

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования
«Санкт-Петербургский горный университет»

На правах рукописи

Сандыга Михаил Сергеевич



ПРЕДОТВРАЩЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ В
СИСТЕМЕ «ПЛАСТ - СКВАЖИНА» НА ПОЗДНЕЙ СТАДИИ РАЗРАБОТКИ
НЕФТЯНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Специальность 2.8.4. Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых
месторождений

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Рогачев М.К.

Санкт-Петербург – 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1 АНАЛИЗ МЕТОДОВ И ТЕХНОЛОГИЙ БОРЬБЫ С ОБРАЗОВАНИЕМ ОРГАНИЧЕСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ В СИСТЕМЕ «ПЛАСТ - СКВАЖИНА» НА ПОЗДНЕЙ СТАДИИ РАЗРАБОТКИ НЕФТЯНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ.....	10
1.1 Анализ состояния нефтедобывающей промышленности в России на сегодняшний день	10
1.2 . Геология Волго-Уральской нефтегазоносной провинции	13
1.2.1 Физико-географическое положение.....	14
1.2.2 Основные черты геологического строения	15
1.2.3 Нефтегазоносные комплексы Волго-Уральской нефтегазоносной провинции. Девонский терригенный НГК.	22
1.2.4 Ромашкинское нефтяное месторождение	23
1.3 Факторы, влияющие на образование асфальтосмолопарафиновых отложений....	27
1.4 Методы борьбы с АСПО	30
1.5 Использование поверхностно-активных веществ (ПАВ) для заводнения нефтяных пластов.....	33
1.6 Выводы к главе 1	38
ГЛАВА 2 ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	39
2.1 Постановка задач и обоснование методики экспериментальных исследований.	39
2.2 Методика подготовки образцов кернового материала к исследованиям	41
2.3 Методика подготовки флюидов для проведения реологических и фильтрационных исследований	43
2.4 Оценка температуры насыщения парафиносодержащей модели реологическим методом.....	44
2.5 Оценка условий насыщения парафиносодержащей модели в поровом пространстве	45
2.6 Оценка изменения объема порового пространства керна после фильтрационного эксперимента. Компьютерная томография	54
2.7 Выводы к главе 2	58
ГЛАВА 3 РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИИ ПАВ ДЛЯ СИСТЕМЫ ЗАВОДНЕНИЯ НЕФТЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ	59
3.1 Определение класса ПАВ	59
3.2 Применение ядерного магнитного резонанса для изучения свойств нефти	

Ромашкинского месторождения	61
3.2 Сравнительный анализ ЯМР-спектров ПАВ	69
3.4 Исследование поверхностного натяжения растворов ПАВ	74
3.5 Разработка водного раствора ПАВ	80
3.6 Исследование процесса диффузии ПАВ из водного раствора в нефть.....	82
3.7 Исследование влияния ПАВ на асфальтены в нефти. Коэффициент флоркуляции	84
3.8 Исследование влияния ПАВ на температуру застывания нефти	86
3.9 Исследование влияния ПАВ на температуру насыщения нефти парафином	87
3.10 Исследование влияния композиции ПАВ на реологические свойства нефти	90
3.11 Выводы к главе 3	92
ГЛАВА 4 ТЕХНОЛОГИЯ ЗАВОДНЕНИЯ НЕФТЯНОГО ПЛАСТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗРАБОТАННОЙ КОМПОЗИЦИИ ПАВ	94
4.1 Метод непрерывной закачки слабоконцентрированного раствора ПАВ	95
4.2 Метод циклической закачки малообъемных оторочек водного раствора ПАВ высокой концентрации	98
4.3 Выводы к главе 4	100
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	101
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:	103
ПРИЛОЖЕНИЕ А Свидетельства о государственной регистрации программ для ЭВМ	113
ПРИЛОЖЕНИЕ Б Акт внедрения.....	117

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

В Российской Федерации нефтяная промышленность остается одной из лидирующих отраслей. Статистика показывает, что в Российской Федерации возрастает число нефтяных месторождений, находящихся на поздней стадии разработки. Например, месторождения в Волго-Уральском регионе имеют степень выработанности запасов порядка 70%. В таких случаях происходит изменение термобарических условий в продуктивных пластах, что ведет за собой возникновение осложнений, в том числе и выпадение органических отложений.

Степень разработанности темы исследований

Основные исследования, направленные на изучение процессов формирования органических отложений, их состава и механизмов (методов) для их удаления и предотвращения образования, были проведены в середине XX века. За прошедшие с того момента десятилетия сильно изменились пластовые условия (геолого-физические, термобарические), физико-химические свойства нефти (состав и содержание примесей), увеличилась обводненность скважинной продукции, а также стали часто применять методы увеличения нефтеотдачи (в том числе третичные) и методы интенсификации притока к добывающим скважинам. Все эти факторы привели к распространению зон возникновения органических отложений от забоев скважин в удаленную часть продуктивных пластов, произошли изменения их состава и структуры. Таким образом, остро встает вопрос изучения процессов образования органических отложений в системе «пласт - скважина» в связи с изменениями в функционировании систем нефтедобычи.

Весомый вклад в изучение проблемы борьбы с органическими отложениями при добыче нефти внесли такие отечественные и зарубежные ученые, как Р.А. Абдуллин, А.А. Абрамзон, Л.К. Алтунина, Г.А. Бабалян, Л.Ф. Волков, П.П. Галонский, Ф.С. Гарифуллин, С.Н. Головкин, А.И. Гужов, И.А. Гуськова, В.Н. Глущенко, В.В. Девликамов, М.Ю. Доломатов, Н.Г. Ибрагимов, Я.М. Каган, А.И. Комиссаров, С.Ф. Люшин, Б.А. Мазепа, Р.А. Максудов, Т.М. Мамедов,

А.Х. Мирзаджанзаде, И.Т. Мищенко, В.Ф. Нежевенко, Н.Н. Непримеров, Г.Н. Позднышев, В.А. Рагулин, В.А. Рассказов, Ю.В. Ревизский, М.К. Рогачев, З.А. Ростэ, В.А. Сахаров, Ф.Л. Саяхов, Б.М. Сучков, А.Г. Телин, В.П. Тронов, З.А. Хабибуллин, Н.И. Хисамутдинов, Д.М.Шейх-Али, G. Mansoori, K.J. Leontaritis, O.C. Mullins, W. Frenier и др.

На сегодняшний день известно огромное количество разработок, которые связаны с методами борьбы с асфальтосмолопарафиновыми отложениями (АСПО) на стенках промыслового и внутрискважинного оборудования, но остается малоизученным процесс образования органических отложений в поровом пространстве продуктивных пластов. Особенно интересными и важными являются фазовые переходы в нефтяных дисперсных системах при пластовых термобарических условиях.

Несмотря на то, что число исследований, которые посвящены разработке технологий удаления органических отложений в нефтепромысловом оборудовании, достаточно велико, число исследований по предупреждению образования органических отложений и изучению механизмов образования АСПО в поровом пространстве пласта-коллектора и особенности фазовых переходов в нефтяной дисперсной системе все еще незначительно.

В связи с этим встает вопрос об актуальности проведения исследования, посвященного разработке метода предупреждения образования органических отложений в системе «пласт – скважина» на поздней стадии разработки месторождения и его предотвращении.

Целью работы является повышение степени извлечения остаточной нефти из терригенных коллекторов на поздней стадии разработки месторождений высокопарафинистых нефтей, в условиях, осложненных образованием органических отложений в системе «пласт-скважина».

Идея работы

Поставленная цель достигается путем физико-химического воздействия на систему «пласт–скважина» с использованием при заводнении терригенных коллекторов разработанного состава ПАВ.

Задачи исследования

1. Провести анализ текущего состояния разработки, геолого-физических характеристик пластов коллекторов и основных видов осложнений в условиях нефтяных месторождений на поздней стадии разработки.

2. Провести анализ особенностей формирования органических отложений и причин их выпадения в поровом пространстве удаленной части и призабойной зоне пласта, а также реагентов и технологий их предотвращения и удаления.

3. Изучить процесс образования органических отложений в системе «пласт-скважина» на месторождениях высокопарафинистых нефтей при изменении термобарических условий.

4. Разработать водный раствор композиции ПАВ для закачки в продуктивный пласт с целью предотвращения образования органических отложений.

5. Разработать технологию физико-химического воздействия на терригенный коллектор с использованием разработанного водного раствора ПАВ, предотвращающую образование органических отложений в поровом пространстве.

Методы решения поставленных задач

Работа выполнена с применением теоретических и практических (экспериментальных) исследований. Экспериментальные данные получены в соответствии со стандартными методиками. При обработке экспериментальных данных были применены методы математической статистики и математическое моделирование.

Научная новизна

1. Реологическими и фильтрационными исследованиями установлено, что для модели парафинистой нефти объекта исследований образование твердых частиц парафина в поровом пространстве терригенных пород-коллекторов происходит при температуре на несколько градусов (до 4 °С) выше, чем в открытой измерительной системе.

2. Установлена способность разработанной композиции ПАВ: неионогенного (оксиэтилированного алкилфенола) и катионактивного (диметилбензилкокаминхлорида) – диффундировать из водного раствора в нефть, оказывая депрессорно-диспергирующее действие на структурообразующие компоненты пластовой нефти (асфальтены и парафины), вследствие чего у нефти снижаются температуры застывания и насыщения парафином и улучшаются реологические и фильтрационные свойства.

Теоретическая и практическая значимость

1. Обосновано применение водных растворов ПАВ для предупреждения образования органических отложений в породах-коллекторах.

2. Обоснована и рекомендуется к внедрению технология заводнения терригенных коллекторов водным раствором разработанной композиции ПАВ.

3. Результаты исследования рекомендованы к промышленному внедрению на основании акта внедрения результатов кандидатской диссертации ООО «Газпром подземремонт Уренгой» от 11.04.2022.

4. Результаты исследования в соответствии с актом от 06.04.2022 включены в состав учебно-методического комплекса для обучения студентов по направлениям подготовки 21.03.01 «Нефтегазовое дело» и 21.05.06 «Нефтегазовые техника и технологии» Горного университета.

Методология и методы исследований

Исследования носят экспериментально-теоретический характер и включают лабораторные фильтрационные исследования по определению температуры насыщения парафином приготовленной парафиносодержащей модели на высокоточном современном оборудовании с моделированием пластовых условий; обработка экспериментальных данных проводилась при помощи передовых компьютерных технологий и математической статистики.

Положения, выносимые на защиту

1. Учет установленного, для пластовой нефти исследуемого объекта, эффекта более раннего фазового перехода парафина в поровом пространстве, по сравнению со свободным объемом, позволит повысить эффективность эксплуатации нефтяных месторождений с аналогичными геолого-физическими и технологическими условиями разработки, осложненными образованием АСПО в системе «пласт-скважина».

2. Использование депрессорно-диспергирующей способности разработанной композиции ПАВ: неионогенного (оксиэтилированного алкилфенола) и катионного (диметилбензилкокаминхлорида) – по отношению к основным структурообразующим компонентам пластовой нефти (асфальтенам и парафинам), а также способности ПАВ диффундировать из водного раствора в нефть, позволило разработать технологию предотвращения образования органических отложений в системе «пласт-скважина» на поздней стадии разработки нефтяного месторождения, основанную на физико-химическом воздействии на пластовую систему путем площадной закачки водного раствора композиции ПАВ через нагнетательные скважины системы ППД.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность результатов определяется современным уровнем аналитических и достаточным объемом экспериментальных лабораторных исследований с использованием высокоточного современного оборудования, воспроизводимостью полученных экспериментальных данных, а также точностью методов математического анализа и моделирования.

Основные положения работы и результаты исследований докладывались на: 59-й Международной научной конференции молодых ученых (Польша, Краков, декабрь 2018), XVIII Всероссийская конференция-конкурс студентов и аспирантов (Санкт-Петербург, Горный университет, 2020), XII Всероссийская конференция молодых ученых, специалистов и студентов «Новые технологии в газовой промышленности» (газ, нефть, энергетика) (Москва, РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 2020), Международная научно-практическая

конференция «Инновации и перспективы развития горного машиностроения и электромеханики: IPDME – 2021 (Санкт-Петербург, Горный университет, 2021), Секция процессов управления дома ученых им. Горького РАН в 2022г.

Публикации

Результаты диссертационной работы в достаточной степени освещены в 5 печатных работах, в том числе в 2 статье – в издании из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук, в 3 статьях – в изданиях, входящих в международную базу данных и систему цитирования Scopus; получены 2 свидетельства на программы для ЭВМ.

Структура диссертации

Диссертационная работа состоит из оглавления, введения, четырех глав с выводами по каждой из них, заключения, библиографического списка, включающего 90 наименований. Материал диссертации содержит 118 страниц машинописного текста, 53 рисунка, 8 таблиц и 2 приложения.

ГЛАВА 1 АНАЛИЗ МЕТОДОВ И ТЕХНОЛОГИЙ БОРЬБЫ С ОБРАЗОВАНИЕМ ОРГАНИЧЕСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ В СИСТЕМЕ «ПЛАСТ - СКВАЖИНА» НА ПОЗДНЕЙ СТАДИИ РАЗРАБОТКИ НЕФТЯНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

1.1 Анализ состояния нефтедобывающей промышленности в России на сегодняшний день

Нефтедобывающая промышленность является одной из важнейших в российской экономике. Нефтяная промышленность оказывает значительное влияние на развитие таких отраслей, как транспортная, органическая, торговая, фармацевтическая, нефтехимическая, т.к. без топлива и продуктов для органического синтеза развитие данных отраслей представить просто невозможно.

По данным независимого агентства в составе федеральной статистической системы США - EIA (U.S. Energy Information Administration, Управление энергетической информации Министерства энергетики США) в 2021 году Российская Федерация находится на третьем месте по добыче нефти с показателем 10800000 баррелей/сутки. Первое место занимает – США с показателем 15 043 000 баррелей в день, а второе Саудовская Аравия 12 000 000 баррелей/сутки.

К началу 90-х годов добыча углеводородов в России достигала максимальных значений, что составляло примерно 20 % от мировой добычи нефти, около 516 млн т. [68]. В период распада Советского Союза добыча нефти резко сократилась за счет кризиса, при этом начиная с нулевых, темп роста цен на углеводороды стал расти (примерно на 7 %). С 2005 года темпы роста цены на нефть снизились, но остались примерно на уровне 1,5 – 2,0 %. Однако стоит упомянуть, что в 2008 году, добыча упала на 0,7 %, а далее восстановилась до прежних темпов добычи. Добыча углеводородов в 2012 году достигла более 512 млн тонн в год, что сопоставимо с уровнем, достигнутым в 90-ых годах. Рекордным годом для Российской Федерации стал 2019 год, так как добыча составила 560,2 млн тонн [47, 68]. Министр энергетики страны Николай

Шульгинов сообщил тот факт, что по итогам 2020 года Россия сократила добычу нефти на 8,6%, до 512,8 млн. тонн. Экспорт российской нефти упал на 12%. И несмотря на то, что Россия осталась одной из стран, входящих в страны-лидеры по добыче углеводородов, официальные прогнозы, не являются оптимистичными, поскольку к 30-ым годам ожидается спад добычи до 500 млн тонн в год. На рисунке 1.1.1 показана динамика добычи нефти в период с 90-ых годов до 2020 включительно.

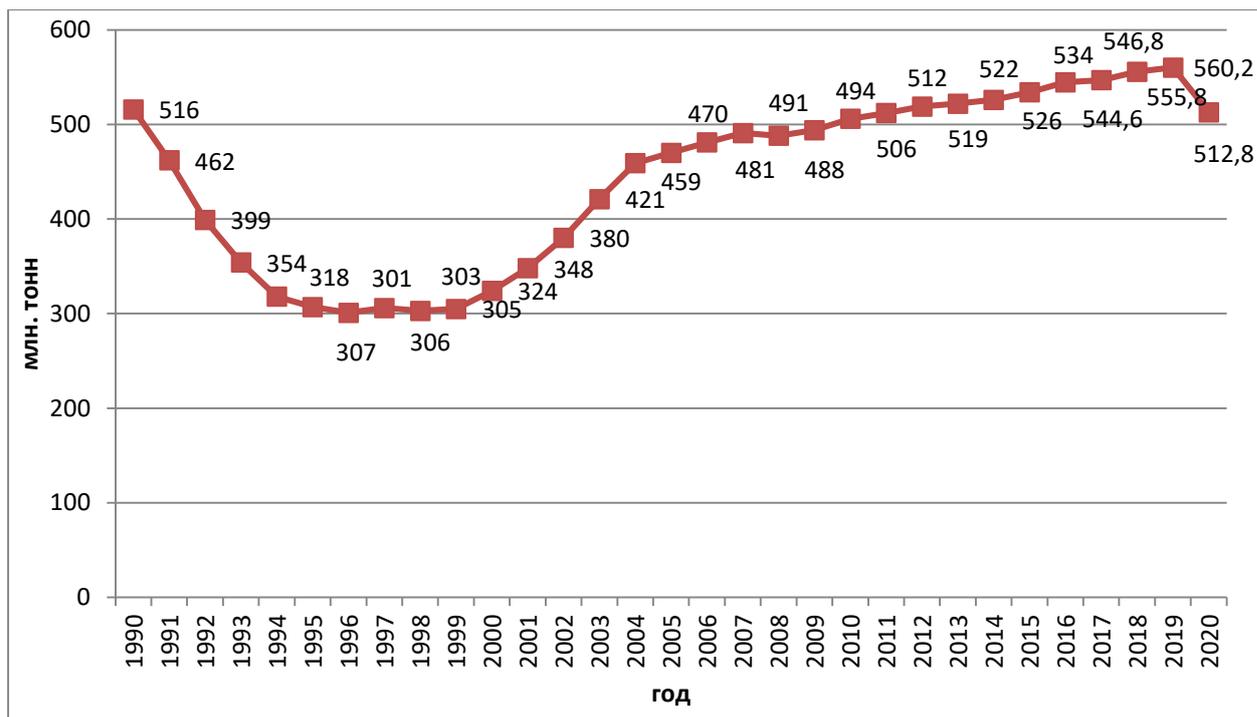
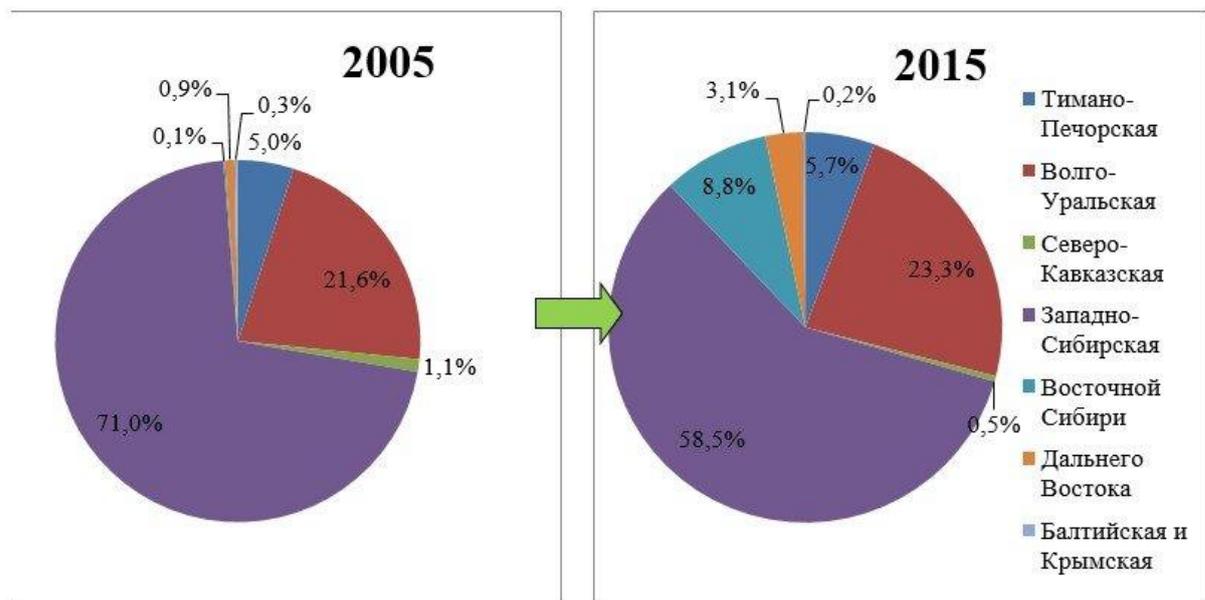


Рисунок 1.1.1 – Динамика добычи нефти на территории РФ в 1990 – 2020 гг.

Основной особенностью добычи, а также переработки углеводородов в РФ является их неравномерность географического расположения. За последние 50-70 лет произошли большие перемены по перераспределению запасов. Изначально основными районами добычи были месторождения Северного Кавказа, далее с постепенным развитием геологоразведки на территории Российской Федерации они перешли к Поволжью и к настоящему времени основной нефтегазоносной провинцией является Западная Сибирь.

Хотя роль Западной Сибири так же велика, появились новые месторождения, которые существенно повышают уровень добычи нефти в РФ. Таким образом можно выделить Тимано-Печорскую нефтегазоносную провинцию, районы Восточной Сибири и Дальнего Востока (Якутия,

Красноярский край, Иркутская область и остров Сахалин соответственно). Стоит отметить, что в настоящее время идет развитие разработки месторождений шельфовой зоны, которая так же приносит высокие показатели добычи. В целом направление начинает смещаться с Западной Сибири ближе к Восточной части, это связано с тем, что в этих регионах уменьшили налоговые выплаты для недропользователей и увеличили финансирование в данных регионах. На рисунке 1.1.2 дана динамика изменений территориального распределения регионов по добыче углеводородов 2005 – 2015 года соответственно.



источник: ЦДУ ТЭК

Рисунок 1.1.2 – Графики территориального распределения регионов по добыче нефти в 2005 и 2015 годах.

Из графиков видно, что основным районом добычи нефти является Западная Сибирь, при этом с каждым годом идет увеличение добычи в других регионах. Так объемы добычи углеводородов за 10 лет на Восточной Сибири увеличились на 8,5 %, регионы Дальнего Востока на 2,2 %. Уменьшение произошло только в провинции Западной Сибири, в связи со старением фонда скважин (более 80 % месторождений находится на заключительной стадии разработки). В связи с этой проблемой появляется необходимость вовлечения в разработку трудноизвлекаемых запасов, которые составляют 65-70 % от разведанных запасов в РФ. К трудноизвлекаемым относят коллектора с низкой проницаемостью (до 0,03 мкм²), которые в основном находятся в регионах

Тимано-Печорской, Волго-Уральской и Западно-Сибирской нефтегазоносных провинциях [3,84].

