаживается. Чем меньше концентрация карбамида, тем длительнее гелеобразование. Варьируя соотношения соли алюминия и карбамида, можно регулировать время гелеобразования, подстраивая его под конкретную пластовую температуру.^{119, 120}

В интервале 100–250°C основное влияние на вязкость геля оказывает концентрация хлорида алюминия. Влияние соотношения компонентов и температуры несущественно. Вязкость растворов с концентрацией хлорида алюминия 4.0 и 8.0 мас.% увеличивается в процессе гелеобразования по механизму коагуляции от 1.2–1.6 до 300–3500 мПа·с и от 1.8–2.5 до 1800–7500 мПа·с соответственно.

На основании результатов исследования кинетики гелеобразования и реологических характеристик системы соль

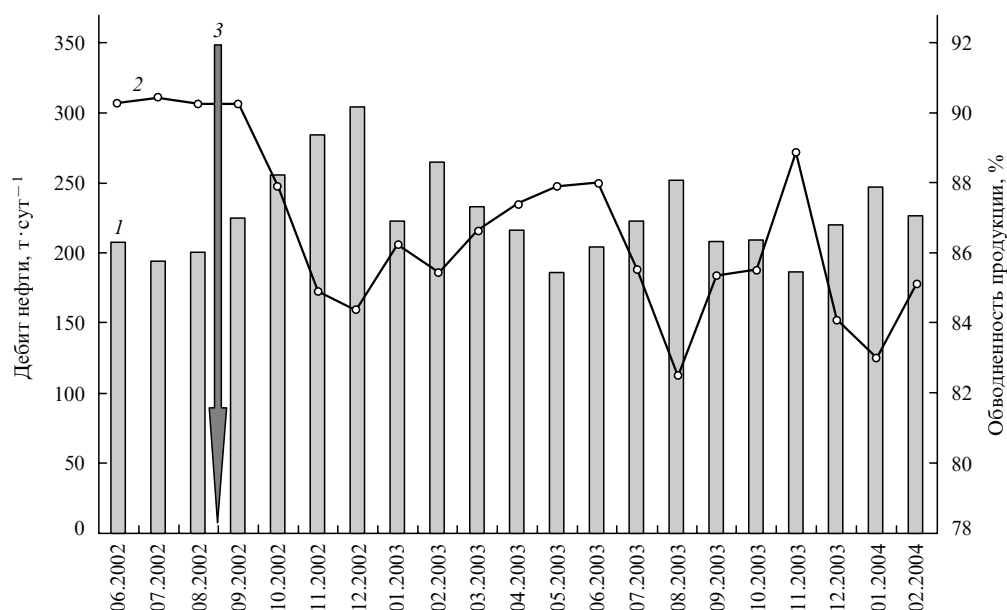


Рис. 17. Динамика месячной добычи нефти (1) и обводненности (2) для 29 скважин опытного участка после закачки композиции ГАЛКА – термогель-С (3) на Усинском месторождении (период наблюдения с июня 2002 г. по февраль 2004 г.).¹⁰⁷

алюминия–карбамид–вода–ПАВ созданы гелеобразующие композиции ГАЛКА и система ГАЛКА–ПАВ. В период с 1989 по 1995 г. на месторождениях Западной Сибири были успешно проведены опытно-промышленные испытания технологии повышения нефтеотдачи пластов с применением неорганических гелеобразующих составов ГАЛКА, с 1996 г. осуществляется ее промышленное использование. В результате применения данной технологии происходит перераспределение фильтрационных потоков, увеличивается охват пласта при заводнении, что влечет увеличение его конечной нефтеотдачи на 5–8%. Дополнительная добыча нефти составила от 400 до 3000 т на одну скважину-обработку. Успешно проведены опытно-промышленные испытания геле-технологий на месторождении «Белый Тигр» (Вьетнам).