При переходе на завершающий этап разработки месторождения происходит снижение температуры и давления в пластах, а это в свою очередь ведет к выпадению отложений солей и органических веществ (АСПО). Остро встает вопрос о необходимости борьбы с образованием органических отложений в системе «пласт-скважина» на поздней стадии разработки нефтяного месторождения. Одним из решений данной проблемы является использование поверхностно-активных веществ (ПАВ) в системе поддержания пластового давления (ППД) для увеличения нефтеотдачи остаточных запасов. Если не принимать меры по предотвращению образования АСПО, это приведет к блокированию остаточных запасов нефти в порах продуктивного пласта и снижению коэффициента нефтеизвлечения [15, 69].

Рассмотрим данную проблему на примере одного из месторождений Волго-Уральской нефтегазоносной провинции.

1.2. Геология Волго-Уральской нефтегазоносной провинции

Рассматриваемый регион занимает второе место по обеспечению нефтью и газом в стране. Является одним из старейших регионов в нефтегазовой отрасли и обеспечивает примерно 23% добычи углеводородов в Российской Федерации. Регион занимает южную часть Русской платформы и на нем располагается 25% разрабатываемых месторождений. Волго-Уральская провинция имеет большие запасы традиционных и нетрадиционных углеводородов, а также запасы свободного газа.

В регионе разрабатываются около 1800 месторождений и выделяются 16 нефтегазовых районов. На самых больших и ранних месторождениях, обводненность достигает 98%, средняя выработанность месторождений не превышает 70%, так же в регионе имеются 90 крупных и уникальных месторождений нефти и газа.

В виду неравномерной изученности слагаемой территории, в частности осадочных чехлов, геологи прогнозируют большое количество месторождений,

преимущественно небольших, с не трудноизвлекаемыми запасами сырья. В частности, исследования проводятся на малоизученных территориях, чаще всего это северные районы. Хорошо изучены пермские отложения, хуже – рифейско-вендские и девонские.

Рассматриваемая территория имеет сложное, но уникальное геологическое строение, похожих по такому строению нет нигде в мире. Находится на стыке двух структур - Прикаспийской синеклизы и Воронежской антеклизы. На рисунке 1.2.1 показаны основные нефтегазовые бассейны, находящиеся на территории Российской Федерации.



Рисунок 1.2.1 – Нефтегазоносные провинции Российской Федерации

1.2.1 Физико-географическое положение

Площадь, которую занимает нефтегазоносная провинция составляет чуть выше 730 000 км². В основном преобладает равнинный ландшафт, местами имеются холмы не более 500 метров над уровнем моря, так как большая часть находится в восточной части Европейской платформы.

Территориально Волго-Уральская провинция объединяет республики Башкортостан и Татарстан, Пермский край, Марий Эл, Удмуртию, Мордовию,

Чувашию, а также Кировскую, Нижегородскую, Ульяновскую, Пензенскую, Самарскую, Рязанскую, Саратовскую, Оренбургскую и Свердловскую области [8].

1.2.2 Основные черты геологического строения

Рассматриваемый регион располагается на в области огромного нефтегазового бассейна Восточно-Европейской платформы. Если посмотреть на рисунок 1.2.2, то можно определить примерные границы Волго-Уральской провинции. Со стороны востока располагается предуральский прогиб и сам Урал. С востока можно наблюдать ограничения двумя сводами: Сысольского (севернее) и Токмовского (южнее). На юге провинция ограничивается Жигулевско-Оренбургским сводом и не переступает границы Прикаспийской синеклизы. В северной части ограничивается с Тиманским кряжем.

Фундамент платформы является кристаллическим блокового типа, направление его в сторону юга и вглубь. В основном сложен раннепротерозойскими магматическими и метаморфическими горными породами, перекрытыми рифейскими отложениями. Глубина залегания данной платформы составляет до 2,2 км в области Татарского свода, в других местах максимальное залегание составляет более 13 км. На рисунке 1.2.3 показан разрез Волго-Уральского региона в области Коми-Пермяцкого выступа и Соль-Илецкого свода.

ВОЛГО-УРАЛЬСКАЯ НЕФТЕГАЗОНОСНАЯ ПРОВИНЦИЯ

Цифрами обозначены
месторождения:

- 1 Ромашкинское
- 2 Новоелховское
- 3 Туймазинское
- 4 Ярино-Каменноложское
- 5 Бавлинское
- 6 Мухановское
- 7 Покровское
- 8 Кулешовское
- 9 Соколовогорское
- 10 Бобровское
- 11 Осинское
- 12 Чутырско-Киенгопское
- 13 Верхнечусовское
- 14 Оренбургское
- 15 Коробковское
- 16 Степновское
- 17 Мишкинское
- 18 Павловское
- 19 Арланское
- 20 Шкаповское
- 21 Ишимбаевское
- 22 Бугурусланское
- 23 Жигулёвское
- 24 Жирновско-Бахметьевское

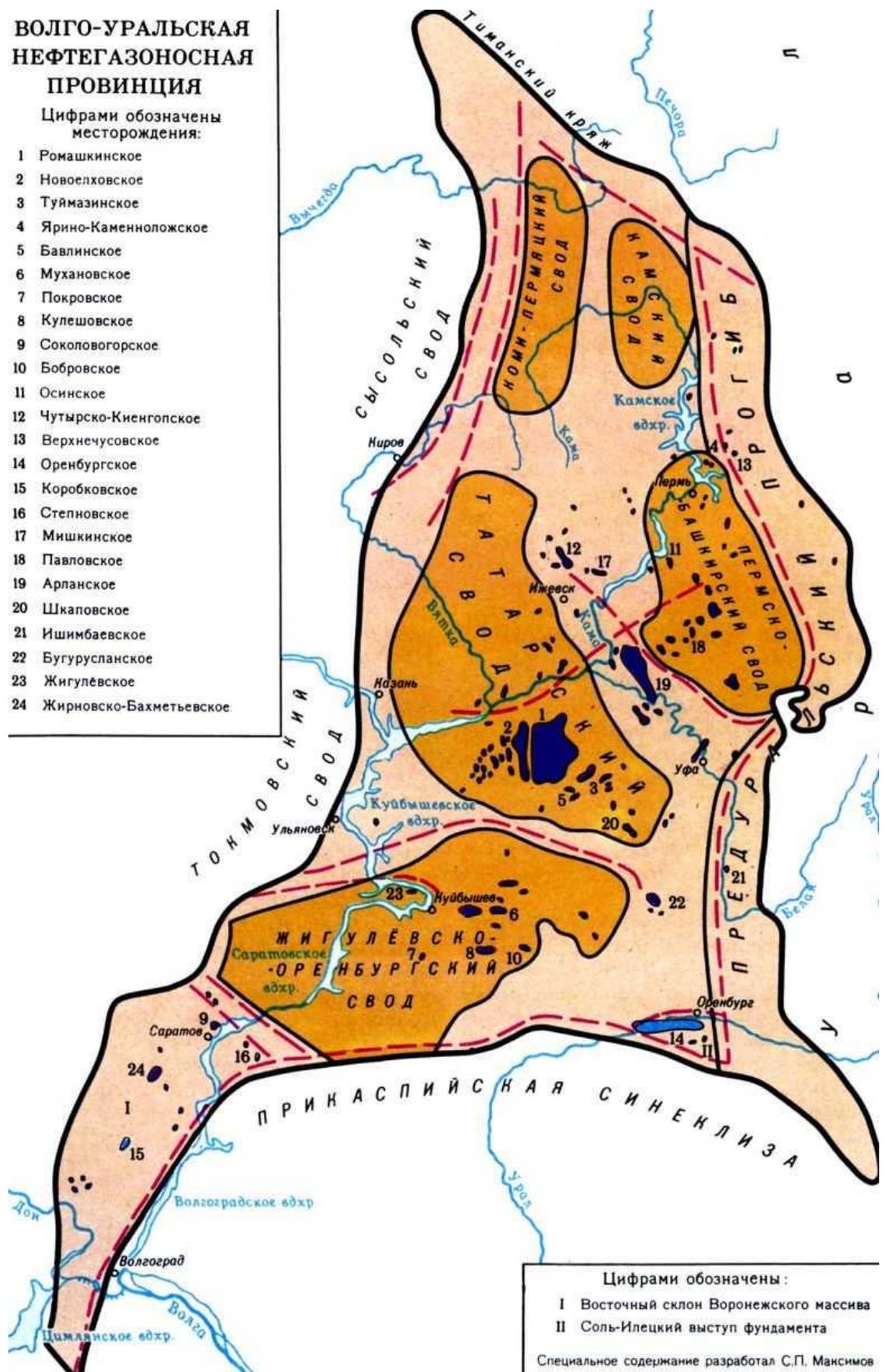


Рисунок 1.2.2 – Волго-Уральский нефтегазоносный регион (карта разработана Максимовым С.П.)

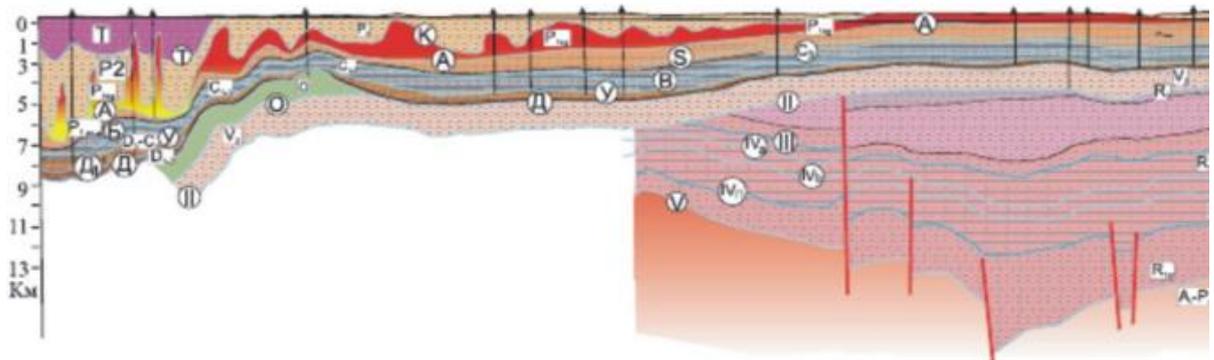


Рисунок 1.2.3 – Сейсмогеологический разрез (разработан В.Н. Пучковым)

Особое место в осадочной составляющей является то, что сам чехол образован различными впадинами и прогибами, в том числе внутриформационными. Прогибы в основном образованы терригенными породами, а самая большая система прогибов (Камско-Кинельская) находится в пределах девона и карбона. Хорошо развиты рифогенные структуры и породы, слагающие их в области девона и нижней перми.

Площадь Татарского свода составляет порядка 120000 км². Сам свод является огромной структурой, при этом положительной. Ограничен с юга Серноводско-Абдулинским прогибом, западнее Мелекесской впадиной. С северной стороны ограничен Казанско-Кажимским прогибом, восточнее граничит с Верхнекамской впадиной [8].

Фундамент Татарского свода колеблется от 1380 до 1950 от высоты по уровню моря, пиками свода соответственно являются Кукморская и Белебеевско-Шкаповская вершины, помимо максимальной и минимальной есть промежуточные пиковые точки, такие как Альметьевская и Немская вершин. Между ними располагаются прогибы и флексуры.

Белебеевско-Шкаповская, Кукморская и Альметьевская вершины имеют высокую частоту появления в них приразломных валов, к этой системе также относят Нижнекамскую. Глубина погружения имеет направление в северную часть на глубину не более 600 метров.

Южно-Татарский свод равномерно распределяется по всей области осадочного структурного яруса. На рисунке 1.2.4 показан фрагмент расположения Волго-Уральской антеклизы с элементами I и II порядка (Мелекесская и

Булукская впадины, Южно-Татарский и Жигулевско-Пугачевский своды и Сокская седловина). Постоянное увеличение мощностей каменноугольных и пермских отложений в южном направлении приводит к осложнениям (валы и зоны поднятий) с постоянным увеличением регионального наклона до 18 метров на каждый километр.

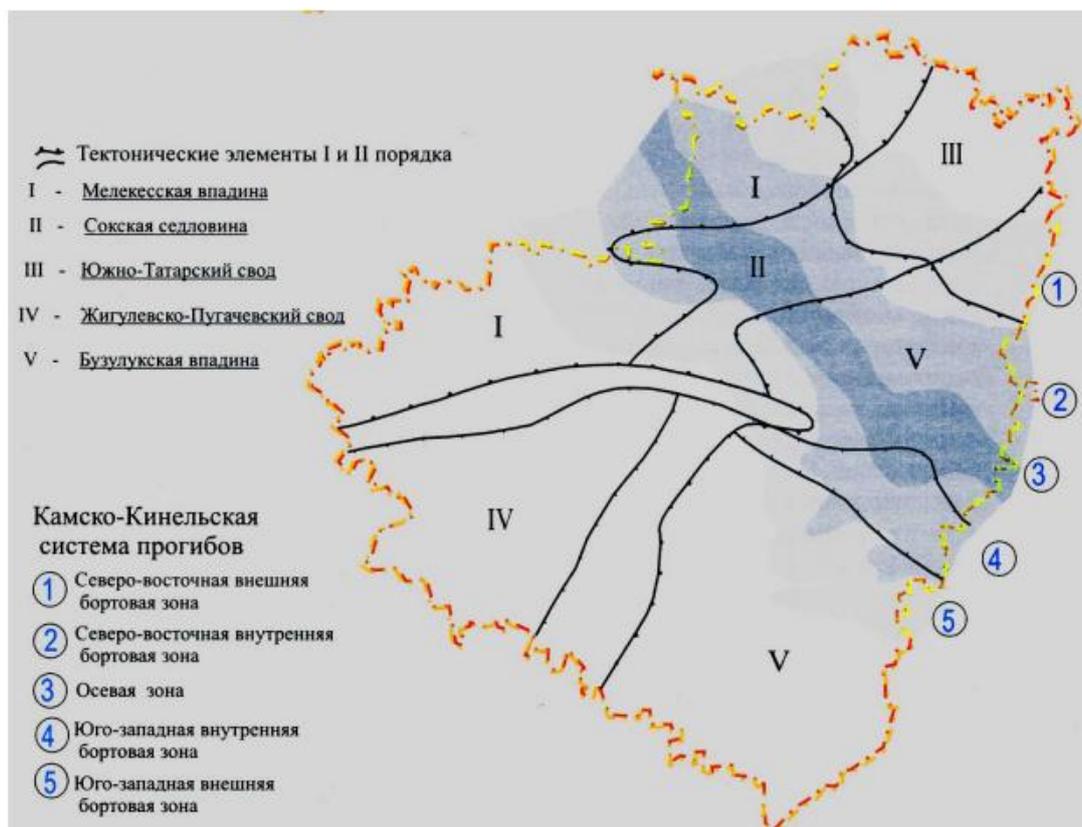


Рисунок 1.2.4 – Карта тектоники Волго-Уральской антеклизы (2006 г. Емельянов, Хасанов и Карев)

На южной границе рассматриваемого свода особое место имеет Большекинельский вал, имеющий длину свыше 210 км, шириной от 6-10 км.

Отличительной чертой этого вала будет его приобщение к флексерному выступу при этом основание фундамента имеет асимметрическое строение. Для самой флексуры соответствует глубинный разлом, который прослеживается по всем ярусам палеозоя. В виду его строения, можно выделить южные и северные крылья. Углы наклона северного крыла максимум составляют 1° , более крутым считается южное, его углы достигают 5° , которые плавно переходят во флексуру. Осложненными местами считаются северное крыло и свод соответственно, в виду локальных поднятий, которыми обладают некоторые участки Волго-Уральской

нефтегазоносной провинции.

Стоит отметить про Башкирский и Пермский своды, их объединяет то, что они оба являются огромными положительными структурами.

Площадь Пермского свода составляет примерно 18000 км², отделяется от Предуральского краевого прогиба лишь уступом. Основные осложнения происходят на участках центральной и юго-восточной части Пермского свода, а именно осложнены Палазненским выступом, Краснокамско-Полазненским и Осинско-Елпачихинским валами.

Площадь Башкирского свода составляет 22000 км² вершина смещена к юго-восточной части свода. Границей с южной стороны являются огромные складчатые нарушения, а с северной части свод ограничен Куединским и Дубовогорским поднятиями.

На южной границе Волго-Уральской нефтегазоносной провинции располагается Соль-Илецкий свод, который на северо-западе ограничен Бузулукской впадиной и Восточно-Оренбургским сводовым поднятием, на юго-западе свод граничит с Прикаспийской синеклизой и Предуральским краевым прогибом.

Глубина фундамента Соль-Илецкого свода достигает более 12 км и имеет юго-восточное направление погружения. Сам кристаллический фундамент не был вскрыт в виду большой глубины залегания. Ядро свода сложено горными породами ордовикского периода, которые располагаются на глубине 3 км и более.

Рассматриваемый свод подразделяют на две составляющие – Нагумановско-Вершиновский (с южной стороны) и Оренбургский (северное направление).

На севере Оренбургского блока имеется осложнение в виде Оренбургского вала, имеющего трехкупольное строение, если судить по карбонатным породам, наиболее высокое положение имеется у центрального купола. На территории вала имеется одиночное нефтегазоконденсатное месторождение. На краях Оренбургского блока стратиграфический объем терригенного дофаменского комплекса отложений повышается из-за того, что выше поверхности размыва находятся среднедевонско-франские и нижнедевонские отложения.

Наиболее большой, но уже отрицательной структурой Волго-Уральской провинции является Бузулукская впадина, которая граничит с Южно-Татарским и Жигулевско-Пугачевским сводами. В южном направлении Бузулукская впадина погружается в Прикаспийскую синеклизу, начиная свое погружение от Сокской седловины. Все границы рассматриваемой впадины с окружающими сводами работает по правилам тектонических деформаций.

Породы фундамента Бузулукской впадины имеют направление погружения, в виду невысоких глубин, с помощью разведочного бурения скважин, были получены данные о фундаменте. По данным двух скважин, породы протерозойско-архейского периода берут свое начало на глубинах 5472 и 5699 м, это скважины Северо-Елтышевского и Сладковско-Заречного месторождений соответственно [8].

Особенностью региона Бузулукской впадины является сложность построения кристаллического фундамента, с помощью разнообразных тектонических деформаций обладающих субширотным ориентированием.

По этим деформациям, фундамент впадины образует ступени. В осадочных породах, это сказывается зонами дислокаций, которые разделяют друг друга флексуры.

Интересной особенностью для осадочного чехла является разделение его на несколько уровней. В верхней части осадочный чехол описывается как тектоно-седиментационный, нижнюю часть можно характеризовать дизъюнктивной тектоникой. Нарушения тектонического характера в нижней области осадочного чехла выделяют флексуры, находящиеся в области нижнедевонско-нижнефранского комплекса.

Понижение рассматриваемой впадины имеет южное направление, осложнения имеются в фундаменте восточного простирания. Локальные (местные) структуры образуются около южных границ Бузулукской впадины. В центральной области впадины, осложнение происходит за счет верхнедевонско-турнейских отложений Муханово-Ероховского прогиба, который является частью системы Камско-Кинельских прогибов. В нем располагаются

карбонатные и органогенные постройки разных возрастов, в связи с этим, в прогибе выделяют несколько месторождений нефти и газа.

Геологические объекты южной части региона разделены от центральной полосы дислокаций с помощью глубокопогруженной зоны Уральско-Рубежинского прогиба.

На южном регионе Бузулукской впадины располагается наиболее крупный приразломный блок (Камелик-Чаганская зона дислокаций). Карповский, Кошинский и Чинаревский выступы имеют очень высокие амплитуды, их фундамент может достигать до 5 км, их положительные структуры относят к нефтегазовым месторождения. Эти выступы располагаются на границе двух впадин – Прикаспийской и Бузулукской.

Жигулевско-Пугачевский свод является так же положительной тектонической структурой, его площадь примерно составляет 70000 км². Свод граничит с крупно-амплитудным нарушением в северной части региона, в основном выделяют следующее осложнение - Жигулевский вал.

Далее можно рассмотреть Верхнекамскую впадину. Площадь впадины составляет примерно 52000 км², ее окружают Башкирский, Камский, Пермский и Татарский своды. На юге впадина ограничена Бирской седловиной, на севере – Казанско-Кажимским прогибом.

В основном геологический разрез Верхнекамской впадины сложен среднедевонскими известняками, на востоке имеются органогенные постройки эйфельского яруса, образованные деформацией пластов.

Мелекесская впадина имеет примерную площадь 39000 км², она имеет такое расположение, что делит Южно-Татарский и Токмовские своды. В северной части региона впадина граничит с Казанской седловиной, на южной части граничит со Ставропольским прогибом.

Бузулукскую впадину и Ставропольский прогиб разделяется с помощью Сокской седловины.

Стоит отметить, что наиболее важным элементом Волго-Уральской нефтегазоносной провинции является Камско-Кинельская система прогибов,

которая имеет 12 прогибов, длина некоторых достигает 350 км, а глубина до 400 м.

При этом глубина залегания кристаллического фундамента в средней части провинции достигает 5 км (подтверждено бурением), а ближе к Предуральскому прогибу составляет 16-17 км (данные сеймики). В процессе проведения геологоразведочных работ были выявлены крупные сводовые поднятия и впадины и прогибы, которые разделяют их.

Именно к такого типа сводам относятся уникальные и крупные месторождения данной провинции такие как Оренбургское НГКМ и Ромашкинское НМ. По типу строения месторождения чаще всего пластовые, а их промышленные запасы чаще всего приурочены к каменноугольным, нижнепермским и девонским (верхним и средним) отложениям.

Большая часть запасов газа Волго-Уральской НГП (около 80%) находится в пластах-коллекторах, приуроченных отложениям пермского периода и нижнего карбона. Именно в этих интервалах залегания расположены пласты крупнейшего Оренбургского нефтегазоконденсатного месторождения.

Основные запасы нефти провинции (около 30%) приурочены терригенным отложениям нижнего карбона. К ним относятся такие крупнейшие месторождения как Бавлинское, Туймазинское и уникальное Ромашкинское.

1.2.3 Нефтегазоносные комплексы Волго-Уральской нефтегазоносной провинции. Девонский терригенный НГК.

Продуктивность всей территории Волго-Уральской нефтегазоносной провинции обусловлена широким диапазоном толщ отложений от девонских до пермских. Наибольшей продуктивностью при этом обладают пласты, приуроченные к отложениям от подошвы верхнего девона до кровли средней перми. По оценке специалистов [52, 53] 30% разведанных запасов нефти и 2% газа приурочено к девонским отложениям, каменноугольным 30% и 8% нефти и газа соответственно, а к отложениям пермского периода порядка 40% запасов нефти и 90% газа. Объектом нашего исследования является девонский НГК.

Девонские отложения обладают мощностью пластов от 30 до 350 м и сформированы напластованием песчаника, алевролита и аргиллита [19] с пропластками известняков. Высокой нефтегазоносностью обладает терригенно-карбонатный комплекс, сложенный в основном пашийскими, ардатовскими и воробьевскими отложениями продуктивных пластов. Также авторами [52, 53] выделяются ниже- и среднедевонские барьерные рифы, которые по возрасту относятся к девонско-среднекаменноугольному периоду. К сожалению, нефтегазоносность данных отложений мало изучена. Ярким примером нефтяного месторождения, нефтегазоносность которого обусловлена девонскими пластами, является уникальное Ромашкинское нефтяное месторождение.

1.2.4 Ромашкинское нефтяное месторождение

Одним из крупнейших нефтяных месторождений России, приуроченных к Волго-Уральской нефтегазоносной провинции, является Ромашкинское, расположенное в юго-восточной части республики Татарстан. Оно было открыто в 1948 г. [51] в 70 км севернее от г. Альметьевск. Схема расположения месторождения представлена на рисунке 1.2.5.

Шугуровское месторождение, приуроченное к среднему карбону, открытое в 40-х годах XX века в ходе разведочного бурения, дало много уникального материала. Полученные данные позволили определить ориентацию подъема докембрийского фундамента (северо-восточное направление), вскрытого при бурении, и направление дальнейших геологоразведочных работ.



Рисунок 1.2.5 – Ромашкинское нефтяное месторождение

В результате проведения дальнейшего бурения в 1948 году вблизи деревни Ромашкино вскрыли продуктивный пласт большой мощности, приуроченный к отложениям пашийского горизонта. При определении продуктивности пробуренной скважины получили фонтан дебитом более 120 т/сут. Благодаря высоким дебитам [43] юго-восточные районы Татарстана получили название «Второе Баку».

В промышленную эксплуатацию Ромашкинское нефтяное месторождение было введено в 1952 году. Позже нефтеносность была обнаружена и в других отложениях, что в последствии позволило установить, что это одно из крупнейших месторождений не только Татарстана и Советского союза, но и одно из крупнейших в мире.

Геологическое строение месторождения сложено отложениями карбона, девона и пермской систем. Если рассмотреть структуры, формирующие месторождение, то можно отметить, что месторождение приурочено к Сокско-Шешминскому валу [8] с локальными поднятиями (амплитуда 50 – 75 м.), которое оконтуривается отложениями девона.

Нефтегазоносность месторождения, в первую очередь, связана с терригенными девонскими отложениями [8], хотя промышленные запасы есть и в

залежах турнейского яруса (угленосные пласты), а также в известняках верхнего девона. Также в пластах нижнего карбона [43] отмечаются пропластки каменного угля.

На сегодняшний день в составе Ромашкинского нефтяного месторождения выделяют около 400 залежей [43]. Запасы нефти в большей части приурочены к терригенным коллекторам верхнего девона, в частности к кыновскому и пашийскому горизонтам, а также к тульско-бобриковскому горизонту карбонатных отложений и верейскому горизонту среднего карбона.

Продуктивные горизонты месторождения характеризуются [12] большим разнообразием по литологическому составу, насыщенности и коллекторским свойствам. В пластах, приуроченных к девонской толще Ромашкинского месторождения, выделяют следующие продуктивные горизонты: Д₀, Д₁, Д₃, Д₄ и Д₅. Около 80% запасов нефти месторождения аккумулированы в пласте Д₁.

Пласты Д₁ пашийского горизонта и Д₀ кыновского горизонта образуют многопластовую сводовую залежь – самую крупную из представленных осадочными породами Ромашкинского месторождения. Данные пласты обладают площадью нефтеносности около 4,5 тысяч км². При этом подошвенные воды располагаются на глубине 1500 м. Разрез залежи представлен на рисунке 1.2.6.

Нефтенасыщенность месторождения в центральной части приурочена к пластам верхнего девона (Д₁), а ближе к периферии их влияние уменьшается в связи с уменьшением мощности и количества пропластков. Залежи, представленные прочими пластами (Д₃, Д₄ и Д₅), имеют литолого-стратиграфический характер и расположены на крыльях Ромашкинского поднятия.

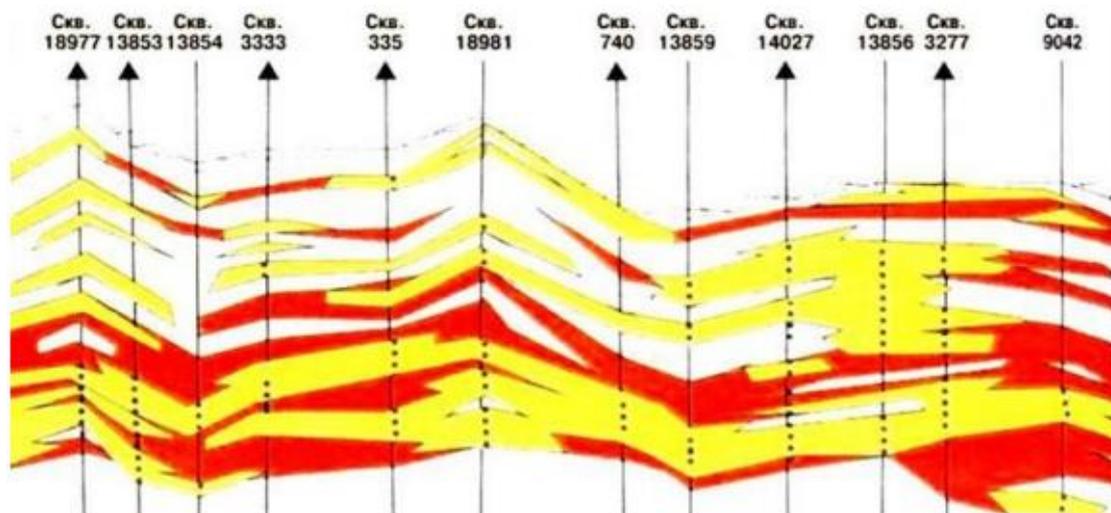


Рисунок 1.2.6 – Разрез Ромашкинского месторождения по пашийско-кыновским отложениям
(построен Р.Б. Хисамовым)

Продуктивный горизонт (пласт D_1) – многопластовый объект, характеризующийся большим количеством переслаиваний терригенных пород в разрезе (песчаников, аргиллитов и алевролитов) и прерывистым распространением по площади. Данная залежь по классификации относится к классу структурных.

Продуктивный пласт D_0 обладает продуктивной толщиной до 34 м и обладает следующими фильтрационно-емкостными свойствами [51]: проницаемость от 40 до 2000 мД, пористость от 15 до 26%. В среднем значение проницаемости составляет 500-600 мД, но на некоторых участках он полностью замещается глинами и алевролитами. Глубины залегания данного объекта от 1600 до 1700 метров. Начальное пластовое давление достигало 180 атм., а начальная продуктивность скважин достигала 400 т/сут.

В центральной части Ромашкинского месторождения существует полностью нефтенасыщенная зона, при этом по внешнему краю нефтеносности залежь подстилается водой. В результате образуется большая зона между внешним и внутренним контуром нефтеносности.

С целью оптимизации разработки залежей, месторождение было поделено на отдельные участки с помощью сеток скважин. Система расстановки скважин выбрана кольцевая с расстановкой нагнетательных скважин по контуру. В

результате оказалось, что каждая из образовавшихся площадей является самостоятельным крупным нефтяным месторождением (рисунок 1.2.7).

На сегодняшний день по всем площадям наблюдается кратное снижение пластовых давлений и температур, что в свою очередь привело к риску образования органических отложений в системе «пласт-скважина».

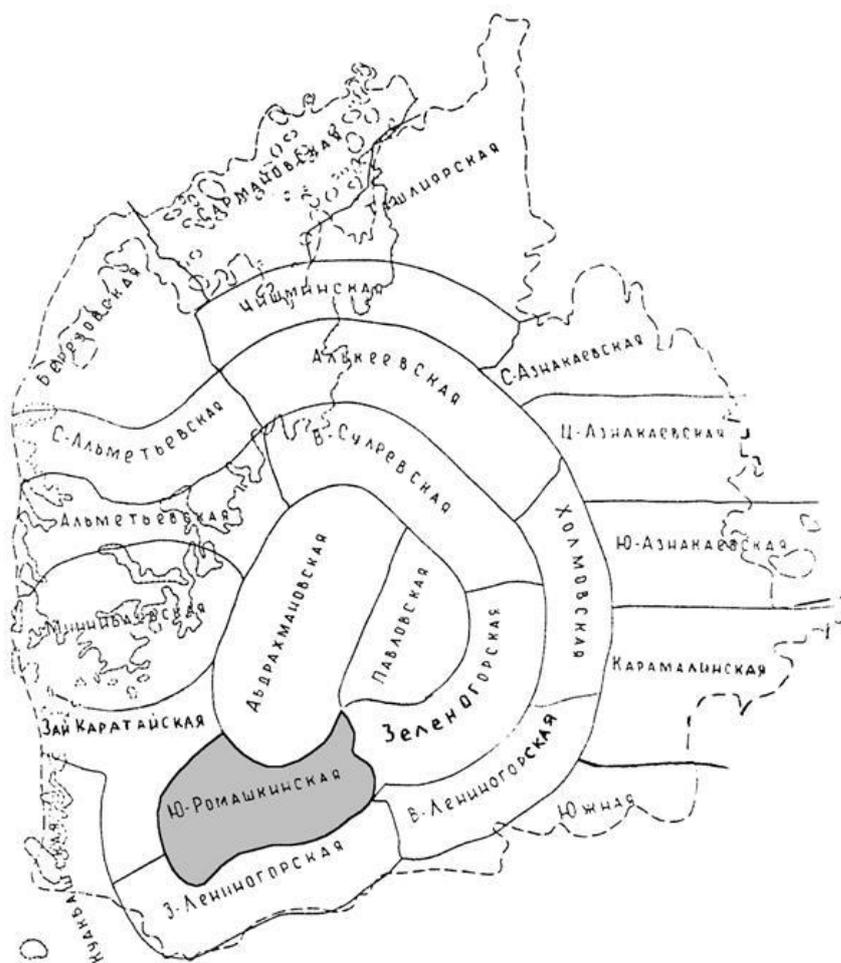


Рисунок 1.2.7 - Схема расположения залежей Ромашкинского месторождения

1.3 Факторы, влияющие на образование асфальтосмолопарафиновых отложений

Отложения асфальтенов, смол и парафинов, накапливающиеся на поверхностях насосно-компрессорных труб, а также на насосном оборудовании и в призабойной зоне пласта, приводят к сокращению межремонтного периода и снижению эффективности работы скважины.

Ряд факторов оказывают существенное влияние на образование АСПО, к

НИМ ОТНОСЯТСЯ:

- снижение забойного давления и нарушение вследствие этого гидродинамического равновесия;
- разгазирование газожидкостной смеси;
- снижение температуры по стволу скважины и в пласте;
- изменение скорости смеси;
- объем каждой фазы и их соотношение;
- состояние поверхности труб.

Физико-химические свойства АСПО зависят от: свойств и состава пластовых флюидов; технологических и геологических условий разработки конкретных месторождений. В большинстве случаев АСПО включают в себя 40-60% парафина, 10-56% асфальтенов, смол и прочих примесей [55].

Влияние давления на забое и в стволе скважины.

В случае, когда забойное давление меньше давления насыщения нефти газом, равновесное состояние системы нарушается, вследствие чего увеличивается объем газовой фазы, а жидкая фаза становится нестабильной. Это способствует выделению из нее парафинов. Равновесное состояние может нарушаться как в пласте, так и в скважине.

При насосном способе эксплуатации, давление на приеме насоса может быть меньше, чем давление насыщения нефти газом. В данном случае, парафины выпадают в приемной части насоса и на стенках эксплуатационной колонны. В колонне НКТ, выше насоса, можно выделить 2 зоны:

- первая зона, непосредственно над насосом, давление здесь больше давления насыщения, вероятность отложения в этой зоне минимальна;
- вторая зона снижения давления до давления насыщения и ниже, где начинается интенсивное выделение парафина.

При добыче высокообводненной продукции скважин мнения об образовании АСПО у исследователей не совпадают. На месторождениях, находящихся на поздней стадии эксплуатации, часто наблюдается выпадение АСПО в низкодебитных скважинах (дебит меньше 20 т/сут). Критическим

дебитом, когда АСПО в скважине незначительны, является дебит до 40 т/сут. С увеличением дебита скважин, с одной стороны, происходит интенсивный тепломассообмен потока поднимающейся жидкости с поверхностью труб. При этом жидкость охлаждается и парафинизация поверхности подземного оборудования скважин усиливается. Но дальнейшее увеличение дебита и скорости газожидкостной среды может привести к срыву отложений с поверхности труб [21].

При увеличении содержания воды и нефти в отложениях и повышающейся обводненности изменяется структура отложений – они становятся пластичнее и плотнее. Интервал парафиноотложения сдвигается вниз по стволу скважины (ближе к насосному оборудованию, даже в призабойную зону пласта). Данный факт говорит о необходимости изменения методов борьбы с отложениями. Асфальтены, смолы и парафины отлагаются также и в низкообводненных скважинах (содержание воды до 20%). Наиболее часто АСПО образуются в скважинах с обводненностью от 50 % до 90 %, причем они образуются не только в НКТ, но и в насосном оборудовании.

Влияние температуры в пласте и стволе скважины.

Снижение температуры вызывает изменение агрегатного состояния компонентов нефти, приводящее к образованию центров кристаллизации и росту кристаллов парафина. Характер распределения температуры по стволу скважины существенно влияет на парафинообразование и зависит:

- от интенсивности передачи тепла от движущейся по стволу скважины жидкости окружающим породам;
- от расширения газожидкостной смеси и ее охлаждения, вызванного работой газа по подъему жидкости.

Также хочется отметить, что образование АСПО в продуктивном пласте может происходить в результате заводнения нефтяной залежи путем закачки холодной воды. В многих работах на примере нефтяных месторождений Волго-Уральского региона, Западной Сибири и Западного Казахстана показано существенное снижение (по сравнению с начальной пластовой) температуры на

забое нагнетательных скважин (до и ниже температуры насыщения нефти парафином) при закачке в продуктивный пласт холодной воды. Например, на месторождении Узень в зимнее время года на глубине 1200 м была зафиксирована температура $34,3^{\circ}\text{C}$, что было ниже характерной для данного интервала на $30,8^{\circ}\text{C}$. Эти данные свидетельствуют о возможной кольматации фильтрационных каналов пласта коллектора за счет парафинизации [21].

Многие авторы отмечают продвижение фронта охлаждения вглубь нефтяного пласта при его заводнении. Радиус данной зоны вокруг нагнетательных скважин может достигать от нескольких десятков до 200...400 метров.

Влияние газовыделения.

Газовые пузырьки в потоке отлично переносят взвешенные частицы парафина, при этом обеспечивая их контакт с поверхностью труб, за счет чего происходит интенсивное отложение. В итоге при возрастании скорости отложения на стенках получается слой кристаллов парафина с прослойками пузырьков газа. Эти данные подтверждаются исследованиями многих авторов [73].

Влияние скорости движения газожидкостной смеси.

Также на скорость образования АСПО огромное влияние оказывает скорость течения потока. При его ламинарном движении отложения формируются достаточно медленно. При возрастании скорости интенсивность отложения парафина сначала возрастает, но после определенного барьера начинает уменьшаться, так как большая скорость потока позволяет сохранять частицы во взвешенном состоянии и обеспечивает вынос из скважины на устье.

Влияние шероховатости труб.

На образование отложений влияет и состояние поверхности труб. Шероховатости являются центрами вихреобразования, замедляют скорость потока у стенок труб, а также разрывают слой жидкости. Данные факты способствуют налипанию парафина на стенки скважины [73].

1.4 Методы борьбы с АСПО

На сегодняшний день все методы борьбы с АСПО принято разделять на две

основные группы: методы удаления уже образовавшихся отложений и методы предотвращения их образования [33,36,85]. Из-за большого разнообразия условий разработки месторождений нефти, различных технологических характеристик и геолого-физических условий, а также свойств флюидов необходимо использовать индивидуальный, комплексный подход к подбору технологий.

На рисунке 1.4.1 представлена классификация [33], в соответствии с которой выделяют следующие виды борьбы с АСПО: химические, физические, тепловые, механические, гладкие покрытия труб и комплексное воздействие (применение нескольких методов).

Наиболее распространенным методом удаления АСПО принято считать тепловой, с применением горячих теплоносителей [38,73,82], часто используют нефть и стабильный газовый конденсат.

К физическим методам относят воздействие силовых полей: ультразвукового, микроволнового, электромагнитного и вибрационного [41,82].

Под механическими принято понимать методы борьбы с отложением с использованием скребков различной конструкции [75,77]. Данные методы применяются на основании низкой прочности и хрупкости скважинных отложений, при этом выполняются две функции:

- удаление АСПО со стенок НКТ;
- центровка колонны штанг при эксплуатации скважин штанговыми насосами.

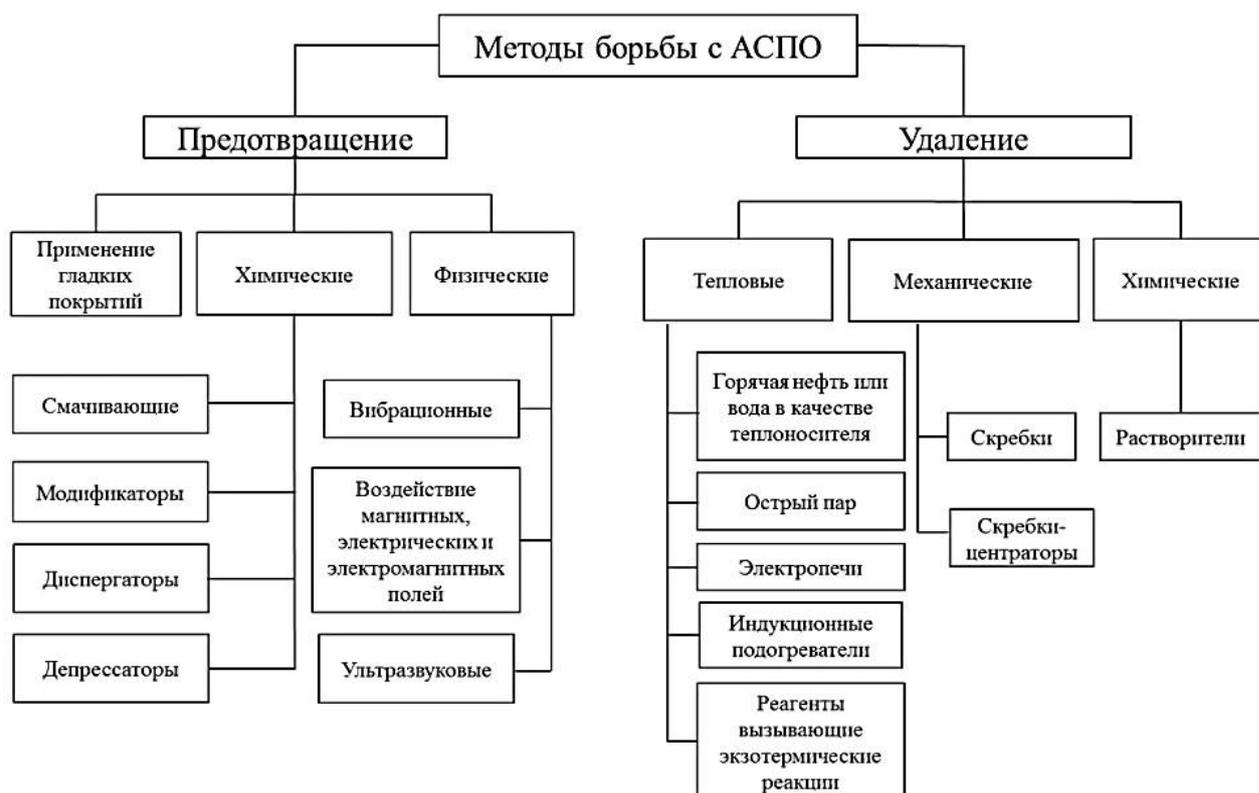


Рисунок 1.4.1 – Классификация методов борьбы с АСПО.

Применение гладких покрытий является одним из эффективных методов предотвращения образования АСПО. К данному методу относятся: стеклянные, тефлоновые и керамические покрытия стенок труб [55,56,76]. Этот метод позволяет полностью предотвратить образование отложений на стенках скважинного оборудования, но из-за хрупкости материалов покрытий есть трудности проведения спускоподъемных операций на скважинах, ремонта и очистки труб. Кроме того, данная технология отличается высокой стоимостью.

Химические методы предотвращения образования АСПО основаны на добавлении (дозировании) в добываемый флюид реагентов–модификаторов, веществ, изменяющих смачиваемость поверхности труб, а также депрессаторов и диспергаторов [16]. В основу действия данных реагентов положены адсорбционные процессы на границе твердая фаза-жидкость.

Химические методы удаления АСПО реализуются с помощью применения различных моющих составов, в основном на углеводородной основе [87,88]. Примером таких составов служат растворители на основе легких углеводородов нефти, ароматических углеводородов, а также газового конденсата и прочих.

Одним из наиболее эффективных методов удаления органических скважинных отложений по мнению многих авторов принято считать химический метод, с использованием углеводородных растворителей [22,30,31]. Подбор состава растворителя для определенных условий, как правило, производится эмпирическим путем.

1.5 Использование поверхностно-активных веществ (ПАВ) для заводнения нефтяных пластов

В данном разделе рассматривается использование поверхностно-активных веществ (ПАВ) в системе поддержания пластового давления для увеличения нефтеотдачи остаточных запасов.

Поверхностно-активными называются вещества, способные адсорбироваться из раствора (истинного или коллоидного) на поверхности раздела фаз жидкость – газ (пар), жидкость – жидкость, жидкость – твердое тело с соответствующим понижением свободной поверхностной энергии (поверхностного натяжения).

Использование ПАВ в системе ППД (добавление композиции ПАВ в закачиваемую воду) дает возможность уменьшить поверхностное натяжение на разделе нефтяной и водной фаз. При использовании этого свойства, глобулы нефти легко подвергаются деформированию, что способствует снижению работы, которая нужна для транспортировки их через поровые каналы, и приводит, в конечном итоге, к увеличению скорости продвижения фронта вытеснения [5,6].

Добавление ПАВ в водные системы позволяет снизить краевые углы смачивания, тем самым достигается лучшая смачиваемость породы водой. Снижение межфазного натяжения и краевых углов ослабляет энергию связи породы коллектора и нефти в 6-10 раз [56].

Многие ПАВ при добавлении в воду проявляют высокую моющую способность по отношению к покрывающей поверхности пород-коллекторов тонкой пленке нефти, способствуя ее разрыву.