В 1996 г. ИХН СО РАН совместно с ОАО «Нефтеотдача» организовано производство жидкой товарной формы композиции ГАЛКА с использованием промышленных алюмосодержащих отходов. В 2000 г. ИХН СО РАН совместно с ОАО «АУРАТ» организовано производство твердых товарных форм, включающих композицию ГАЛКА: ГАЛКА–термогель-С для температур в пласте 70–320°C, ГАЛКА–термогель-У — для температур 40–70°C, ГАЛКА–термогель-НТ — для температур 20–40°C. Достоинствами систем ГАЛКА–термогель являются: регулируемая температура гелеобразования, гомогенность и низкая вязкость водных растворов, низкие температуры застывания растворов, твердая товарная форма. Это позволяет применять их в широком интервале температур (от 20 до 320°C); они пригодны для использования в случае низкопроницаемых коллекторов; можно производить закачку композиций в скважину путем дозирования непосредственно в водовод, без предварительного растворения (такая технология применима в зимних условиях).

Неорганические гели ГАЛКА выдерживают температуры 300–320°C, что позволяет применить их для увеличения охвата пласта паротепловым воздействием при разработке залежей высоковязких нефтей.¹⁰⁷ В 2002 г. на участке паротеплового воздействия ПТВ-3 пермо-карбоновой залежи Усинского месторождения проведены опытно-промышленные испытания технологии с применением твердой

товарной формы композиции; осуществлена закачка 600 м³ композиции ГАЛКА–термогель-С в 4 паронагнетательные скважины. Композиция показала высокую технологичность и полную экологическую безопасность в условиях промысла. Из 29 добывающих скважин опытного участка за период с октября 2002 г. по февраль 2004 г. было дополнительно добыто 33 тыс. т нефти. Технологическая эффективность составляет 275 т дополнительно добытой нефти на 1 т твердой товарной формы композиции ГАЛКА–термогель-С. Обводненность добывающих скважин снизилась на 3–45%, дебит по нефти увеличился в среднем на 23% (рис. 17), снижение месячных дебитов по жидкости в среднем составило 19.8%.

3. Комплексная технология увеличения нефтеотдачи с применением гелеобразующих и нефтewытесняющих композиций

Для увеличения нефтеотдачи месторождений с высоконеоднородными коллекторами на поздней стадии разработки после изоляции высокопроницаемых обводненных пластов путем их блокирования необходимо интенсифицировать фильтрацию жидкости в низкопроницаемых пластах. Для этого требуется комплексная технология — сначала для увеличения охвата объекта при заводнении воздействуют гелеобразующей композицией, а затем для интенсификации разработки низкопроницаемого пласта — нефтewытесняющей композицией. Такая технология позволяет с помощью комбинированного воздействия на залежь эффективно перераспределять фильтрационные потоки пластовых флюидов и вовлекать в разработку пласты, ранее не охваченные заводнением, она эффективна для повышения нефтеотдачи низкопроницаемых высоконеоднородных залежей как на ранней, так и на поздней стадиях эксплуатации месторождения.

Для вовлечения в разработку трудноизвлекаемых запасов нефти юрских отложений месторождений Западной Сибири предложена комплексная технология, в соответствии с которой в качестве гелеобразующей использовали композицию ГАЛКА–термогель, в качестве нефтewытесняющей — композицию ИХН-100. В отличие от известных композиций указанные гелеобразующая и нефтewытесняю-

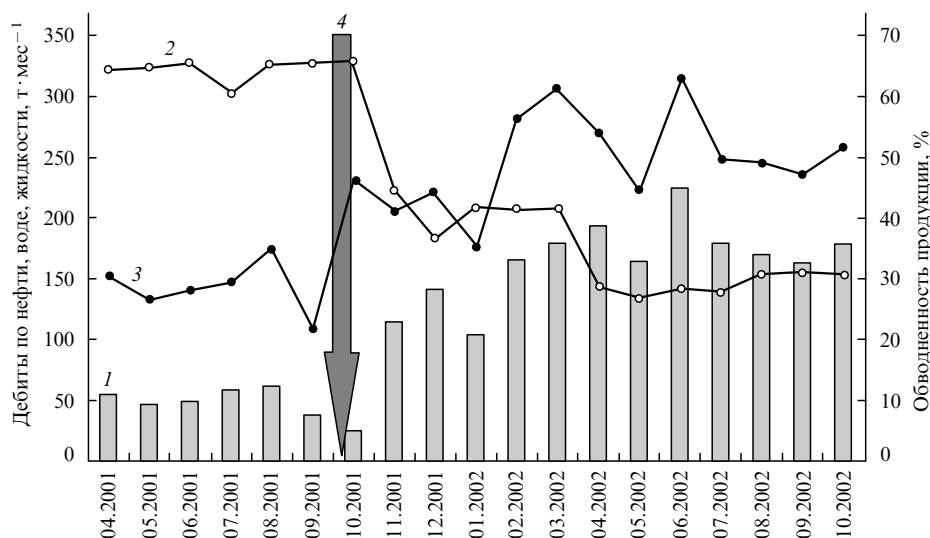


Рис. 18. Результаты применения комплексной технологии увеличения нефтеотдачи — закачки гелеобразующей композиции ГАЛКА и нефтewытесняющей композиции ИХН-100 на опытном участке пласта ЮВ₁ Лас-Еганского месторождения (нагнетательная скважина 9066, добывающая скважина 152р).¹⁰⁷

1 — дебит по нефти, 2 — доля воды (в %), 3 — дебит по жидкости, 4 — закачка композиций.

щая композиции обладают взаимодополняющими физико-химическими свойствами, приводящими к синергетическому усилению их функций.

В 2001 г. на Лас-Еганском месторождении (пласт ЮВ₁) были успешно проведены опытно-промышленные испытания комплексной технологии. В три нагнетательные скважины закачали композиции ГАЛКА – термогель-У в количестве 6, 10 и 18 т и композицию ИХН-100 в количестве 30, 50 и 48 т. Результаты анализа промысловых данных показали, что совместное действие данных композиций приводит к перераспределению фильтрационных потоков в пласте, подключению низкопроницаемых пропластков и интенсификации их разработки, что выражается в снижении обводненности добываемой продукции и увеличению дебитов как по нефти, так и по жидкости эксплуатационных скважин, гидродинамически связанных с нагнетательными (рис. 18). Дополнительная добыча нефти по участку за период с января 2001 г. по октябрь 2002 г. составила 4.4 тыс. т.¹⁰⁷ Технология рекомендована к промышленному применению на месторождениях Западной Сибири.

В настоящее время разрабатывают и другие комплексные методы, например метод импульсно-взрывного воздействия на пласт в сочетании с использованием нефтewытесняющих и гелеобразующих композиций, физико-химический и микробиологический методы увеличения нефтеотдачи.

Развитие физико-химических методов увеличения нефтеотдачи и расширение масштабов их применения уже в ближайшее время может обеспечить существенный прирост извлекаемых запасов и текущей добычи нефти как на разрабатываемых, так и на вновь вводимых нефтяных месторождениях России.