За счет адсорбции на поверхности пленки раздела нефти и воды поверхностно-активные вещества вытесняют активные структурообразующие

компоненты нефти, которые создают прочный адсорбционный слой, и приводят к снижению капиллярных сил. Это способствует увеличению скорости и глубины впитывания воды в породу-коллектор, насыщенную нефтью. Диспергирование в нефти в воде под действием ПАВ происходит интенсивнее, причем получаемая дисперсия в определенной мере стабилизируется за счет присутствия ПАВ. Размеры глобул нефти в нефтяном пласте уменьшаются, а вероятность налипания на стенки породы, нефтепромыслового и внутрискважинного оборудования снижается. Это приводит к осязаемому увеличению относительных фазовых проницаемостей коллектора и снижению межремонтных периодов работы добывающих скважин [41].

Успешность использования ПАВ в системе ППД также связано с влиянием их на реологические свойства пластовой нефти.

Исследования авторов [28] показали, что высокосмолистые и высокопарафинистые нефти в пластовых условиях могут проявлять особые реологические (структурно-механические) свойства, характерные для неньютоновских жидкостей, что объясняется образованием в них пространственной структуры из высокомолекулярных компонентов – асфальтенов и парафинов. При попадании в пластовую нефть молекулы ПАВ могут адсорбироваться на ее структурообразующих компонентах, тем самым снижая силы их взаимодействия и прочность структуры, что в конечном итоге приводит к улучшению реологических и фильтрационных свойств нефти (снижению аномалий вязкости и подвижности, граничных напряжений сдвига и градиентов давления). В результате описанных процессов происходит увеличение охвата пластов заводнением, снижение необходимых для закачки воды объемов и давлений, увеличивается темп разработки залежи и как следствие повышается нефтеотдача пластов.

Основоположником современного учения о ПАВ признан американский физик и химик Ирвинг Ленгмюр. В основу своих работ Ирвинг Ленгмюр берет исследования Л.Г. Гурвича, в ряде работ которого были выдвинуты представления о химической природе адсорбционных сил, как вторичных

валентностей не насыщенных в поверхностных слоях жидкостей и твердых тел. Л.Г. Гурвич, ведя широкие научные исследования в области нефтяной промышленности, показал важную роль поверхностных явлений и особенно адсорбции ПАВ в нефтепромысловом деле и в процессах переработки нефти.

Родоначальником применения ПАВ в российской нефтяной промышленности считается академик П.А. Ребиндер. Именно он в 1928 году открыл эффект адсорбционного понижения прочности твердых тел («эффект Ребиндера»), ввел в науку понятие о поверхностной активности, как о строгой термодинамической характеристике ПАВ. Это стало толчком (теоретическим обоснованием) [45] для использования ПАВ во многих технологических процессах.

Изначально в работах, посвященных ПАВ, рассматривались физико-химические свойства поверхностно-активных веществ, их классификация и производился анализ того, как ПАВ могут применяться для увеличения нефтеотдачи пластов.

Следующим этапом становятся лабораторные исследования процесса вытеснения нефти растворами поверхностно-активных веществ: производится расчет коэффициента вытеснения, анализируются коэффициенты капиллярного впитывания, оценивается влияние ПАВ на фазовые проницаемости пород коллекторов по нефти и воде, а также на реологические свойства нефти [34, 35, 36, 39, 44].

Результаты исследований [51] по вытеснению нефти и модели нефти из пористых сред растворами неионогенных ПАВ типа ОП-10 показывают, что несмотря на различие методик, аппаратуры, разнообразие использованных пористых сред, вытесняющих жидкостей, растворы неионогенных ПАВ типа ОП-10 обладают лучшими нефтевытесняющими свойствами, чем вода. При этом установлено, что высокая их нефтевытесняющая способность сохраняется и при высоких температурах (80-100°C).

Лабораторные исследования [51] по изучению влияния раствора ОП-10 на количество капиллярно вытесненной нефти угленосной толщи нижнего карбона

проводили на естественных песчаниках в условиях давлений и температур близких к пластовым. Добавка в воду 0,05% ОП-10 увеличивает количество капиллярного вытеснения дегазированной нефти на 81%, а пластовой – 30,6% по сравнению с водой [7, 34]. Опыт по капиллярному впитыванию проводили на естественных образцах девонского песчаника, в которых моделировали связанную воду. Экспериментальные данные показали, что водный раствор ОП-10 (0,05%) увеличивает коэффициент вытеснения нефти в условиях девонских залежей на 45%, а для условий нижнего карбона на 42% по сравнению с подтоварной водой.

Исследования показали, что месторождения легких нефтей Азербайджана и Волго-Уральской нефтегазоносной провинции (Башкирии и Татарстана), содержащие большое количество структурообразующих компонентов обладают свойствами неньютоновских жидкостей [28, 48]. Опыт разработки такого типа месторождений, а также проводимые лабораторные испытания показали большое влияние неньютоновских свойств нефти на их конечную и текущую нефтеотдачу. На примере месторождений Азербайджана было показано, что коэффициент извлечения неньютоновских нефтей в 2 раза меньше, чем на месторождениях с обычными вязкими нефтями [48].

Повышение коэффициента нефтеотдачи месторождений аномальных нефтей возможно на основе улучшения их реологических свойств (снижения аномалий вязкости и предельного динамического напряжения сдвига). Это может быть осуществлено различными способами [28]. Наиболее легкий и эффективный – это введение в нефть поверхностно-активных веществ.

В Уфимском нефтяном институте исследовали влияние на реологические свойства нефтей различных поверхностно-активных веществ: ОП-4, ОП-10, неонола, сепарола и др. [60]. Исследования различных ПАВ показали, что наибольшему снижению аномалий вязкости нефти способствует применение ПАВ типа ОП-10 и ОП-4 и их смеси. Широко распространенный ПАВ ОП-10 приводит к снижению индекса аномалий вязкости, характеризующего отношение

эффективной вязкости нефти с неразрушенной структурой к вязкости нефти с разрушенной структурой, и индекса аномалии подвижности нефти в 2-3 раза.

Эксперименты по исследованию влияния ПАВ на относительные фазовые проницаемости пород-коллекторов для пластовых флюидов (нефть и пластовая вода) выявили, что во всех опытах значительно увеличивается фазовая проницаемость для нефти при вытеснении ее растворами ПАВ [6].

При выборе ПАВ для добавки в закачиваемую в пласт воду с целью повышения нефтеотдачи необходимо учитывать их влияние на структурно-механические свойства нефтей. При этом целесообразно иметь узкие фракции ПАВ, это дает возможность компаундировать их и получать наиболее пригодные ПАВ для вытеснения той или иной нефти.

Первые промысловые испытания по определению эффективности применения ПАВ для увеличения нефтеотдачи были проведены на Арланском месторождении Башкирии. При этом производилась закачка 0,05% водного раствора ОП-10 в участок залежи, ограниченной 4 добывающими скважинами и одной нагнетательной, расположенной в центре. При этом среднее расстояние от нагнетательной скважины до добывающих составляло 10 м.

Промысловые исследования [6, 58] показали, что применение ПАВ при очаговом заводнении для условий Арланского нефтяного месторождения способствуют более равномерному продвижению закачиваемой воды по пласту; увеличению безводной и текущей нефтеотдачи; снижению темпа обводнения и нарастающего водонефтяного фактора.

Данные полученные при проведенных опытно-промышленных испытаниях позволили приступить к промышленному внедрению данного метода на месторождения Советского союза [45, 48, 51, 58, 59].

Успешные результаты лабораторных и промысловых исследований подтверждают эффективность применения поверхностно-активных веществ в системе ППД для увеличения нефтеотдачи пласта.

1.6 Выводы к главе 1

1. Был осуществлен анализ состояния и направлений развития нефтедобывающей отрасли на территории Российской Федерации. В связи с тем, что большая часть месторождений в данный момент находится на поздних этапах разработки, а проблема образования органических отложений в системе «пласт - скважина» не исчерпана, актуальность диссертационных исследований, посвященных предотвращению образования АСПО, можно считать подтвержденной.

2. Изучена геология Волго-Уральской нефтегазоносной провинции, основные черты геологического строения пород коллекторов, приуроченных к девонской залежи Волго-Уральской провинции, изучена геология Ромашкинского месторождения.

2. Изучены и проанализированы факторы, влияющие на образование органических отложений. Установлено, что ряд факторов оказывает значительное влияние на образование АСПО, а это в свою очередь приводит к ухудшению регулирования разработки месторождения и дальнейшему снижению нефтеотдачи пласта.

3. Рассмотрены основные современные методы борьбы с образованием органических отложений. Установлено, что на данный момент все методы борьбы с АСПО принято делить на две группы: методы удаления уже образовавшихся отложений и методы предотвращения их образования. Выявлено, что более эффективными и одновременно технологичными на сегодняшний день являются химические методы, включающие в себя применение растворителей и ингибиторов АСПО. Однако все эти методы не закрывают весь спектр проблем, вызванных образованием органических отложений. Наиболее эффективным является контроль за разработкой и предотвращение образования органических отложений в системе «пласт-скважина» с применением физико-химического воздействия.

ГЛАВА 2 ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Постановка задач и обоснование методики экспериментальных исследований

Анализ материала с теоретическими и практическими данными показал, что сегодня в Российской Федерации большинство нефтяных месторождений находятся на завершающей стадии разработки. Следовательно, одной из наиболее остро стоящих перед нефтяной промышленностью проблем является образование органических отложений. Существует множество методов борьбы с образованием органических отложений, однако все они направлены на их устранение уже на этапе образования. В свою очередь прогнозирование является методом более эффективным, поскольку экономит материальные и временные затраты на устранение уже образовавшихся органических отложений.

Целью диссертационных исследований изучение условий формирования органических отложений в поровом объеме пласта коллектора. Данная цель достигается проведением комплекса реологических, фильтрационных и томографических исследований.

С целью предотвращения образования органических отложений в системе «пласт - скважина» на поздней стадии разработки нефтяного месторождения, были определены основные задачи экспериментальных исследований:

1. Определение фильтрационно-емкостных свойств породы коллектора продуктивного пласта, на образцах естественного кернового материала.
2. Определение условий насыщения модели нефти парафином в свободном объеме при помощи реологических исследований;
3. Определение температуры насыщения модели парафином в поровом пространстве пласта посредством косвенного (“фильтрационного”) метода оценки, который представляет собой анализ зависимости фильтрационных характеристик насыщенной горной породы от температуры.
4. Определение влияния объема пор горной породы на интенсивность образования органических отложений с помощью томографии.

5. Разработка технологии предотвращения образования органических отложений с применением физико-химических методов воздействия на систему «пласт - скважина» на поздней стадии разработки нефтяного месторождения.

Экспериментальная часть исследований была проведена на базе лаборатории «Повышения нефтегазоотдачи пластов» Научного центра «Арктика» Санкт-Петербургского горного университета на высокоточном современном оборудовании ведущих зарубежных и отечественных производителей [90]. Все эксперименты были выполнены в соответствии с методиками измерений, отраженными в государственном стандарте ГОСТ 8.563-96 «ГСИ. Методики выполнения измерений».

Эксперимент по определению температуры насыщения парафиносодержащей модели нефти в поровом пространстве проводился на установке AutoFlood 700 (Vinci, Франция). Определение температуры насыщения модели парафином выполнено посредством косвенного («фильтрационного») метода оценки, который представляет собой анализ зависимости фильтрационных характеристик насыщенной горной породы от температуры.

В лабораторных фильтрационных исследованиях использовались образцы керна материала, который в свою очередь был подготовлен в соответствии с ГОСТ 26450.0-85 «Породы горные. Общие требования к отбору и подготовке проб для определения коллекторских свойств».

В данном разделе рассмотрены экспериментальные стенды и установки, задействованные при проведении исследований при пробоподготовке (сверлильный и распиловочно-шлифовочный станок, автоматизированный порозиметр-пермиаметр ПИК-ПП, центрифуга и реторта), проведении фильтрационных (AutoFlood 700) и томографических исследований (микротомограф SkyScan, Bruker). Приведено описание методик проведения экспериментов, подготовительных работ и результатов.

2.2 Методика подготовки образцов керна исследованиям

Подготовка образцов породы цилиндрической формы

Подготовка образцов породы цилиндрической формы (диаметром 3см) осуществлялась посредством выбуривания на установке ручного сверлильного станка MDP-405 (рисунок 2.2.1). Доводка образцов керна до правильной цилиндрической формы проводилась шлифованием торцов на станке DTS-430 (рисунок 2.2.2).



Рисунок 2.2.1 – Станок ручной сверлильный MDP-405 (Coretest Systems Corporation, США)



Рисунок 2.2.2 – Обрезной торцевально-шлифовальный станок DTS-430 (Coretest Systems Corporation, США)

Экстрагирование образцов керна

Экстрагирование подготовленного материала правильной цилиндрической формы проводилось на установке отжимной центрифуги CE-520 (рисунок 2.2.3). В качестве растворителя для проведения экстракции применялась спирто-бензольная смесь в соотношении 1:2. После экстрагирования производилось высушивание керна до достижения постоянной массы в термошкафу при температуре 105 °С.



Рисунок 2.2.3 – Центрифужный экстрактор CE 520 (Coretest Systems Corporation, США)

Определение фильтрационно-емкостных свойств кернового материала

Определение проницаемости и пористости образцов кернов производилось по азоту на автоматизированной установке пермеаметра-порозиметра ПИК-ПП (рисунок 2.2.4).



Рисунок 2.2.4 – Автоматизированный прибор для измерения пористости и проницаемости «ПИК-ПП» (ГеоЛогика, Россия)

2.3 Методика подготовки флюидов для проведения реологических и фильтрационных исследований

Для проведения фильтрационного эксперимента были подготовлены 2 вида флюидов:

1) Модель парафиносодержащего флюида (керосин с парафином). Данная модель приготавливалась путем растворения технического парафина марки Т-1 по ГОСТ 23689-89 в керосине марки ТС-1 по ГОСТ-10227-86 в стеклянных лабораторных стаканах из кварцевого песка. Для приготовления исследуемого состава концентрацией раствора 20 % масс. парафин, предварительно взвешенный на лабораторных весах, в расчетном количестве добавлялся в керосин, после чего данная система подвергалась нагреву на водяной бане до температуры 52-58°C при периодическом помешивании. Данная

модель приготавливалась разово, непосредственно перед проведением каждого из исследований;

2) Модель пластовой воды (плотностью $1,184 \text{ г/см}^3$ и общей минерализацией на уровне $267,467 \text{ г/л.}$).

Таким образом, после проведения всех вышеперечисленных мероприятий были подготовлены: образец керна, модели парафинсодержащего флюида и пластовой воды.

2.4 Оценка температуры насыщения парафинсодержащей модели реологическим методом

Определение температуры насыщения парафинсодержащих моделей реологическим методом производилось с помощью автоматизированного анализатора вязкости-реометра Physica MCR (Anton Paar, Австрия) (рисунок 2.4.1) при атмосферном давлении при измерительной системе плита/плита.



Рисунок 2.4.1 – Автоматизированный анализатор вязкости-реометр Physica MCR (Anton Paar, Австрия)

При проведении испытаний модельного раствора соблюдались следующие условия: отсутствие проскальзывания, ламинарное установившееся течение, отсутствие химических изменений в образце в процессе испытания. Охлаждение и нагрев раствора в процессе проведения эксперимента осуществлялось при помощи элемента Пельтье. Для проведения исследования система термостатировалась в течение 10 минут, затем при заданном зазоре в

измерительной системе плита/плита, скорости сдвига и скорости снижения температуры осуществлялся замер. Охлаждение производилось с 60 °С до 10°С.

Температура насыщения модели парафином определялась по излому кривой зависимости эффективной вязкости раствора от температуры.

Результаты реологических исследований представлены на рисунке 2.4.2.

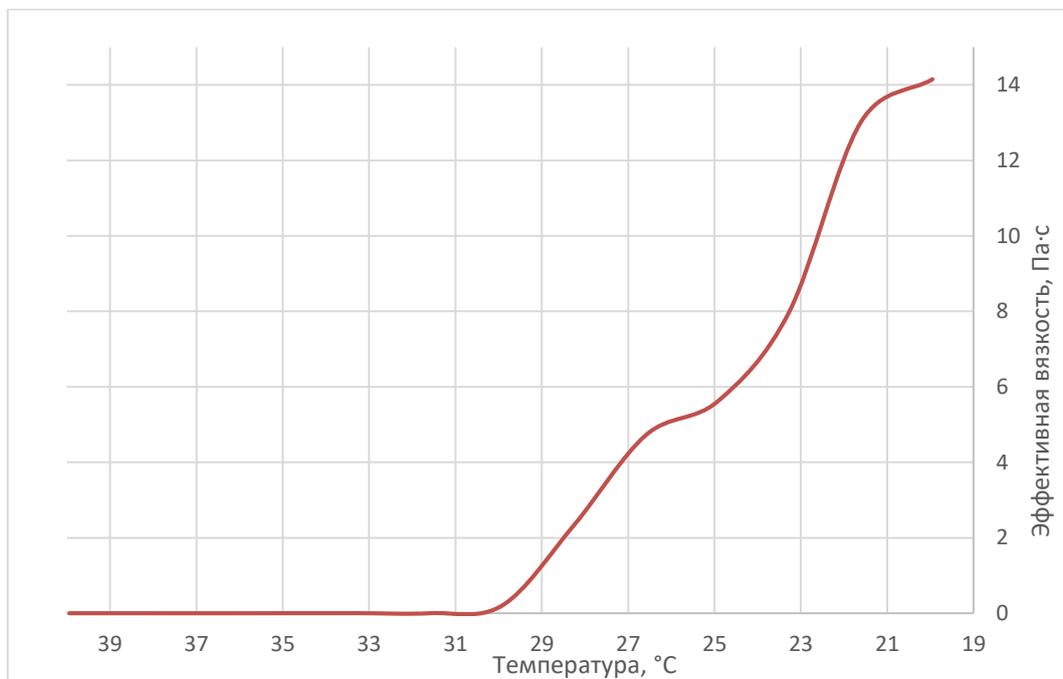


Рисунок 2.4.2 – График изменение вязкости парафинодерживающей модели при снижении температуры

По графической зависимости, представленной на рисунке 2.4.2, определили температуру насыщения модельного раствора парафином в свободном объеме, которая составила 30°С. Стоит отметить, что результаты определения температуры насыщения парафином в свободном объеме могут отличаться от значений фактической температуры насыщения в пластовых условиях [63, 89, 64].

2.5 Оценка условий насыщения парафинодерживающей модели в поровом пространстве

Фильтрационный эксперимент проводился на установке для измерения относительной фазовой проницаемости образцов горных пород AutoFlood 700 (рисунок 2.5.1) на естественных образцах горных пород терригенного типа. При этом моделировались пластовые термобарические условия.



Рисунок 2.5.1 – Внешний вид установки AutoFlood 700 (Vinci Technologies, Франция)

Данная установка позволяет создавать давление обжима и поровое давление вплоть до значения в 10000 psi (69 МПа). При этом температура создаваема нагревателем и нагнетаемая в термошкаф установки с помощью вентилятора принудительной подачи и циркуляции воздуха может достигать 150 °С. Температура, создаваемая в шкафу, контролируется с помощью термопары регулировочного цифрового реле, при этом система позволяет также отслеживать температуру в кернодержателе, при проведении эксперимента в него с торца помещается специальный датчик. Погрешность задаваемой и поддерживаемой температуры установки составляет $\pm 0,5$ °С.

Давление, создаваемое в порах образца горной породы, измеряется и контролируется с помощью датчиков дифференциального и относительного расположенных на входе и выходе кернодержателя. Все элементы установки выполнены из высокопрочной стали с необходимым запасом прочности в антикоррозионном исполнении.

В состав установки входят: 2 двухцилиндровых механических насоса, три поршневых аккумулятора (для загрузки фильтрационных флюидов), два газовых

регулятора, кернодержатель, сепаратор, регулятор противодействия, контроллер расхода и систему измерения давления (рисунок 2.5.2).

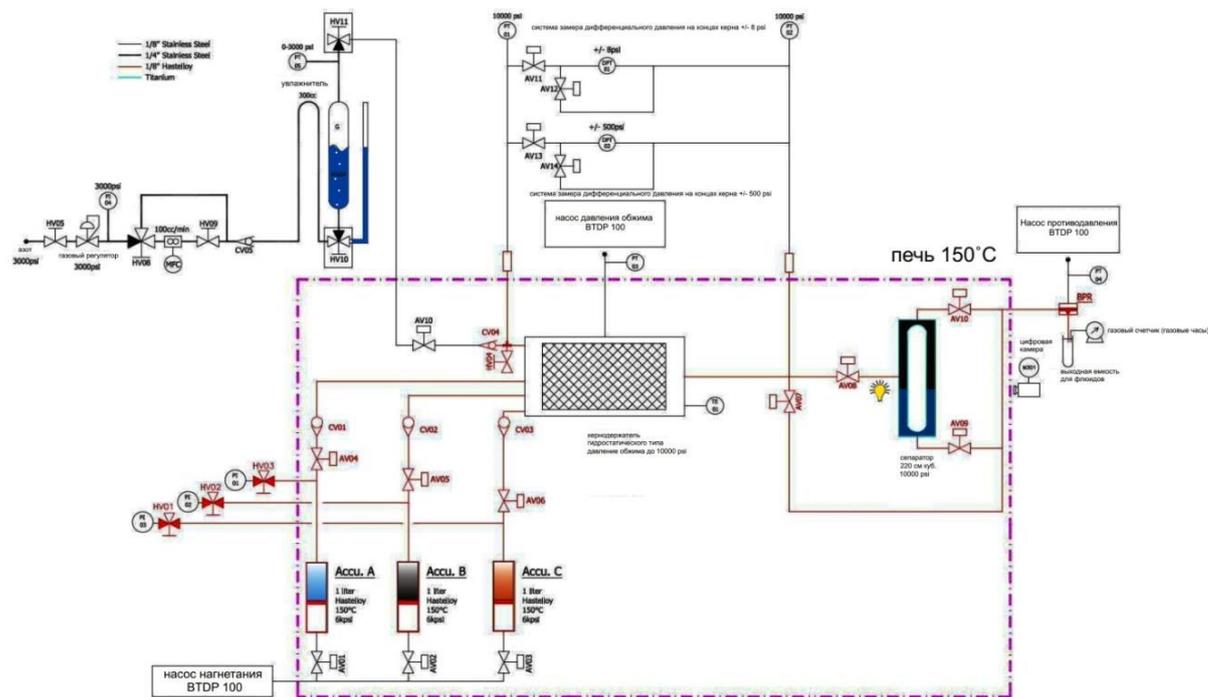


Рисунок 2.5.2 – Принципиальная схема установки AutoFlood 700 (Vinci Technologies, Франция) А, В, С – поршневые контейнеры для подачи технологических жидкостей на прием кернодержателя; DPT01 – система контроля давления с датчиком +/- 0,544 МПа; DPT02 – система контроля давления с датчиком +/- 3,4 МПа; PT01 – датчик давления на входе в керн; PT02 – датчик давления на выходе из керна; PT03 – датчик давления обжима в кернодержателе; PT04 – датчик противодействия; HV01...HV10 – ручные клапаны; CV01...CV05 – обратные клапаны; AV01...AV10 – автоматические управляемые клапаны (из программы, с использованием сжатого воздуха); TE01 – температурный датчик в кернодержателе.

Данная система может управляться как вручную, заданием параметров на насосах и термощкафу, а также через компьютер с помощью программного обеспечения ApplyLab. Возможна фильтрация в прямом и обратном направлениях, для этого кернодержатель оборудован 3 входами на каждом из торцов. Также кернодержатель позволяет проводить исследования кернов длиной до 10 см и диаметром 3 и 4 см.

Фильтрационный эксперимент №1 - Исследование по определению температуры насыщения парафиносодержащей модели нефти в поровом пространстве при эффективном давлении 4МПа (600psi).

Цель данного фильтрационного эксперимента – получение зависимости

перепада давления в керновом материале от температуры ($dP(T)$) при эффективном давлении 4 МПа (600psi).

Фильтрационный эксперимент проводился на установке для измерения относительной фазовой проницаемости образцов горных пород AutoFlood 700 на естественных образцах горных пород терригенного типа. При этом моделировались пластовые термобарические условия. Исследование проводилось при режиме постоянного расхода, основным контролируемым показателем при этом являлся перепад давления, который позволял определить проницаемость керна и подвижность в нем флюида.

Методика проведения эксперимента:

1) Насыщенный образец керна помещается в фильтрационную установку AutoFlood 700. Задаются параметры, при которых осуществляется эксперимент (начальная водонасыщенность, скорость фильтрации, эффективное давление, начальная температура в термошкафу, а также скорость снижения температуры в кернодержателе).

Фильтрация проводилась при следующих параметрах:

1. скорость фильтрации (расход) – 0,5 см³/мин;
2. эффективное давление – 4 МПа (600 psi);
3. начальная температура – 60°C;
4. скорость снижения температуры – 1°C/час;
5. начальная минерализация моделью пластовой воды – 90%.

2) Компьютер фиксирует значения давления на входе и выходе кернодержателя (перепад давления), а также температуру в кернодержателе.

3) По изменяющимся значениям давления и температуры прослеживается увеличение давления на входе в кернодержатель при падении значений температуры (поскольку давление необходимое для прокачки при увеличении вязкости растет). Это косвенно доказывает тот факт, что вероятность выпадения парафина выше тогда, когда температура ниже.

4) Постепенно происходит процесс кристаллизации. О выпадении парафина свидетельствует загустевшая масса, появляющаяся на выходной трубке кернодержателя, поскольку трубка охлаждается лучше, чем сам кернодержатель.

5) По значениям, которые зафиксировал компьютер, строится график зависимости перепада давления в пласте от температуры ($dP(T)$) при эффективном давлении 4 МПа (600psi).

6) Расчет градиентов давления для пластовых условий.

Фильтрационный эксперимент №2 - Исследование по определению температуры насыщения парафинсодержащей модели нефти в поровом пространстве при эффективном давлении 5,3 МПа (800 psi).

Цель данного фильтрационного эксперимента – получение перепада давления в керне от температуры ($dP(T)$) при эффективном давлении 5,3 МПа (800psi).

Методика проведения эксперимента полностью совпадает с методикой, описанной в фильтрационном эксперименте №1. Отличительной особенностью второго являются параметры, при которых осуществляется эксперимент.

Фильтрация проводилась при следующих параметрах:

1. скорость фильтрации (расход) – 0,5 см³/мин;
2. эффективное давление – 5,3 МПа (800 psi);
3. начальная температура – 60°C;
4. скорость снижения температуры – 1°C/час.
5. начальная минерализация моделью пластовой воды – 90%.

Данный эксперимент проводится определения влияния эффективного давления на температуру насыщения нефти парафином.

Фильтрационный эксперимент №3 - Исследование по определению объема пор горной породы подверженных образованию органических отложений в первую очередь.

Данный эксперимент позволит определить гидравлические сопротивления, связанные с образованием органических отложений при постоянной температуре и эффективном давлении на скелет ГП.

Цель данного фильтрационного эксперимента – получение перепада давления в керне от объема прокачанной жидкости при эффективном давлении 4 МПа (600psi).

Фильтрация проводилась при следующих параметрах:

1. скорость фильтрации (расход) – 0,5 см³/мин;
2. эффективное давление – 5,3 МПа (800 psi);
3. постоянная температура – 34°C;
4. скорость снижения температуры – 1°C/час.
5. начальная минерализация моделью пластовой воды – 90%.

После проведения фильтрации фиксируется максимальный градиент давления прокачки, после чего в обратном направлении прокачивается модель пластовой воды с целью удаления жидкой фракции парафиносодержащего раствора.

Результаты проведенных фильтрационных экспериментов

Результат моделирования процесса образования органических отложений в поровом пространстве пласта, при условиях, максимально приближенных к пластовым (при эффективном давлении 4 МПа и 5,3 МПа) представлен на рисунке 2.5.3.

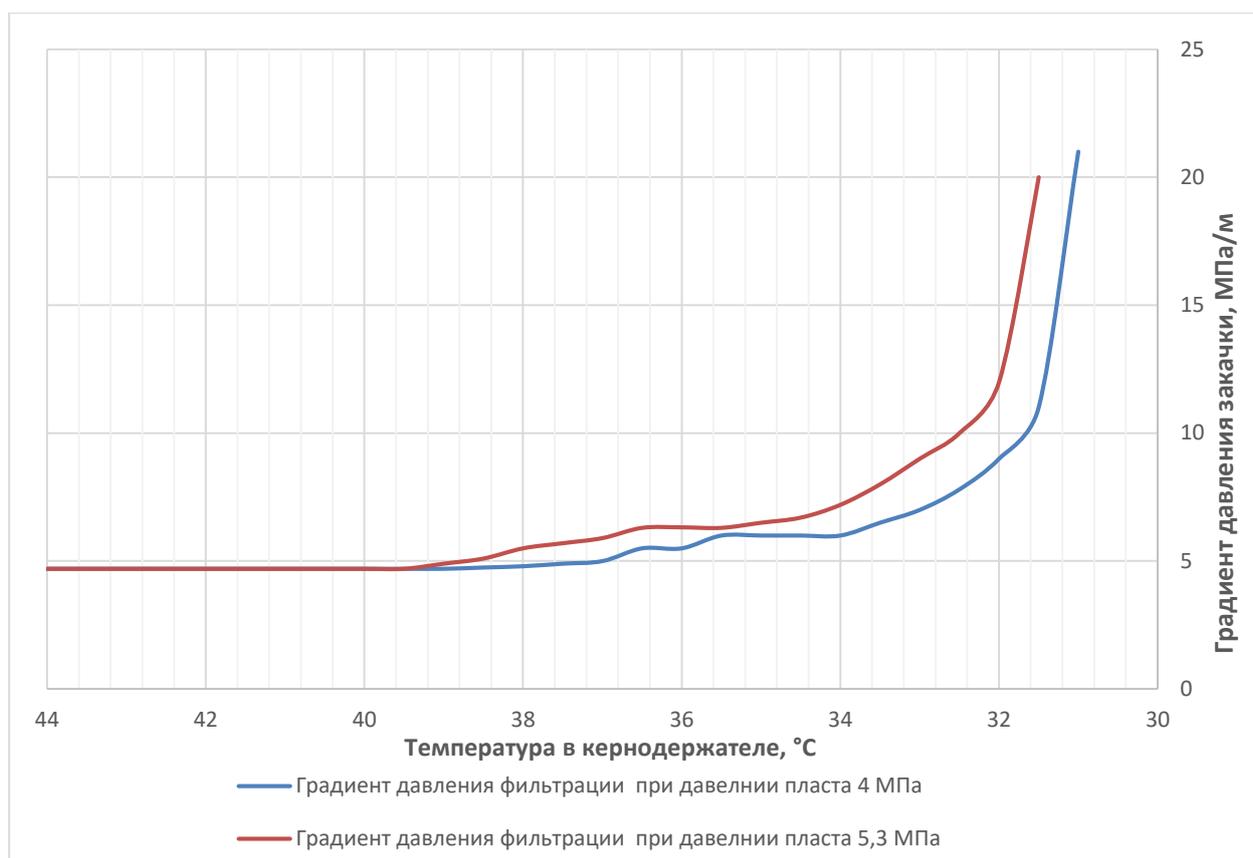


Рисунок 2.5.3 – Динамика изменения градиента давления закачки в керн при снижении температуры

При снижении температуры происходит рост градиента давления, который наблюдается в фильтрационном эксперименте (при давлении 4 МПа). Незначительный рост градиента давления в диапазоне температур 40-35 С обусловлен ростом вязкости раствора.

Резкий рост градиента давления в диапазоне температур 35-33 С свидетельствует о снижении проницаемости керна, что можно объяснить образованием кристаллов парафина в поровом пространстве. Для определения изменения проницаемости керна при снижении температуры (рисунок 2.5.4) использовались полученные в ходе реологических исследований данные.

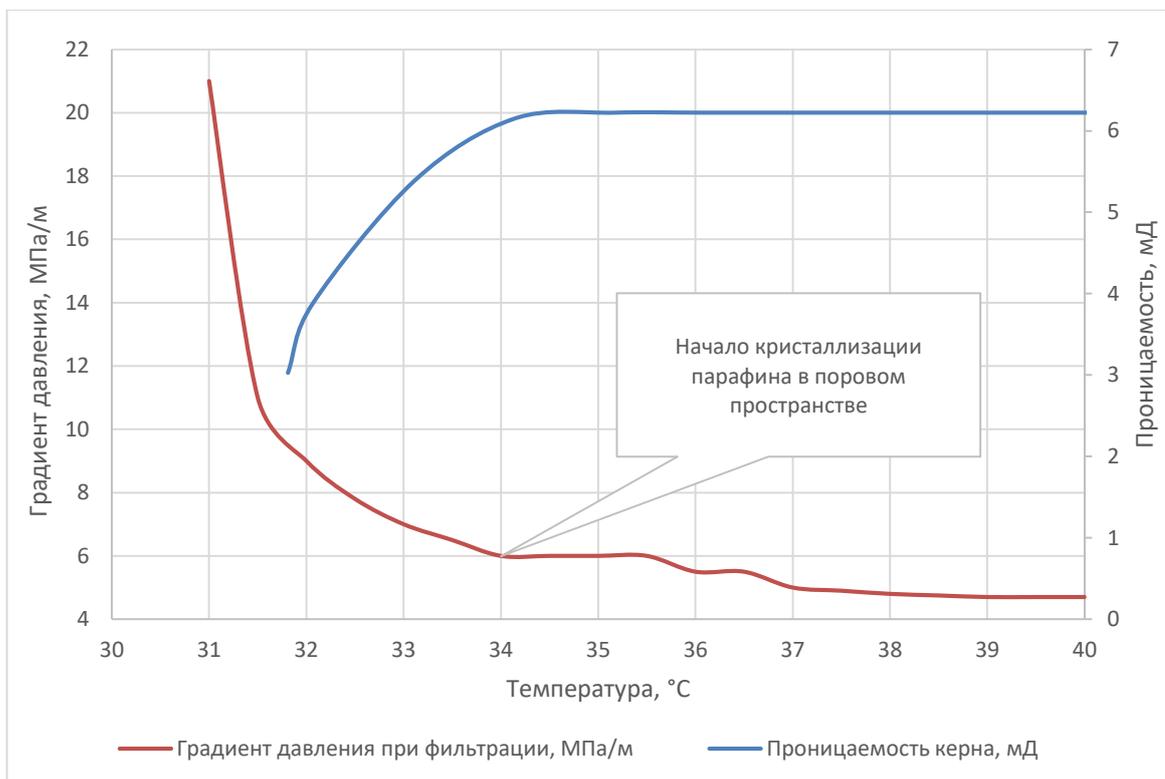


Рисунок 2.5.4 – Динамика изменения проницаемости ядра при снижении температуры

При сопоставлении результатов реологических и фильтрационных исследований следует отметить, что для парафиносодержащего раствора образование кристаллов парафина в поровом пространстве горной породы зафиксировано при температуре на 3-4 °C выше, чем в открытой измерительной системе [63, 89, 64]. Изгиб на кривой вязкости появляется при температуре, при которой в исследуемом растворе начинает образовываться пространственная решетка из парафина. Процесс кристаллизации парафина от момента образования первых кристалликов до формирования пространственной решетки может занимать продолжительное время в зависимости от напряжения сдвига и градиента температуры. Поровое пространство ядра представлено порами и каналами различного диаметра, который может быть соизмерим с размерами зародышей парафина. Поэтому стабильные зародыши кристаллов парафина уже могут создавать преграды для течения флюида в поровом пространстве. Соответственно, кристаллизация парафина фильтрационным методом фиксируется при большей температуре.

Также анализируя результаты, полученные при фильтрации, можно сделать вывод, что процесс начала кристаллизации (температура начала кристаллизации)

парафина и набор вязкости зависит от величины пластового давления. Чем выше пластовое давление, тем выше температура насыщения. Для визуального определения изменения порового объема в результате кольматации парафином были проведены фильтрационные исследования.

Для определения объема пор подверженного образованию парафина в первую очередь производились фильтрационные исследования при постоянной температуре 34°C. При этом фиксировался перепад давления на входе и выходе из кернодержателя. По росту перепада определялось накопление парафина в поровом пространстве. В результате проведенного эксперимента был построен график зависимости роста градиента давления от объема прокаченной жидкости (рисунок 2.5.5).

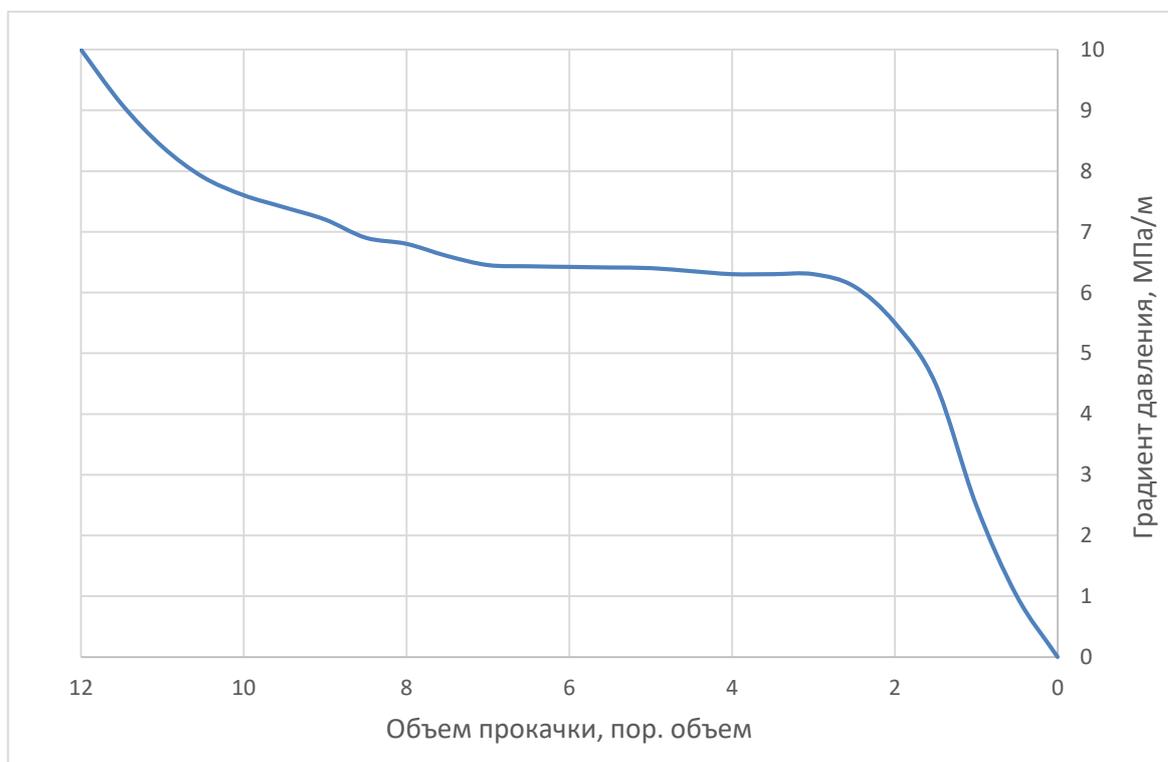


Рисунок 2.5.5 – График зависимости градиента давления от прокаченного объема

Рост градиента давления при прокачке парафиносодержащего раствора при критической температуре 35°C косвенно указывает на процесс кристаллизации парафина в поровом объеме. Для того, чтобы с помощью микротомографических исследований выявить закольматированные парафином поры, проводилась прокачка модели пластовой воды в обратном направлении. Это позволило очистить поровое пространство от парафиносодержащего раствора, оставив лишь

кристаллы парафина, которые образовались в порах.

2.6 Оценка изменения объема порового пространства керна после фильтрационного эксперимента. Компьютерная томография

Компьютерная томография является неразрушающим методом изучения емкостных свойств горных пород. Метод основывается на различной поглощающей способности рентгеновского излучения разными минералами, входящими в состав горной породы. Образец закреплялся в измерительной камере на специальной площадке. Процесс сканирования производился при вращении измерительной площадки вокруг своей оси на 360° со скоростью, которая позволила сделать серию снимков. При прохождении через образец горной породы, рентгеновские лучи регистрируются приемником при этом теряющаяся интенсивность излучения пропорциональна плотности породы (вещества). [57, 58] Полученные данные позволяют создать двумерные проекции исследуемого образца – изображение в градациях серого (gray scale). Величина изменения рентгеновского излучения характеризуется изменением яркости полученного изображения за счет комптоновского рассеяния и фотоэффекта, что в свою очередь определяет изменение числа Хаунсфилда. Величина числа Хаунсфилда для воды, породы и парафина позволяет при реконструкции 3D-модели разделить данные фазы.

Для проведения исследований использовался микро-рентгенотомограф SkyScan 1173. Данный аппарат имеет источник излучения мощностью 40-130кВ, при этом обладает разрешающей способностью до 4-5 мкм.

Компьютерная томография образцов горной породы проводилась в 3 этапа:

- 1) сканирование проэкстрагированного и высушенного образца керна для определения исходного порового объема и открытой пористости;
- 2) сканирование твердого парафина, определение числа Хаунсфилда для твердого парафина;
- 3) сканирование керна после фильтрации парафиносодержащего раствора при снижении температуры для определения объема пор,

кольматированных парафином. В рамках данного этапа производился учет числа Хаунсфилда для парафина при реконструкции изображений. Большой контраст между числом Хаунсфилда для парафина, воды и керна позволяет определить зону кольматации.

Для определения числа Хаунсфилда для парафина был подготовлен образец керна с выбуренным отверстием. Данный образец просканировали на микротомографе до и после заполнения отверстия парафином. (рисунок 2.6.1)

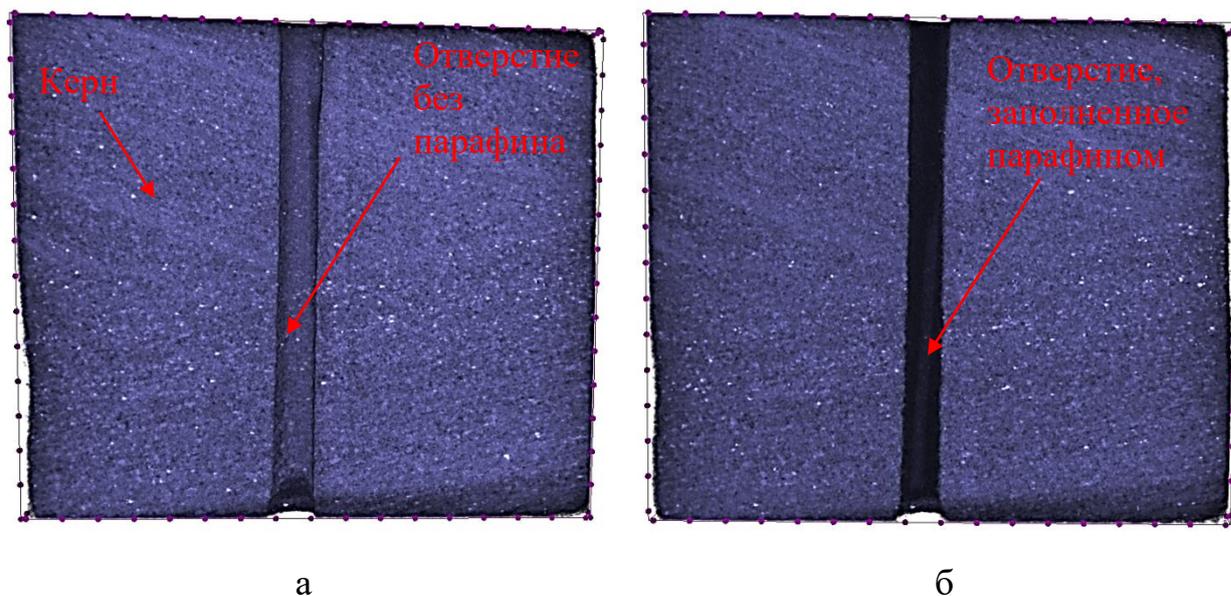


Рисунок 2.6.1 – Результаты томографических исследований керна с отверстием
(а – керн с отверстием, б – керн с отверстием, заполненным парафином)

Полученные результаты показали, что число Хаунсфилда для парафина составляет (-600 HU), воды (0 HU) и горной породы (≈ 600 HU). Это говорит о том, что при реконструкции изображений возможно выявление кристалликов парафина в объеме пор.

В результате проведенных исследований построены трехмерные модели скелета породы керна до и после фильтрации парафиносодержащего раствора, а также произведено определение открытой пористости образца. Результаты исследования представлены на рисунке 2.6.2 и в таблице 2.6.1.