Литература

1. А.Варламов. *Нефть России*, **1**, 106 (2007)
2. А.Боксерман, И.Мищенко. *Технологии ТЭК*, **8**, 30 (2006)
3. Х.Х.Гумерский, С.А.Жданов, В.К.Гомзиков. *Нефтяное хозяйство*, **5**, 38 (2000)
4. М.Л.Сургучев, А.Т.Горбунов, Д.П.Забродин, Е.А.Зискин, Г.С.Малютин. *Методы извлечения остаточной нефти*. Недра, Москва, 1991
5. Л.К.Алтунина, В.А.Кувшинов. *Увеличение нефтеотдачи пластов композициями ПАВ*. Наука, Новосибирск, 1995
6. В.Д.Лысенко. *Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений*, **6**, 37 (1996)
7. L.W.Lake. *Enhanced Oil Recovery*. Prentice Hall, New York, 1996
8. В.Н.Маньрин, И.А.Швецов. *Физико-химические методы увеличения нефтеотдачи при заводнении*. Самарский Дом печати, Самара, 2002
9. А.А.Газизов. *Увеличение нефтеотдачи неоднородных пластов на поздней стадии разработки*. Недра-Бизнесцентр, Москва, 2002
10. А.Я.Хавкин. *Геолого-физические факторы эффективной разработки месторождений углеводородов*. Спутник +, Москва, 2005
11. А.И.Швецов, Г.Н.Бакаев, В.Я.Кабо, В.В.Перунов, Ю.В.Соляков. *Нефтяное хозяйство*, (4), 37 (1994)
12. А.Ш.Газизов, Л.А.Галактионова, В.С.Адагымов, А.А.Газизов. *Нефтяное хозяйство*, (2), 12 (1998)
13. В.В.Девятов, Р.Х.Алмаев, П.И.Пастух, В.М.Санкин. *Применение водоизолирующих химреагентов на обводненных месторождениях Шаимского района*. ВНИИОЭНГ, Москва, 1995
14. А.Г.Дябин, А.Я.Соркин, В.Е.Ступоченко, В.А.Кан, И.А.Сидоров, А.Б.Погосян, Ю.М.Смирнов. *Нефтяное хозяйство*, (12), 16 (2000)
15. С.В.Иванов, Л.С.Бриллиант. *Нефтяное хозяйство*, (9), 47 (2000)
16. Е.В.Лозин, О.Г.Гафуров, Я.Г.Мухтаров, Р.Г.Ширгазин. *Нефтяное хозяйство*, (2), 39 (1996)
17. Н.А.Лебедев. *Нефтяное хозяйство*, (7), 16 (1997)
18. Л.К.Алтунина, В.А.Кувшинов. *Рос. хим. журн.*, (5), 16 (1994)
19. О.Э.Цинкова, Н.А.Мясникова, Б.Т.Баишев. *Гидродинамические методы увеличения нефтеотдачи*. Недра, Москва, 1993
20. Р.Р.Ибатуллин, Н.Г.Ибрагимов, Ш.Ф.Тахаутдинов, Р.С.Хисамов. *Увеличение нефтеотдачи на поздней стадии разработки месторождений*. Недра, Москва, 2004
21. В.Н.Мартос, Т.М.Умариев. *Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений*, **2**, 37 (1994)
22. Р.Д.Каневская. *Математическое моделирование разработки месторождений нефти и газа с применением гидравлического разрыва пласта*. Недра-Бизнесцентр, Москва, 1999
23. Б.М.Сучков. *Горизонтальные скважины*. РХД, Ижевск, 2006
24. М.М.Хасанов. *Нефтяное хозяйство*, (3), 43 (2007)
25. Х.Х.Гумерский, А.Т.Горбунов, С.А.Жданов, А.М.Петраков. *Нефтяное хозяйство*, (12), 12 (2000)
26. С.А.Жданов, Д.Ю.Крянев, А.М.Петраков. *Нефтяное хозяйство*, (5), 39 (2005)
27. Р.Максутов, Г.Орлов, А.Осипов. *Технологии ТЭК*, (6), 23 (2005)
28. Ж.Бурже, П.Сурио, М.Комбарну. *Термические методы повышения нефтеотдачи пластов*. Недра, Москва, 1988
29. Н.К.Байбаков, А.Р.Гарушев, Д.Г.Антониади, В.Г.Ишханов. *Термические методы добычи нефти в России и за рубежом*. ВНИИОЭНГ, Москва, 1995
30. Д.Г.Антониади. *Увеличение нефтеотдачи пластов газовыми и парогазовыми методами*. Недра, Москва, 1998
31. Л.К.Алтунина, Л.П.Госсен, Л.Д.Тихонова, Е.Г.Ярмухаметова. *Журн. прикл. химии*, **75**, 166 (2002)
32. Л.К.Алтунина, В.А.Кувшинов, А.И.Гингазов, В.П.Дорохов. В кн. *Экономическая наука на службе производства. (Тезисы докладов научно-практической конференции МИНИЭКО ТЭК)*. Пермь, 1998. С. 51
33. С.С.Сергиенко, Б.А.Таимова, Е.И.Талалаев. *Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти*. Наука, Москва, 1979
34. В.Ф.Камьянов, В.С.Аксенов, В.И.Титов. *Гетероатомные компоненты нефтей*. Наука, Новосибирск, 1983
35. O.K.Kimbler, R.L.Reed, I.H.Silberberg. *Soc. Petrol. Eng. J.*, **6**, 153 (1966)
36. D.D.Eley, V.L.Hey, M.A.Lee. *Colloids Surf.*, **24**, 173 (1987)
37. И.Л.Мархасин. *Физико-химическая механика нефтяного пласта*. Недра, Москва, 1977
38. Н.М.Байков, Г.Н.Позднышев, Р.И.Мансуров. *Сбор и промысловая подготовка нефти, газа и воды*. Недра, Москва, 1981
39. B.P.Singh, B.P.Pandey. *Indian J. Technol.*, **29**, 443 (1991)
40. S.Acevedo, G.Escobar, L.Gutierrez, H.Rivas. *Fuel*, **71**, 619 (1992)
41. E.J.Shen, M.M.De Tar, D.Storm. *Fuel*, **71**, 1277 (1992)
42. S.Acevedo, M.A.Ranaudo, G.Escobar, G.Gutierrez. *Fuel*, **78**, 308 (1999)
43. В.Н.Измайлова, Г.П.Ямпольская. В кн. *Успехи коллоидной химии и физико-химической механики*. Наука, Москва, 1992. С. 103
44. А.В.Богословский, Л.К.Алтунина. В кн. *Молекулярные взаимодействия и электронные процессы в растворах*. Наука, Новосибирск, 1987. С. 55
45. Пат. 1229647 РФ; *Бюл. изобрет.*, (17), 179 (1985)
46. N.Aske, R.Orr, J.Sjoblom, H.Kallevik, G.Øye. *J. Dispersion Sci. Technol.*, **25**, 263 (2004)
47. Г.А.Бабалян, И.И.Кравченко, И.Л.Мархасин, Г.В.Рудаков. *Физико-химические основы применения поверхностно-активных веществ при разработке нефтяных пластов*. Недра, Москва, 1962
48. М.Л.Сургучев. *Вторичные и третичные методы увеличения нефтеотдачи пластов*. Недра, Москва, 1985
49. R.M.Giordano, J.C.Slaterry. *AIChE J.*, **33**, 1592 (1987)
50. M.Li, M.Xu, Y.Ma, Z.Wu, A.A.Christy. *Fuel*, **81**, 1847 (2002)