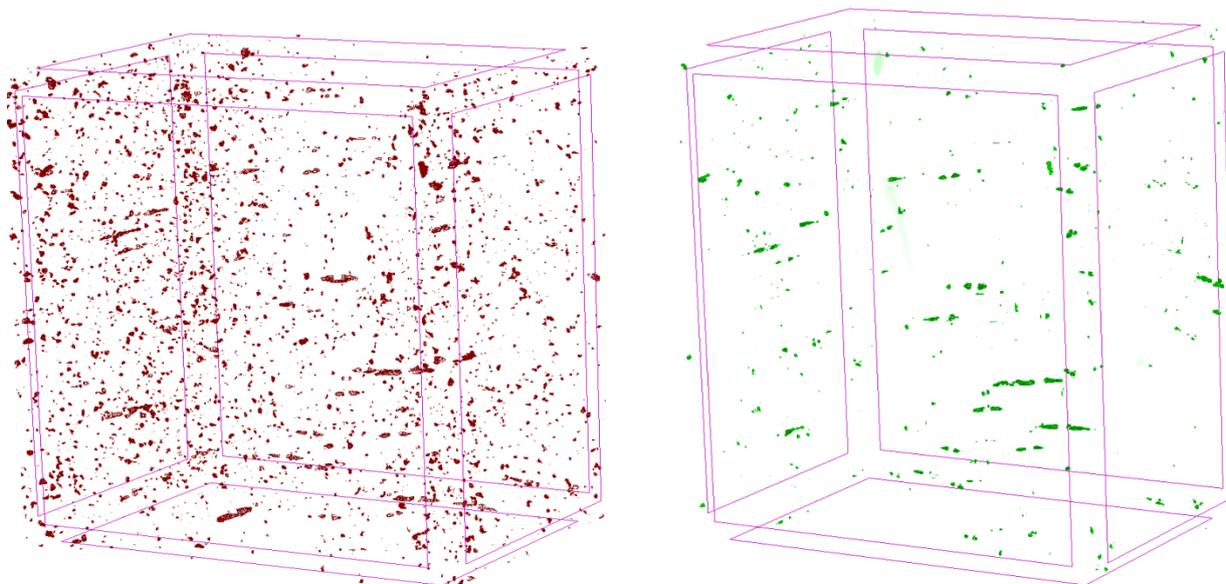


Рисунок 2.6.2 – Модели порового пространства керна (слева – экстрагированный и высушенный образец; справа – образец после фильтрации парафиносодержащего раствора при снижении температуры)

Из данных, представленных в таблице 2.6.1 и на рисунке 2.6.1, видно, что после фильтрации парафиносодержащего раствора при снижении температуры открытая пористость образца горной породы снизилась с 9.0 до 2.1%, что свидетельствует о существенной коагуляции порового пространства керна парафином.

Таблица 2.6.1 - Пористость образца горной породы по данным компьютерной томографии

Параметр	Экстрагированный образец породы	Образец породы после фильтрации со снижением температуры
Открытая пористость, %	9.0	2.1

Для обеспечения наглядности результатов проведенного эксперимента, была реконструирована модель одной из самых крупных трещин в образце керна с размерами 0,6 x 0,6 x 1,2 мм. После чего реконструировали модель парафина, находящегося в поре после фильтрационного эксперимента (рисунок 2.6.3).

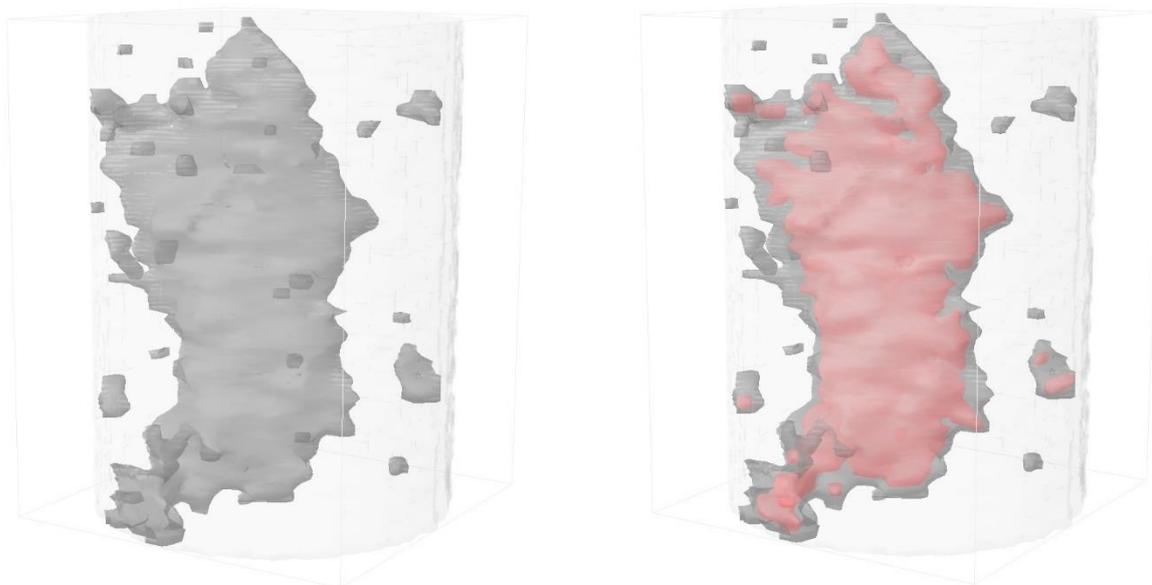


Рисунок 2.6.3 – 3D модель порового пространства керна (слева – проэкстрагированный образец, справа – образец после проведения фильтрационных исследований)

В результате проведения томографических исследований было определено распределение пор по диаметру (рисунок 2.6.4), а также выявлено, что кольтматации подвержены в основном поры диаметром от 0,02 до 0,05 мм [64].

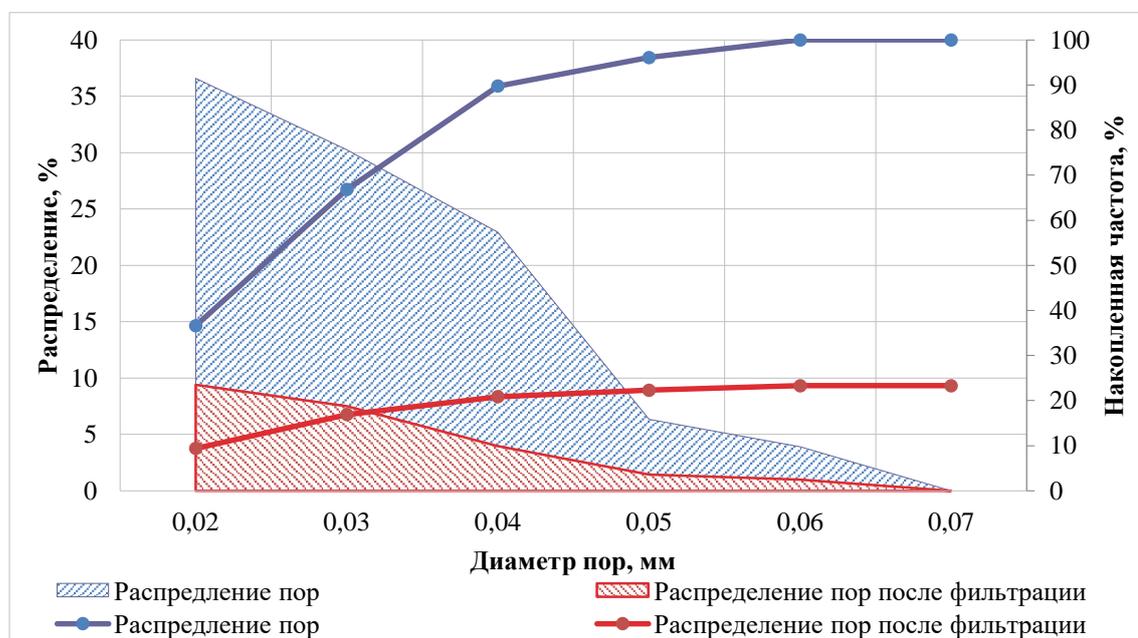


Рисунок 2.6.4 – Распределение пор по диаметру в керновом материале до и после фильтрационного эксперимента

2.7 Выводы к главе 2

1. Сформулированы задачи и обоснованы методики экспериментальных исследований, направленных на определение условий формирования органических отложений в свободном объеме и поровом пространстве пласта-коллектора.

2. Проведенный комплекс исследований показал, что температура насыщения раствора парафином в поровом объеме коллектора может превышать температуру насыщения в свободном объеме на 3-4°C.

3. Выявлено, что при увеличении эффективного давления происходит увеличение температуры насыщения нефти парафином, это подтверждается проведенными фильтрационными экспериментами при эффективном давлении пласта 4 МПа и 5,3 МПа.

4. Проведение фильтрационного эксперимента при температуре начала кристаллизации парафина 34°C и томографические исследования показали, что кольматации органическими отложениями в большей мере подвержены мелкие поры.

3. Экспериментальная часть исследований была проведена на базе лаборатории «Повышения нефтегазоотдачи пластов» Научного центра «Арктика» Санкт-Петербургского горного университета на высокоточном современном оборудовании ведущих зарубежных и отечественных производителей, в соответствии с ГОСТ 8.563-96 «ГСИ. Методики выполнения измерений», что позволило выполнить экспериментальные исследования на высоком технологическом уровне.

ГЛАВА 3 РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИИ ПАВ ДЛЯ СИСТЕМЫ ЗАВОДНЕНИЯ НЕФТЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

3.1 Определение класса ПАВ

Объектом исследования в работе являлись восемь 1% растворов ПАВ: Нефтенол ГФ, Синол КАМ, ЧАС-М, МЛ-80Б, ДОН-А, ГФ-1, Неонол, ДДП.

В работе были использованы следующие методы.

Определение класса ПАВ методом перераспределения красителя метиленового голубого в водно-хлороформенном слое.

Принцип методики заключается в способности индикатора (метиленовая синь) растворяться в воде, при этом растворение в среде CHCl_3 (трихлорметан) не происходит.

Класс ПАВ при использовании данной методики определяется по способности исследуемого вещества разрушать окрашенный осадок, образовавшийся в следствии контакта анионноактивного соединения и метиленовой сини в растворе трихлорметана. Окрас раствора изменяется (осадок растворяется) при контакте с анионноактивными и катионноактивными веществами, но остается неизменным при контакте с неионогенным ПАВ.

Для проведения эксперимента отбиралась проба метиленового голубого (водный раствор – 8 мл), в которую добавляли 5 мл хлороформа и раствор 0,05% сульфанола (5-6 капель) для выравнивания цвета раствора в обоих слоях. После чего к данной пробе, добавлялось 2 мл 1 % раствора исследуемого вещества. При добавлении раствора анионного ПАВ происходит потемнение хлороформенного слоя, при добавлении раствора катионного ПАВ приводит к осветлению хлороформенного слоя, добавление неионогенного ПАВ не приводит к изменению окраски слоёв.

Определение катионного ПАВ при помощи анионного

Метод основан на том, что при взаимодействии анионноактивного и катионноактивного веществ происходит помутнение раствора или выпадение осадка. В качестве исходного раствора использовался известный анионный ПАВ – сульфанола. При добавлении катионного ПАВ к исходному раствору происходит

его помутнение, добавление неионогенного или анионного ПАВ не приводит к изменениям.

Определение катионного ПАВ при помощи бромфенолового синего

Метод основан на результате взаимодействия раствора катионактивного вещества с водным раствором бромфенолового синего.

Важным условием проведения эксперимента является Ph. Водородный показатель испытуемого раствора должен быть доведен до 7 при помощи растворов HCl или NaOH концентрацией 0,1 н.

К водному раствору бромфенолового синего добавлялось 5 мл 1% раствора исследуемого ПАВ. Если исследуемый ПАВ катионактивный, происходит изменение окраски исходного раствора на синий, в противном случае изменений не наблюдается.

Определение неионогенных ПАВ нагреванием исследуемых растворов

Методика основана на свойстве неионогенных веществ при нагревании выделяться из водных растворов раствора (процесс дегидратации). При охлаждении раствора помутнение исчезает.

В таблице 3.1.1 представлены результаты проведенных испытаний.

Таблица 3.1.1 - Результаты определения класса ПАВ

Марка ПАВ	Тип ПАВ
Неонол АФ 9-12	Неионогенный ПАВ
МЛ-80Б	Неионогенный ПАВ
ДДП	Неионогенный ПАВ
ДОН-А	Катионный ПАВ
Нефтенол ГФ	Катионный ПАВ
Синол КАМ	Катионный ПАВ
ЧАС-М	Катионный ПАВ
ГФ-1 марка В	Катионный ПАВ

Образцы МЛ-80Б, Неонол АФ 9-12 и ДДП принадлежат к классу неионогенных ПАВ, образцы Нефтенол ГФ, Синол КАМ, ЧАС-М, ДОН-А, ГФ-1 принадлежат к классу катионных ПАВ [65].

3.2 Применение ядерного магнитного резонанса для изучения свойств нефти Ромашкинского месторождения

На сегодняшний день нефтедобывающая отрасли Российской Федерации увеличивается количество месторождений с трудноизвлекаемыми запасами нефти, вступлением основных и, в первую очередь, крупных месторождений в позднюю и завершающую стадию разработки при высокой степени обводненности скважин и сравнительно низком коэффициенте извлечения нефти.

К такому месторождению относится Ромашкинское нефтяное месторождение, одно из крупнейших месторождений России. Расположено оно в Волго-Уральской провинции и находится на юго-востоке Татарстана.

Основным объектом разработки площадей Ромашкинского месторождения являются залежи [51 – 53], приуроченные к терригенным отложениям пашийского горизонта (D_1). Как правило, данные площади представлены высоко- и малопродуктивными залежами. Девонские пласты горизонта D_1 представляются в совокупности тремя типами пластов-коллекторов, имеющих прерывистый характер строения (смена одного типа другим иногда с полным замещением неколлекторами) [17]. Фациальный состав представлен широко и изменяется от тонкодисперсных алевролитов до песчаников. На текущий момент разработки месторождения обводненность достигает 90%.

Нефть — это сложная смесь, которая состоит из сотни соединений [69]. Как правило по своему гомологическому происхождению данные соединения представлены ароматическими и алифатическими соединениями, циклоалканами и прочими гетероатомными соединениями, которые содержат примеси (кислород, сера, азот).

Одним из эффективных методов извлечения остаточной нефти из обводненных пластов является мицеллярное заводнение месторождений с добавлением ПАВ.

Молекулы ПАВ чаще всего имеют ассиметричное (дифильное) строение и содержат в своей структуре полярные гидрофильные группы, имеющие сродство к воде, и гидрофобные углеводородные радикалы. В поверхностном слое,

например, на границе раздела углеводород – вода, молекулы ПАВ ориентированы так, что полярная часть обращена к водной фазе, а гидрофобная - к углеводороду. Известно, что активность ПАВ определяется отношением изменения поверхностного натяжения $\Delta\sigma$ к изменению концентрации ΔC ($\Delta\sigma/\Delta C$).

Выбор и требования к ПАВ для заводнения детально изложены в руководстве по проектированию и применению метода заводнения с водорастворимыми поверхностно-активными веществами [62], из которых можно выделить основные:

- совмещаться с пластовой водой различной минерализации в концентрации до 1%;
- обладать высокой поверхностной активностью на границе раздела углеводород-вода;
- улучшать смачивание поверхности нефтесодержащих пород;
- обладать высокой вытесняющей способностью.

По химической природе органические поверхностно-активные вещества дифильного строения представлены: анионными, катионными, неионогенными и амфолитными.

Анионные ПАВ – при растворении в воде диссоциируют на анион с крупным углеводородным радикалом [58, 59], который в свою очередь несет поверхностную активность. В большинстве случаев данные химические соединения представлены солями карбоновых кислот, солями ароматических сульфокислот, солями эфиров серной кислоты и других. В случаях, когда высока минерализация пластовой воды, особенно в случаях с высоким содержанием двухвалентных молекул кальция и магния, эффективность такого рода ПАВ невелика.

Катионные ПАВ – химические соединения, диссоциирующие при контакте с водой до образования развитого органического катиона. Данные продукты реакции являются носителями поверхностной активности и представлены в основном алифатическими и ароматическими солями [46, 70] четырех замещенных аммониевых оснований и др.

Особенностью амфотерных (амфолитных) ПАВ является наличие в их составе основной и кислотной групп. Кислотная группа чаще всего представлена карбоксилами, а основная группа – аминогруппа с разной степенью замещения. Причем ПАВ такого типа при различных рН могут проявлять свойства как катионных, так и анионных ПАВ [58, 59], а в диапазоне рН от 9 до 12 – неионогенных.

Неионогенные ПАВ - вещества, растворимые как в кислой, так и в щелочной средах, на их растворимость практически не влияет минерализация среды.

Чаще всего выбор ПАВ определяется его доступностью и совместимостью с пластовыми флюидами, при этом химическое строение ПАВ (или их смесей) и компонентный состав нефти не учитываются.

Свойства ПАВ зависят от длины и строения, как углеродного радикала, так и строения гидрофильной части молекулы. Поэтому основной целью привлечения ЯМР-спектроскопии и масс-хроматографии в диссертационную работу это обоснование выбора структуры ПАВ в зависимости от состава нефти пашийских отложений Ромашкинского месторождения.

Первым шагом в работе было проведение исследований состава нефти пласта D₁ пашийских отложений Ромашкинского месторождения с помощью ЯМР ¹H, ¹³C и двумерной спектроскопии (¹H+¹³CHQC), с целью установить состав и соотношение ароматических, алифатических, циклических и непредельных углеводородов в нефти.

Регистрацию спектра ЯМР на ядрах протона ¹H (400 МГц) и изотопа углерода ¹³C (101 МГц) образца нефти проводили на ЯМР-спектрометре Agilent 400/MR. Для уменьшения вязкости, образец нефти разбавлен дейтерированным хлороформом (CDC¹³).

Для записи ЯМР ¹H спектров использовали 45° импульсы, релаксационные задержки между импульсами составляли 1 сек.; ширина спектра 9 м.д., число накоплений - 8. Спектр представлен на рисунке 3.2.1.

При записи спектров ЯМР ¹³C образца нефти применяли 45° импульсы в

условиях непрерывного декаплинга (развязка от протонов) с использованием ядерного эффекта Оверхаузера (decoupled + NOE), задержка между импульсами равнялась 1 сек., ширина спектра была равной 190 м.д. Для достижения высоких значений соотношения сигнал/шум при съемке спектра устанавливали число накоплений, равное 10000. Химические сдвиги ЯМР ^1H и ^{13}C измеряли относительно сигнала дейтерированного хлороформа (CDCl_3).

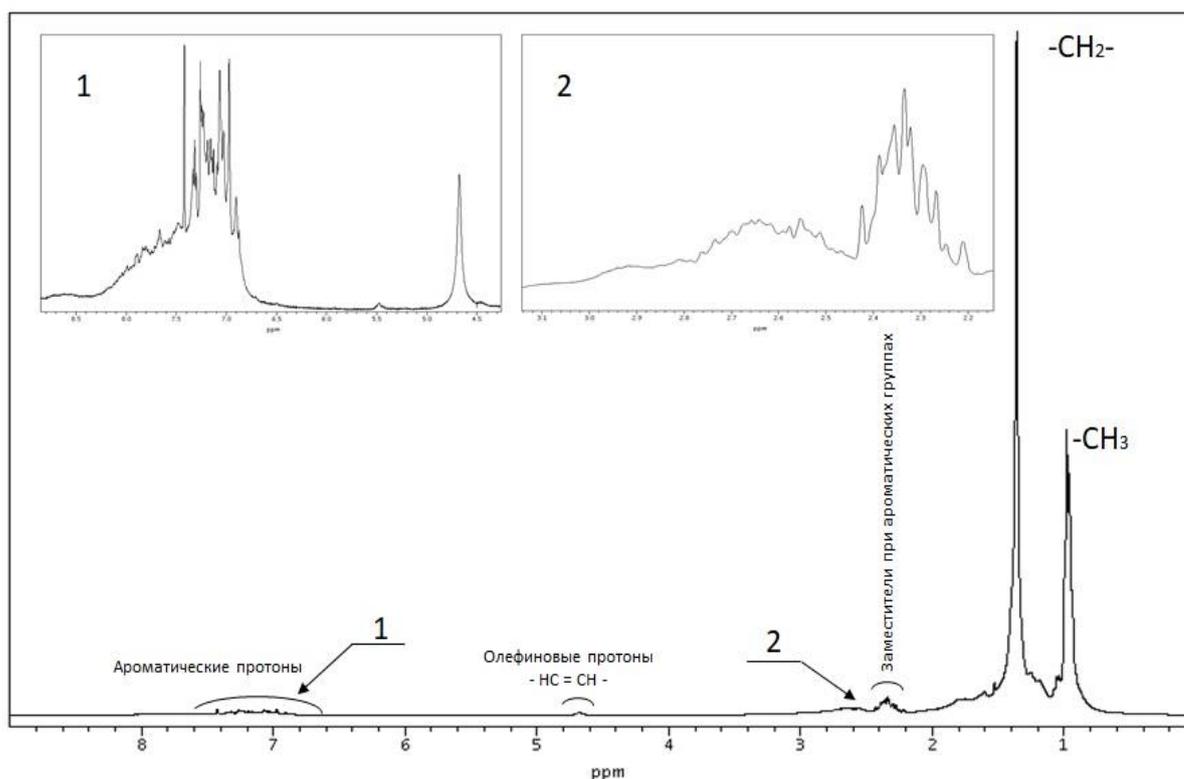


Рисунок 3.2.1 – Спектр ЯМР ^1H (400 МГц) образца нефти в смеси CDCl_3 .

На рисунке 3.2.1 представлен спектр ЯМР на ядрах протонов ^1H при рабочей частоте магнитного поля 400 МГц образца девонской нефти.

Анализ спектра явно показывает преобладание ациклических предельных углеводородов в составе нефти, что подтверждается сигналами в области 1 миллионной доли (м.д.), относящейся к метильным группам – CH_3 и, более интенсивный (в 2 раза) сигнал в области 1,2 м.д, который принадлежит алифатическим метиленовым звеньям – CH_2 .

Уширенный «горб» в области 6.6-7,5 м.д. принадлежит набору ароматических протонов в бензольных производных и сигналом в области 2,2 м.д., которые принадлежат сопряженным с бензольным кольцом метильными и

метиленовыми звеньями.

Незначительный «горб» в области 4,65-4,7 м.д. связан с олефиновыми протонами, что говорит о наличии в составе нефти непредельных углеводородов.

В силу спин-спинового взаимодействия между протонами соединений в сложных смесях нефтяных фракций приводит к сильно уширенному сигналу («горбу») на спектре ЯМР ^1H . Дополнительно ко всему функционал ^1H спектра при ЯМР спектроскопии нефтяных фракций ограничен в первую очередь маленьким значением (15 м.д.) химических сдвигов [13]. Это приводит к тому, что близкие по химической природе соединения в смеси приводят к уширению получаемого сигнала.

В работе Воловенко Ю.М. и Карцева В.Г. [13] показано, что по сравнению с ^1H более информативна ЯМР ^{13}C спектроскопия (рисунок 3.2.2). Это связано с тем, что диапазон химических сдвигов неэквивалентных ядер углерода составляет 200 м.д. Для увеличения точности получаемых результатов были произведены замеры в двумерных спектрах ($^1\text{H} + ^{13}\text{C}$ HSQC – (TMC) модификации).