51. L.K.Altunina, V.A.Kuvshinov, I.F.Efremov, V.V.Novgorodov. In *Proceedings of the Third Symposium on Mining Chemistry*. Siofok, Hungary, 1990. P. 211
52. В.В.Научитель, И.В.Голованов, М.В.Волькенштейн. Докл. АН СССР, **392**, 1144 (1988)
53. A.L.Nicholls, L.R.Pratt. *J. Chem. Phys.*, **81**, 579 (1984)
54. J.Monin, A.Vignat. *Rev. Inst. Fr. Petrol.*, **39**, 821 (1984)
55. J.Murgich. *Petrol. Sci. Technol.*, **20**, 983 (2002)
56. N.Siddiqui. *Petrol. Sci. Technol.*, **21**, 1601 (2003)
57. Л.К.Алтунина, В.А.Кувшинов. В кн. *Проблемы и достижения в исследовании нефти*. ТНЦ СО АН СССР, Томск, 1990. С. 221
58. J.Reisberg, T.M.Doscher. *Producers Mon.*, **21**, 43 (1956)
59. В.А.Кувшинов, Л.К.Алтунина, Л.Ф.Генкина. Журн. прикл. химии, **63**, 926 (1990)
60. L.K.Altunina, V.A.Kuvshinov. *Eurasian Chem.-Technol. J., Kazakhstan*, **3** (3), 179 (2001)
61. A.Watanabe. *Surface Coll. Sci.*, **13**, 1 (1984)
62. М.И.Гугешавили, А.В.Инденбом, Л.И.Богуславский. В кн. *Итоги науки и техники. Сер. Электрохимия. Вып. 28*. ВИНТИ, Москва, 1988. С. 172
63. М.Сенда, Т.Какиуши, Т.Осака, Т.Какутани. В кн. *Итоги науки и техники. Сер. Электрохимия. Вып. 28*. ВИНТИ, Москва, 1988. С. 248
64. И.В.Писарева, А.В.Богословский, Л.К.Алтунина. В кн. *Физико-химические свойства растворов и дисперсий*. Наука, Новосибирск, 1992. С. 30
65. В.А.Кувшинов, Л.К.Алтунина, Л.Ф.Генкина. Коллоид. журн., **47**, 279 (1985)
66. Б.В.Дерягин, Н.В.Чураев. *Смачивание пленки*. Наука, Москва, 1984
67. Н.П.Танцура, О.Г.Усъяров. Коллоид. журн., **43**, 375 (1981)
68. N.R.Morrow. *J. Petrol. Technol.*, **42**, 1476 (1990)
69. S.Y.Yang, G.J.Hirasaki, S.Basu, R.Vaidya. *J. Petrol. Sci. Eng.*, **33**, 203 (2002)
70. В.А.Кувшинов, Л.К.Алтунина, Н.А.Марченко. Коллоид. журн., **50**, 1184 (1987)
71. В.В.Пушкарев, Д.И.Трофимов. *Физико-химические особенности очистки сточных вод от поверхностно-активных веществ*. Химия, Москва, 1975
72. И.В.Шевелева, А.В.Войт, А.В.Зрянина. Журн. физ. химии, **67**, 1654 (1993)
73. А.М.Когановский, Н.А.Клименко, Т.М.Левченко, И.Г.Рода. *Адсорбция органических веществ из воды*. Химия, Ленинград, 1990
74. Л.К.Алтунина, В.А.Кувшинов, И.Ф.Ефремов. В кн. *Современные методы увеличения нефтеотдачи пластов*. Наука, Москва, 1992. С. 121
75. T.S.Ramakrishnan, D.T.Wasan. *AIChE J.*, **36**, 725 (1990)
76. В.А.Кувшинов, Л.К.Алтунина, Л.Ф.Генкина. В кн. *Инструментальные методы исследования нефтей*. Наука, Новосибирск, 1987. С. 116
77. В.А.Кувшинов, Л.К.Алтунина, Н.А.Марченко. В кн. *Изучение состава и свойств нефтей Нижневартовского свода*. ТФ СО РАН СССР, Томск, 1984. С. 132
78. Н.В.Чураев. В кн. *Успехи коллоидной химии*. Наукова думка, Киев, 1983. С. 24
79. Г.Штюпель. *Синтетические моющие и очищающие средства*. Госхимиздат, Москва, 1960
80. М.И.Шахпаронов, В.В.Девликамов, А.Б.Тумасян, А.Л.Штангеев, Е.В.Лозин, Т.Н.Максимова, Т.М.Усачева. В кн. *Исследования строения, теплового движения и свойств жидкостей*. Изд-во МГУ, Москва, 1986. С. 5
81. А.Т.Горбунов, Л.Н.Бученков. *Щелочное заводнение*. Недра, Москва, 1989
82. R.V.Smith. *Petrol. Eng. Int.*, **61**, 44 (1989)
83. Г.И.Фукс, Я.Бурибаев. В кн. *Исследования по физикохимии контактных взаимодействий*. Башкирское книжное изд-во, Уфа, 1971
84. А.А.Бугаевский. В кн. *Математические задачи химической термодинамики*. Наука, Новосибирск, 1985. С. 42
85. Ю.А.Кокотов. В кн. *Математические задачи химической термодинамики*. Наука, Новосибирск, 1985. С. 49