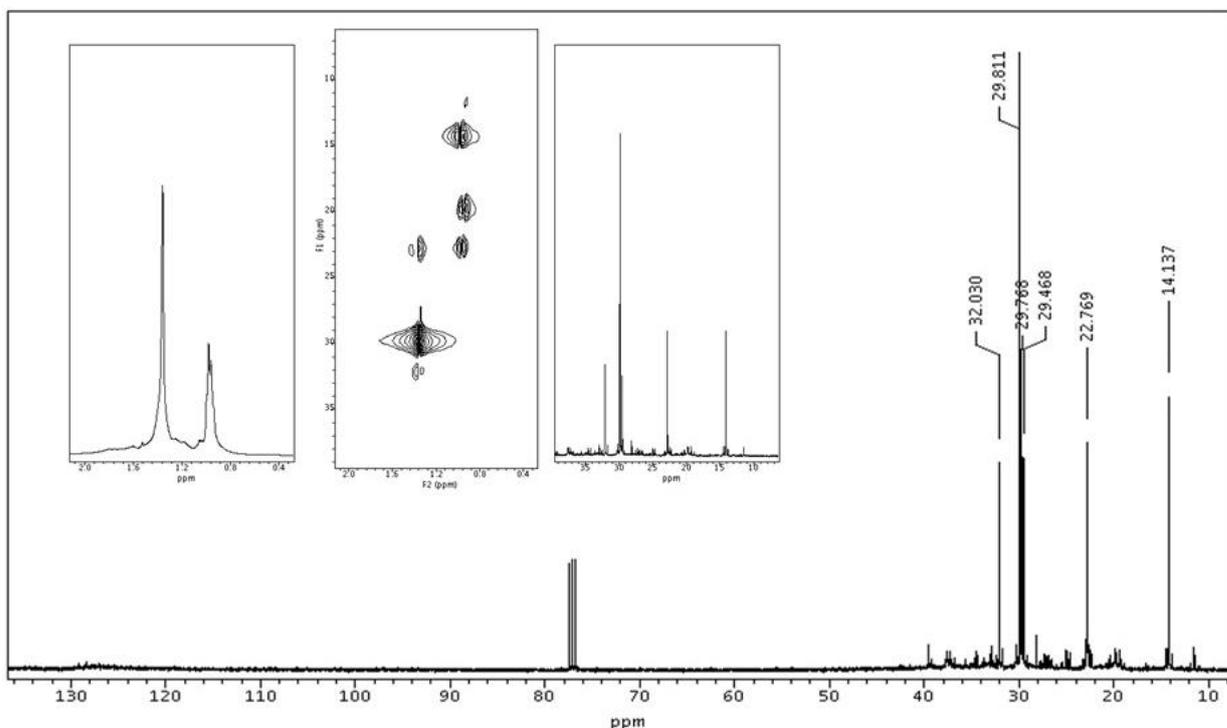


Рисунок 3.2.2 – Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц) образца нефти в смеси CDCl_3 .

На спектре основной пик в области 29,46-29,81 м.д. принадлежит метиленовой группе, не соседствующей с метиновым звеном в алкильных

соединениях, другими словами, соответствует не разветвленным алканам. Тонкий пик при 14,137 м.д. принадлежит к метильной группе пропильного радикала в ароматическом соединении. Сигнал при 22,769 м.д. соответствует группам $-\text{CH}_2-$ $-\text{CH}_3$ в незамещенных циклических структурах, а сигнал в области 32,03 м.д. метиленовому звену $-\text{CH}_2$ в циклическом соединении. Триплет при 77 м.д. принадлежит углероду дейтерированного хлороформа (растворителю).

Анализ спектров ЯМР показывает, что состав нефти пласта D₁ пашийских отложений Ромашкинского месторождения представлен в основном предельными насыщенными углеводородами линейного строения, меньше замещенных насыщенных циклических соединений и следы ароматических соединений.

В дополнение изучения компонентного состава нефти были проведены исследования с помощью газовой масс-хроматографии на спектрометре Shimadzu QP-2010 SE. Исследования образца на содержание летучих компонентов проводилось в условиях хроматографического разделения (для масс-спектрометрического детектора) с применением капиллярной колонки RTX-5MS (30 м x 0,25 мм x 0,25 мкм) с линейной скоростью газа-носителя (гелия) 1 мл/мин и давлении 1/10. Температура испарителя – 250 °С, температура детектора – 200°С. Калибровка по внешнему стандарту тетракозану (C₂₄H₅₀) 0,5 мг/мл.

На рисунке 3.2.3 представлен спектр газовой масс-хроматограммы образца нефти Ромашкинского месторождения.

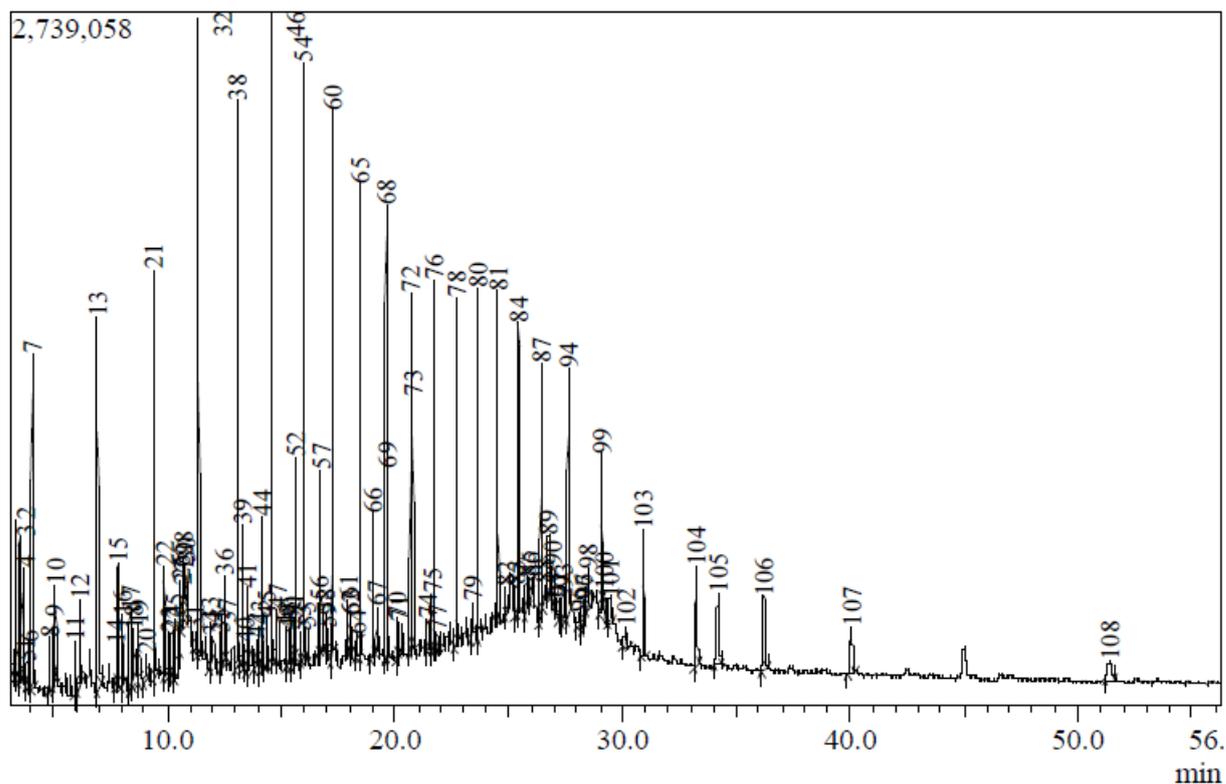


Рисунок 3.2.3 – Спектр газовой масс-спектрографии образца нефти.

В результате интерпретации спектра выявлено всего 108 пиков, которые в общей массе принадлежат насыщенным алифатическим соединениям гомологического ряда C_7 - C_{30} , циклопентана и циклогексана.

В таблице 3.2.1 сведены основные углеводородные компоненты (более 1%) образца нефти пашийских отложений Ромашкинского месторождения. Из представленных в таблице данных наглядно видно, что большая часть компонентов (рассматривали соединения с содержанием в смеси более 1%) представлена в основном насыщенными углеводородами нормального строения гомологического ряда C_7 - C_{17} . Общее содержание ациклических соединений составляет 66, насыщенных циклических и их производных на уровне 10%.

Если же брать в расчет все обнаруженные в ходе хроматомасс-спектрометрического исследования компоненты, то оказывается, что циклоалканы и ароматические соединения (являющиеся в основном эфирами фталевой кислоты) представлены в исследуемом образце примерно в равных количествах – 5,49 и 4,06% соответственно). Следует отметить, что указанные значения не совсем точны, вследствие наличия в спектре тринадцати не идентифицированных веществ, строение которых неизвестно.

Таблица 3.2.1. Основные углеводороды, входящие в состав нефти Ромашкинского месторождения

№ пика	Время выхода, мин	Общее содержание, %	Наименование компонента
1	3,351	1,07	2-метилгептан
2	3,505	1,32	3-метилгептан
3	4,057	2,74	октан
4	6,948	3,01	нонан
5	9,387	3,21	декан
6	11,374	4,23	ундекан
7	13,073	3,48	додекан
8	14,580	3,78	тридекан
9	15,644	1,01	4,8-диметилтридекан
10	15,963	3,64	тетрадекан
11	17,249	3,28	пентадекан
12	18,459	2,6	гексадекан
13	19,604	2,56	гептадекан
14	20,686	1,96	октадекан
15	20,784	1,69	2,6,10,15-тетраметилоктадекан
16	21,635	2,04	нонадекан
17	22,703	1,98	эйкозан
18	23,643	1,85	генийкозан
19	24,543	1,79	доказан
20	25,426	1,65	трикозан
21	26,423	2,00	тетракозан
22	27,614	2,99	пентакозан
23	29,074	1,53	7-гексилэйкозан
24	30,909	1,71	гексакозан
25	33,239	1,70	гептакозан
26	36,212	1,53	2-метилоктакозан
27	40,062	1,29	триконтан

Сопоставление данных ЯМР-спектроскопии и хроматомасс-спектрометрии показывает достаточно хорошую сходимость результатов. Каждый из методов имеет свои преимущества и недостатки. Так метод ЯМР обладает значительно меньшей чувствительностью, не позволяет определять содержание каждого вещества в многокомпонентной смеси (нефть), но дает возможность получить «собираемый образ» исследуемой системы. Кроме этого, газовая хроматография имеет серьезное ограничение по температурам кипения

исследуемых соединений. В результате, компоненты нефти с $T_{\text{кип}}$ заметно превышающими $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ могут оказаться «за бортом» эксперимента. Но эти же компоненты, растворяясь в дейтеро-растворителе, будут учтены в ЯМР-спектре.

Из анализа результатов ЯМР – спектроскопии и газожидкостной хроматографии можно сделать заключение, что состав нефти пласта D_1 пашийских отложений Ромашкинского месторождения представлен в основном насыщенными углеводородами, с небольшим содержанием циклических алканов (циклопентанов и циклогексанов) и их алкилпроизводных со следами ароматических соединений.

3.2 Сравнительный анализ ЯМР-спектров ПАВ

Исходя из правила «подобное растворяется в подобном», нами первоначально рассматривались четыре широко применяемых поверхностно-активных вещества с похожей структурой, но разного ионного характера:

- Неонол АФ 9-12 и ОП-10 – неионогенные ПАВ (рисунок 3.3.1) (на основе оксиэтилированных алкил- и диалкилфенолов со степенью оксиэтилирования 12 и 10 соответственно)

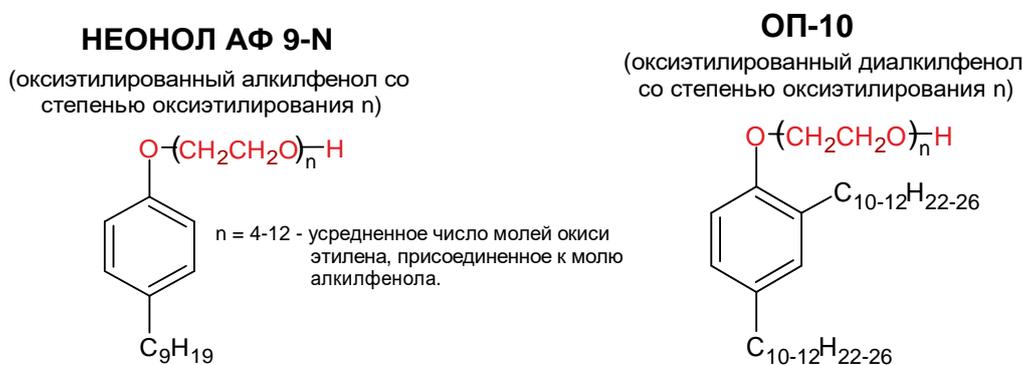


Рисунок 3.3.1 – Структурные формулы неионогенных ПАВ

- Нефтенол ГФ – катионный ПАВ (рисунок 3.3.2) (на основе алкилпроизводных диметилбензилкокаминохлорида)



Рисунок 3.3.2 – Структурная формула катионного ПАВ.

- Нежероль - анионный ПАВ (рисунок 3.3.3) (на основе натриевых карбоксиметилированных, оксиэтилированных замещенных алкилфенолов)



Рисунок 3.3.3 – Структурная формула анионного ПАВ.

Изучив химический состав пластовой воды Ромашкинского месторождения, представленный в таблице 3.3.1, анионный ПАВ априори не отвечает требованию по совместимости с минерализованной пластовой водой плотностью 1,184 г/см³ и общей минерализацией на уровне 267,467 г/л, в котором преобладают хлориды кальция, натрия, калия [65]. Поэтому анионные ПАВ в дальнейших исследованиях не использовались.

Таблица 3.3.1 - Основной химический состав пластовой воды Ромашкинского месторождения

Наименование		Диапазон изменения	Среднее значение
Общая минерализация, г/л		244,5898-281,7556	267,4663
Плотность, г/см ³		1,1754-1,1897	1,1835
Содержание ионов, мг-экв/л	Cl ⁻	1521,4-175467,0	166391,4
		4292,19-4948,70	4692,75
	SO ₄ ²⁻	5,5-62,7	20,9
		0,12-1,30	0,45
	HCO ₃ ⁻	0-31,7	7,4
		0-0,52	0,12
	Ca ²⁺	19483,0-23514,0	21314,0
		972,20-1173,35	1063,62
	Mg ²⁺	3658,6-4581,0	4206,5
		300,82-376,73	345,94
	K ⁺ + Na ⁺	68004,3-79284,2	75526,9
		2956,71-3447,14	3283,76

Следующим шагом в исследовании было изучение строения ПАВ или их смесей методом ЯМР ¹H и ¹³C спектроскопии. В качестве образцов для исследования были выбраны неионогенные ПАВ: Неонол АФ 9-12, ОП-10 и катионный ПАВ – Нефтенол ГФ. На этом этапе столкнулись со сложностью записи

спектров ЯМР, по причине того, что многие товарные формы ПАВ представлены в виде водных или спиртово-водных растворах, что затрудняет интерпретацию спектров в дальнейшем. Из всех представленных образцов самым пригодным для исследования структуры оказался ОП -10 (ГОСТ 8433-81).

Методы исследования компонентного состава ПАВ ОП-10 были выполнены на том же спектрометре и при тех же режимах. Полученные спектры ЯМР ^1H и ^{13}C представлены на рисунках 3.3.4 и 3.3.5.

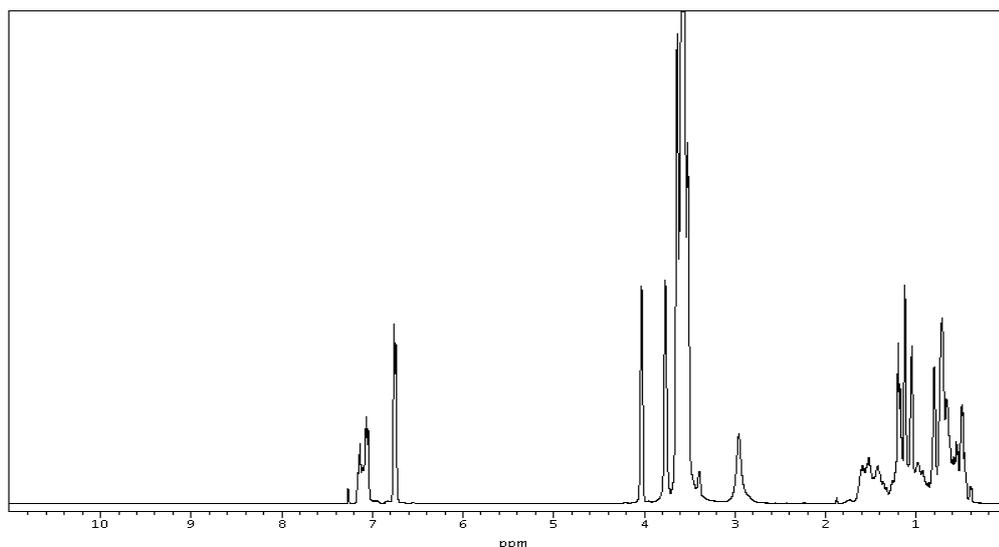


Рисунок 3.3.4 – Спектр ЯМР ^1H (400 МГц) образца неионогенного ПАВ ОП-10 в CDC 13

На спектре ЯМР ^1H поверхностного активного вещества ОП-10 в области 3,3-3,8 м.д. четко прослеживается преобладание метиленовых звеньев $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ О- в оксиэтилированных радикалах смеси замещенных диалкилфенолов, область 0,2-1,3 м.д. относится к крайним метильным группам $-\text{CH}_3$ и промежуточным метиленовым звеньям $-\text{CH}_2-$ алкильных радикалам в смеси диалкилфенолов, область от 6,7 м.д. до 7,2 относится к сопряженным протонам с ароматическим бензольным кольцом $=\text{C}-\text{H}$.

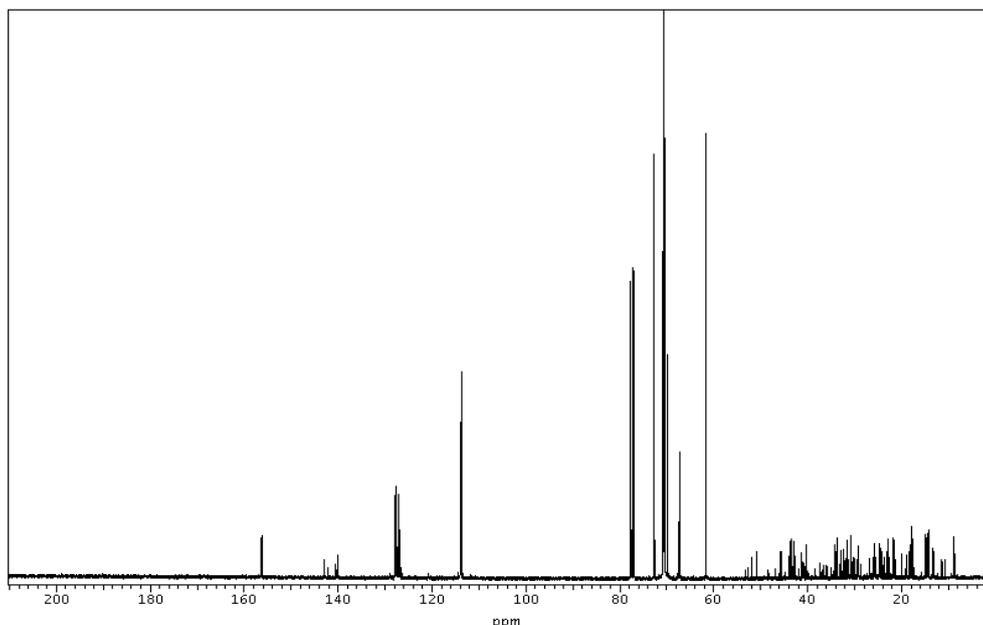


Рисунок 3.3.5 – Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц) образца неионогенного ПАВ ОП-10 в CDC 13

В спектре ЯМР ^{13}C основные пики в области хим.сдвига 62 ... 72 м.д. принадлежат углероду ^{13}C в оксиэтильных звеньях оксиэтилированного радикала., краевые метильные группы ($-\text{CH}_3$) и метиленовые звенья ($-\text{CH}_2-$) в алкильных радикалах замещенных фенолов представлен широким набором сигналов в области от 10 до 50 м.д. Углероды ароматического кольца представлены на спектре пиками в областях хим. сдвигов 114 м.д. и 140...144 м.д. Триплет при 78 м.д. относится к эталону тетраметилсилану (ТМС).

С учетом быстрых темпов развития компьютерного моделирования структур соединений и симуляции ЯМР ^{13}C нами была сделана попытка построения спектра основного (индивидуального) соединения, входящего в состав ОП-10 (рисунок 3.3.6). Для симулирования спектра использовали программный пакет ACD/Labs 2021. 1.3. (File Version C25E41, Build 123835, 29 Aug 2021).

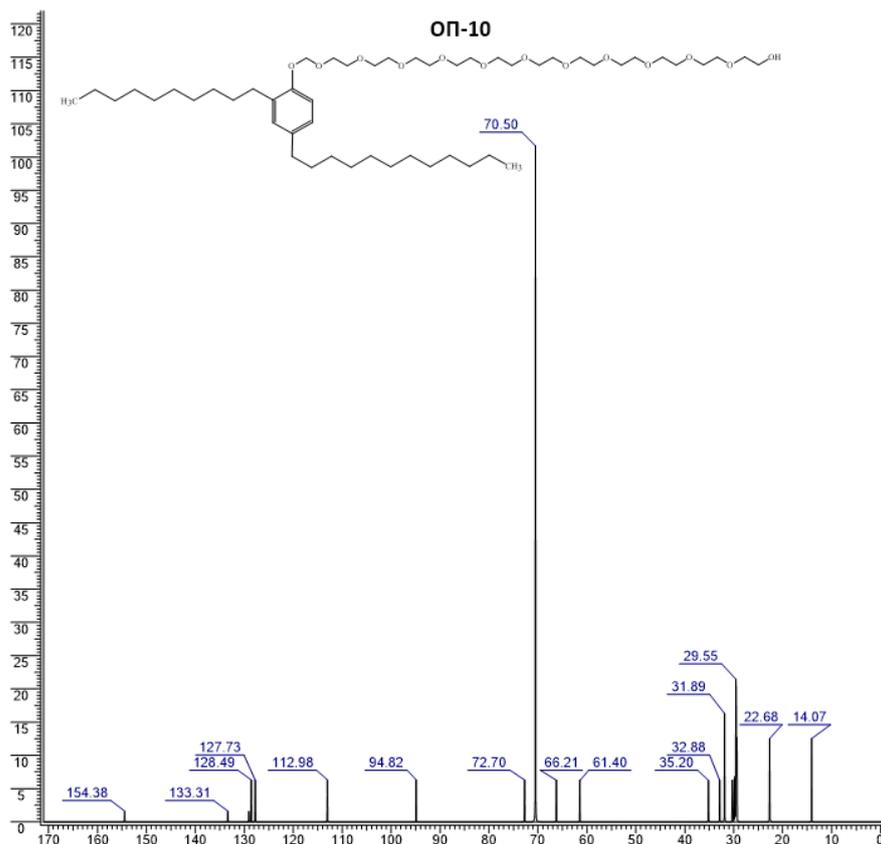


Рисунок 3.3.6 – Симулированный спектр ЯМР ^{13}C активного компонента ОП-10

Если сравнивать симулированный спектр с реально записанным, на построенном спектре особых отклонений нет. Также в области хим.сдвига 70 м.д. сигнал метиленовых углеродов оксиэтилированных звеньев, углерод метильных радикалов и метиленовых звеньев алкильных радикалов в области 14...35 м.д., и ароматических углеродов при 112 и 128 м.д.