86. Р.Бейтс. *Определение pH. Теория и практика*. Химия, Ленинград, 1968
87. S.Outubuddin, C.A.Miller, T.Fort. *J. Colloid Interface Sci.*, **101**, 46 (1984)
88. L.K.Altunina, V.A.Kuvshinov. In *Proceedings of EUROPEC European Petroleum Conference Integrated Reservoir Management*. Paris, 2000. P. 515
89. Л.К.Алтунина, В.А.Кувшинов. В кн. *Физико-химические свойства растворов и дисперсий*. Наука, Новосибирск, 1992. С. 3
90. Л.Алтунина, В.Кувшинов. Вестн. инженерингового центра ЮКОС, **4**, 49 (2002)
91. Л.И.Сваровская, Л.К.Алтунина. *Нефтехимия*, **39**, 148 (1999)
92. В.С.Овсянникова, Л.К.Алтунина, Л.И.Сваровская, Г.С.Певнева, Л.Д.Стахина. В кн. *Труды 12 Европейского симпозиума «Повышение нефтеотдачи пластов»*. Казань, 2003. С. 169
93. Л.К.Алтунина, Л.И.Сваровская, О.П.Боева. В кн. *Современные методы увеличения нефтеотдачи пластов*. Наука, Москва, 1992. С. 124
94. M.Metwally. *J. Can. Petrol. Technol.*, **29**, 26 (1990)
95. Л.К.Алтунина, В.А.Кувшинов. *Химия в интересах устойчивого развития*, **9**, 331 (2001)
96. В.И.Кучерявый, В.В.Лебедев. *Синтез и применение карбамида*. Химия, Ленинград, 1970
97. Д.М.Горловский, Л.Н.Альтшулер, В.И.Кучерявый. *Технология карбамида*. Химия, Ленинград, 1981
98. L.K.Altunina, V.A.Kuvshinov, L.A.Stasyeva. In *Progress in Mining and Oilfield Chemistry. Novelties in Enhanced Oil and Gas Recovery. Vol. 5*. (Ed. I.Lakatos). Akademiai Kiado, Budapest, 2003. P. 123
99. V.A.Kuvshinov, V.V.Kuvshinov, L.K.Altunina. In *Proceeding of the 11th Symposium on Improved Oil Recovery*. Amsterdam, 2001
100. Л.К.Алтунина, В.А.Кувшинов. *Технологии ТЭК*, **2**, 41 (2007)
101. L.K.Altunina, V.A.Kuvshinov, L.A.Stasyeva. In *Progress in Oilfield Chemistry. Managing Matured Fields and Wells. Vol. 6*. (Ed I.Lakatos). Akademiai Kiado, Budapest, 2005. P. 81
102. Л.К.Алтунина, В.А.Кувшинов, Л.А.Стасьева, В.В.Гусев. *Нефтехимия*, **39**, 42 (1999)
103. И.Ю.Галаев. *Успехи химии*, **64**, 505 (1995)
104. Л.К.Алтунина, В.А.Кувшинов. *Нефтеотдача*, **5**, 28 (2002)
105. L.K.Altunina, A.A.Bokserman, V.A.Kuvshinov, V.V.Polkovnikov. *Geol. Soc. Spec. Publ.*, **84**, 219 (1995)
106. L.K.Altunina, V.A.Kuvshinov. In *Progress in Mining and Oilfield Chemistry. Novelties in Enhanced Oil and Gas Recovery. Vol. 5*. (Ed. I. Lakatos). Akademiai Kiado, Budapest, 2003. P. 115
107. Л.К.Алтунина, В.А.Кувшинов. *Технологии ТЭК*, (6), 44 (2004)
108. Р.А.Ребиндер. *Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия*. Наука, Москва, 1978
109. С.П.Папков. *Физико-химические основы переработки растворов полимеров*. Химия, Москва, 1971
110. Г.А.Петропавловский. *Гидрофильные частично замещенные эфиры целлюлозы и их модификация путем химического сшивания*. Наука, Ленинград, 1988
111. А.М.Бочек, Г.А.Петропавловский, О.В.Каллистов. Журн. прикл. химии, **69**, 1363 (1996)
112. О.В.Алексеев, О.В.Рожкова, А.Н.Прусов, В.А.Падохин, Я.А.Аникин. Журн. прикл. химии, **77**, 483 (2004)
113. M.A.V.Axelos, J.Desbrieres, M.Rinaudo, M.Hirrien, C.Chevillard. *Polymer*, **39**, 6251 (1998)
114. S.B.Ross-Murphy, M.Hirrien, J.Desbrieres. *Polymer*, **41**, 2451 (2000)
115. Л.К.Алтунина, В.А.Кувшинов, Л.А.Стасьева. Башк. хим. журн., **8**, 53 (2001)
116. L.K.Altunina, V.A.Kuvshinov, L.A.Stasyeva. In *Progress in Mining and Oilfield Chemistry. Recent Advances in Enhanced Oil and Gas Recovery. Vol. 3*. (Ed. I.Lakatos). Akademiai Kiado, Budapest, 2001. P. 67

117. L.K.Altunina, V.A.Kuvshinov, L.A.Stasyeva. In *Progress in Mining and Oilfield Chemistry. Focus on Remaining Oil and Gas Reserves. Vol. 4.* (Ed. I.Lakatos). Akademiai Kiado, Budapest, 2003. P. 117
118. В.А.Кувшинов, Л.К.Алтунина, В.В.Шевлюк, В.В.Вараксин, С.Л.Легеза, О.А.Остапенко. *Интервал. Передовые нефтегазовые технологии*, **2**, 72 (2003)
119. Л.К.Алтунина, А.А.Боксерман, В.А.Кувшинов, В.В.Полковников. *Нефтяное хозяйство*, (4), 45 (1994)
120. Л.К.Алтунина, В.А.Кувшинов. *Нефтяное хозяйство*, (4), 36 (1995)
121. Л.К.Алтунина, В.А.Кувшинов, А.А.Боксерман, В.В.Полковников. В кн. *Повышение эффективности разработки трудноизвлекаемых запасов нефти*. Всерос. нефтегаз. науч.-исслед. ин-т, Москва, 1997. С. 222
122. Л.К.Алтунина, В.А.Кувшинов, Л.А.Стасьева. В кн. *Физико-химические свойства растворов и дисперсий*. Наука, Новосибирск, 1992. С. 18
123. В.А.Кувшинов, В.Н.Манжай, Л.К.Алтунина. В кн. *Физико-химические свойства растворов и дисперсий*. Наука, Новосибирск, 1992. С. 24

PHYSICOCHEMICAL METHODS FOR ENHANCING OIL RECOVERY FROM OIL FIELDS

L.K.Altunina, V.A.Kuvshinov

*Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
3, Academicheskoy prosp., 634021 Tomsk, Russian Federation, Fax +7(3822)49–1457*

Physicochemical methods for enhancing oil recovery from oil fields developed using water flooding and thermal steam treatment of formations are considered. The results of pilot testing of processes based on these methods carried out at West Siberian and Chinese oil fields are analysed. The attention is focussed on the processes that make use of surfactant blends and alkaline buffer solutions and thermotropic gel-forming systems.

Bibliography — 123 references.

Received 23rd April 2007