Широко популярный катионный ПАВ – Нефтенол ГФ в товарной форме поставляется в водно-спиртовом растворе, поэтому прописать реальный спектр ЯМР ^1H и ^{13}C не представляется возможным. Поэтому для соотношения сигналов образца нефти и катионного ПАВ был симулирован спектр ЯМР ^{13}C с помощью программного модуля. Симулированный спектр представлен на рисунке 3.3.7.

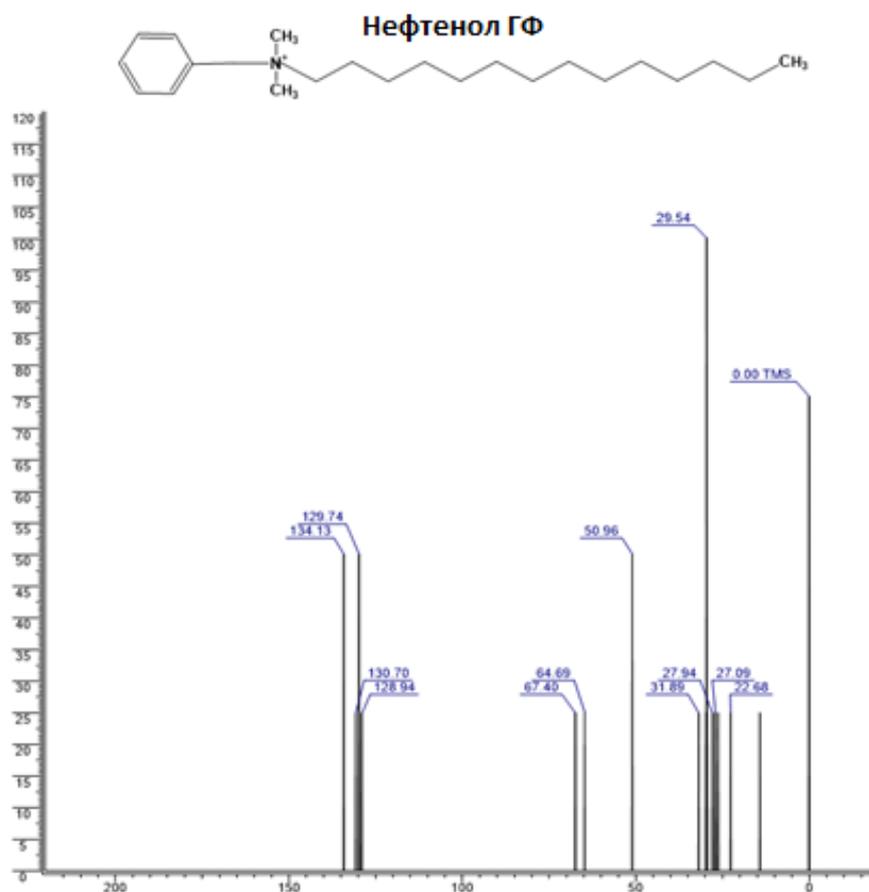


Рисунок 3.3.7 – Симулированный ЯМР ^{13}C спектр Нефтенола ГФ

На симулированном спектре ЯМР ^{13}C нефтенола, также как и на спектре образца нефти отчетливо видно преобладание сигналов метиленовых звеньев – CH_2 - в области 27...29 м.д., синглет при 50,96 м.д. относится к метильным группам при четвертичном азоте, область хим.сдвигов в диапазоне 128...134 м.д. принадлежат углеродам бензольного кольца.

Если подвести итоги анализов спектров ЯМР ^1H и ^{13}C образцов нефти, ОП-10 и симулированные спектры ПАВ, можно сделать вывод, спектр ЯМР ^{13}C Нефтенола ГФ в большей степени соответствует алифатическим компонентам образца нефти Ромашкинского месторождения, и априори Нефтенол ГФ должен в большей степени совмещаться с ней и иметь поверхностное натяжение наименьшее по сравнению с другими ПАВ, что и подтвердилось результатами исследований, изложенными в разделе 3.4.

3.4 Исследование поверхностного натяжения растворов ПАВ

Оптимальную концентрацию ПАВ в водном растворе определяют согласно ГОСТ 29232-91 «Определение критической концентрации мицеллообразования».

Методика основана на определении зависимости межфазного натяжения водного раствора ПАВ на границе с керосином от натурального логарифма концентрации ПАВ в этом растворе. На построенном графике определяется точка перегиба, которая характеризует критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ) – концентрация ПАВ, при превышении которой происходит появление увеличение концентрации мицелл в растворе [23]. Если данная точка на графике отсутствует – это означает недостаточную для мицеллообразования концентрацию (рисунок 3.4.1).

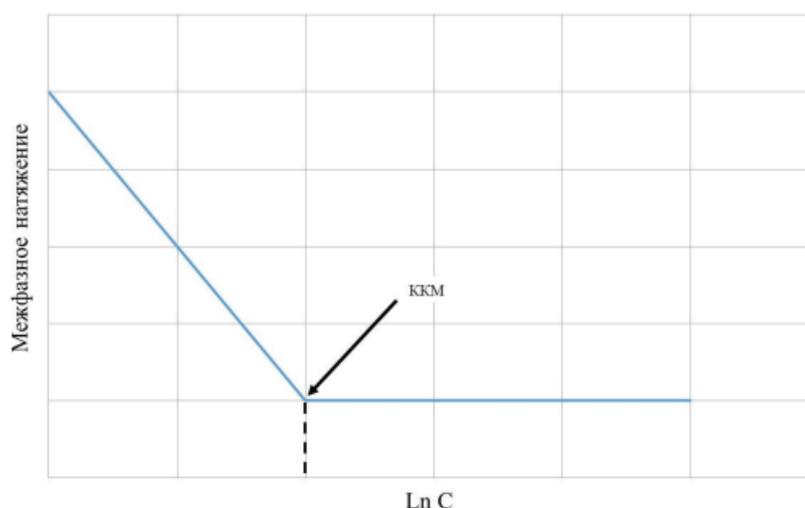


Рисунок 3.4.1 – График для определения ККМ на границе «дистиллированная вода – керосин»

На рисунке 3.4.2 представлен график зависимости межфазного натяжения на границе «дистиллированная вода – керосин» от массовой концентрации ПАВ в воде. При пересчете концентрации раствора ПАВ был построен график (рисунок 3.4.3), из которого видно, что ККМ для данных условий соответствует концентрации 1% масс.

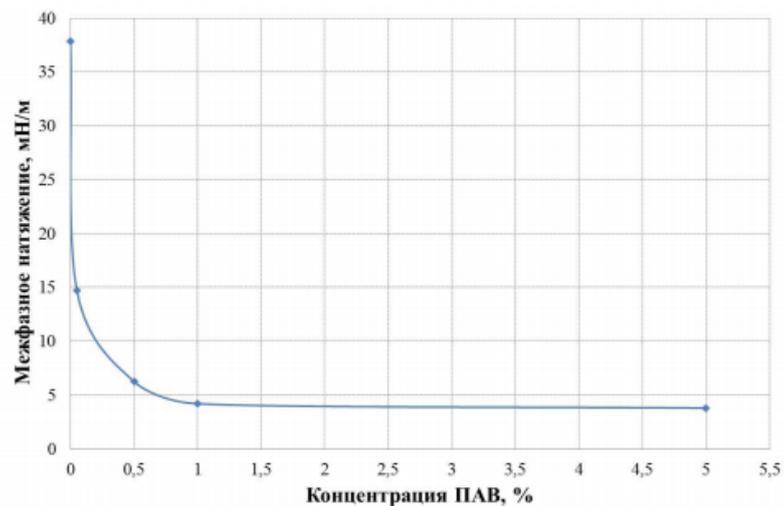


Рисунок 3.4.2 – Межфазное натяжение на границе «дистиллированная вода – керосин» в зависимости от массовой концентрации ПАВ в воде

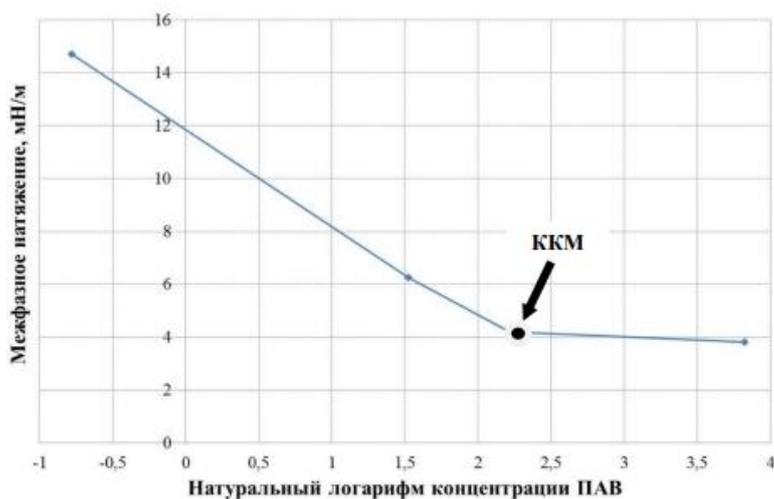


Рисунок 3.4.3 – Межфазное натяжение на границе «дистиллированная вода – керосин» в зависимости от натурального логарифма массовой концентрации ПАВ в воде

Для определения межфазного натяжения на границе раздела сред используется автоматизированный прибор для измерения краевого угла смачивания EASYDROP (система, анализирующая форму капли). Данная исследовательская установка используется для изучения молекулярно-поверхностных свойств твердых тел и жидкостей. Специальная видеокамера в составе установки позволяет определить краевой угол смачивания в том числе и в динамике при времени жизни капли от 0,1 с. Также она позволяет определять методом висящей капли по ее форме и размерам поверхностное натяжение на разделе фаз. При этом важным условием является нахождение в гидромеханическом равновесии всей измерительной системы.

Ход эксперимента:

1) В рамках подготовки к проведению эксперимента подготавливались водные растворы ПАВ (ПАВ в дистиллированной воде). Для этого в колбы одинакового объема добавлялась дистиллированная вода объемом 30 мл, и к ней добавлялось ПАВ до достижения заданных массовых концентраций в конечном растворе (0,1; 0,2; 0,5; 1 и 2%). Полученные таким образом образцы помещались на поверхность магнитной мешалки, а в них помещался магнитный якорь, и таким образом под действием магнитного поля перемешивались в течении 30 минут.

2) Подготовленный таким образом образец набирался в специальный шприц с винтовым дозирующим устройством и помещается в установку EASYDROP. Кончик шприца должен быть полностью помещен в жидкость измерения (керосин) и находится в кадре видеокамеры.

3) Поворотом винта на шприце, производили дозирование раствора ПАВ, которое приводит к образованию падающих капель. Данный процесс фиксировался видеокамерой, а полученный видеофайл обрабатывался в специальном программном обеспечении, что позволяет получить численное значение поверхностного натяжения. Программное обеспечение в автоматическом режиме производит 3 замера поверхностного натяжения и выдает среднее – искомое значение.

4) Результаты проведенных исследований свели в таблицу 3.4.1 и построили график зависимости поверхностного натяжения от концентрации ПАВ в воде (рисунок 3.4.4)

Таблица 3.4.1 - Результаты измерения межфазного натяжения на границе «водный раствор ПАВ – керосин» в зависимости от концентрации ПАВ

Марка ПАВ	Конц. ПАВ (масс.), %	σ_1 , мН/м	σ_2 , мН/м	σ_3 , мН/м	σ (среднее), мН/м
Неонол АФ9-12	0	45,505	45,505	45,505	45,505
	0,1	7,08	7,62	7,1	7,280
	0,2	5,58	4,85	6,06	5,497
	0,3	3,7	3,92	3,88	3,833
	0,4	1,9	1,87	2,02	1,930
	0,5	0,818	0,847	0,835	0,833
	1	0,117	0,115	0,127	0,120

Продолжение таблицы 3.4.1

Марка ПАВ	Конц. ПАВ (масс.), %	σ_1 , мН/м	σ_2 , мН/м	σ_3 , мН/м	σ (среднее), мН/м
Неонол АФ9-12	1,5	0,120	0,120	0,120	0,120
	2	0,120	0,120	0,120	0,120
ДОН-А	0	45,505	45,505	45,505	45,505
	0,1	13,71	13,62	15,72	13,793
	0,2	9,11	11,06	10,73	10,300
	0,5	4,36	4,87	4,6	4,610
	1	4,22	4,2	4,1	4,173
	1,5	4,27	4,19	3,99	4,150
	2	4,13	3,95	4,16	4,080
ЧАС-М	0	45,505	45,505	45,505	45,505
	0,1	24,84	28,17	27,86	27,322
	0,2	11,94	13,29	11,737	12,322
	0,5	5,63	3,02	4,08	4,243
	1	2,97	3,12	2,73	2,940
	1,5	3,37	2,25	2,16	2,593
	2	2,150	2,150	2,150	2,150
Синол КАМ	0	45,505	45,505	45,505	45,505
	0,1	4,25	5,2	6,4	5,283
	0,2	2,2	2,5	2,26	2,320
	0,5	1,26	1,55	1,43	1,413
	1	0,821	0,988	1,1	0,969
	1,5	0,929	0,818	0,791	0,846
	2	0,71	1,02	0,973	0,901
Нефтенол ГФ	0	45,505	45,505	45,505	45,505
	0,1	2,17	1,89	2,26	2,107
	0,2	0,683	0,504	0,514	0,567
	0,5	0,398	0,386	0,392	0,392
	1	0,253	0,274	0,207	0,245
	1,5	0,245	0,245	0,245	0,245
	2	0,245	0,245	0,245	0,245
МЛ-80	0	45,505	45,505	45,505	45,505
	0,1	5,33	5,27	5,11	5,237
	0,2	4,88	5,23	5,06	5,057
	0,5	5	5,05	4,9	4,983
	1	4,15	4,01	4,13	4,097
	1,5	4,06	4,01	3,97	4,013
	2	3,92	4	3,97	3,963
ГФ-1 марка В	0	45,505	45,505	45,505	45,505
	0,1	17,12	17,64	17,34	17,367
	0,2	12,67	12,8	11,99	12,487
	0,3	7,36	6,65	7,5	7,17
	0,5	5,52	5,69	5,75	5,653
	1	5,35	5,51	5,4	5,420
	1,5	5,26	5,1	5,32	5,227
	2	5,05	5,23	5,11	5,130
ДДП	0	45,505	45,505	45,505	45,505
	0,1	3,84	4,51	3,13	3,827
	0,2	1,62	1,55	1,73	1,633
	0,5	0,891	0,616	0,879	0,795
	1	0,523	0,484	0,564	0,520
	1,5	0,562	0,566	0,494	0,536
	2	0,556	0,494	0,526	0,525

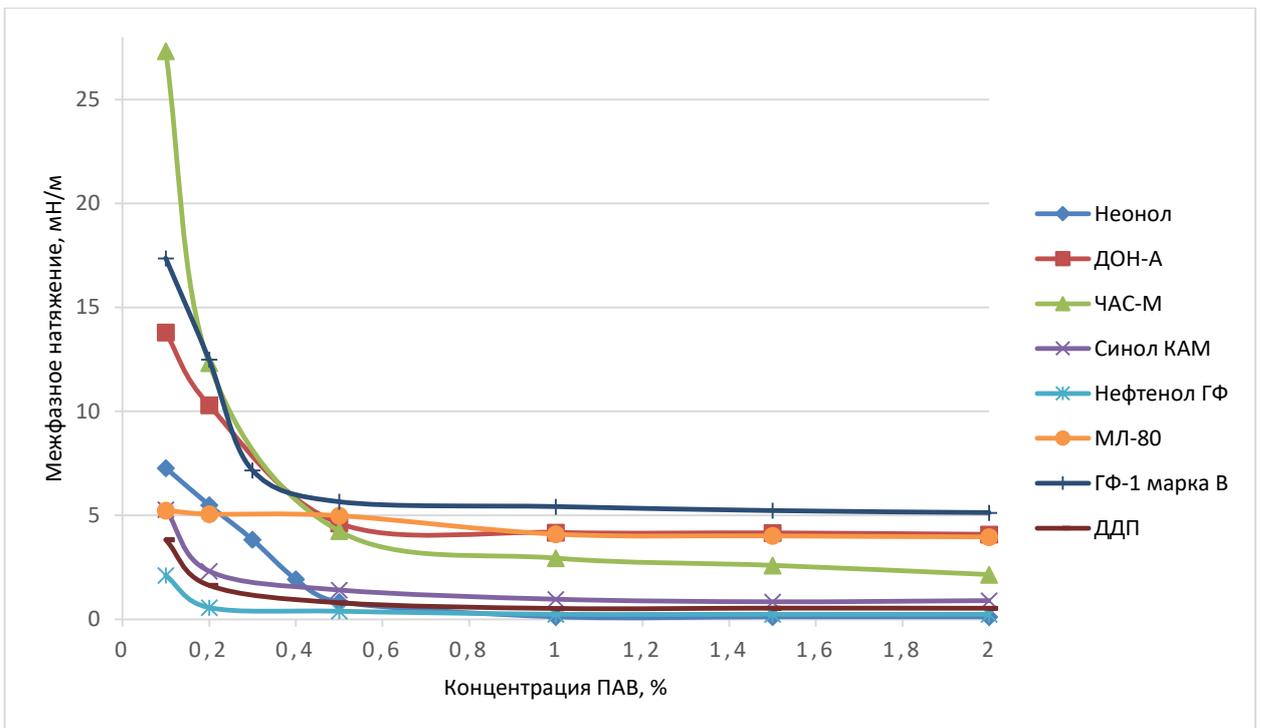


Рисунок 3.4.4 - Значение межфазного натяжения на границе «водный раствор ПАВ – керосин» в зависимости от массовой концентрации ПАВ в воде

Далее для определения критической концентрации мицеллообразования исследуемых растворов был построен график зависимости межфазного натяжения от натурального логарифма концентрации ПАВ в воде (рисунок 3.4.5).

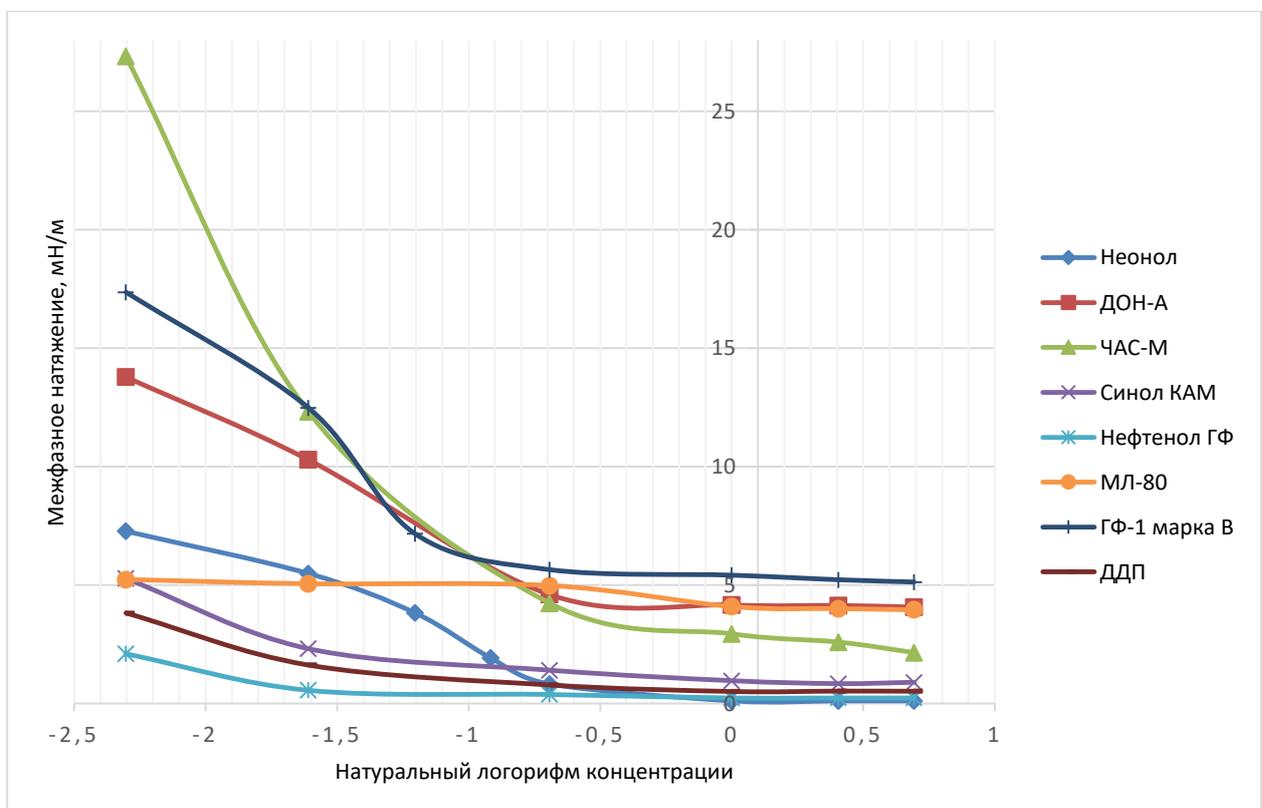


Рисунок 3.4.5 – Определение ККМ по перегибу зависимости межфазного натяжения на границе «дистиллированная вода – керосин» от натурального логарифма концентрации ПАВ

В таблице 3.4.2 представлены результаты определения ККМ по перегибу зависимости межфазного натяжения на границе «дистиллированная вода – керосин» от натурального логарифма концентрации ПАВ.

Таблица 3.4.2 - Результаты определения ККМ по перегибу зависимости межфазного натяжения на границе «дистиллированная вода – керосин» от натурального логарифма концентрации ПАВ

Марка ПАВ	Тип ПАВ	Эффективная концентрация, % масс.	Межфазное натяжение, мН/м
Неонол АФ 9-12	Неионогенный ПАВ	0,5	0,8
МЛ-80Б	Неионогенный ПАВ	0,2	5
ДДП	Неионогенный ПАВ	0,2	1,6
ДОН-А	Катионный ПАВ	0,5	4,6
ЧАС-М	Катионный ПАВ	0,5	4,2
Синол КАМ	Катионный ПАВ	0,2	2,3
Нефтенол ГФ	Катионный ПАВ	0,2	0,56
ГФ-1 марка В	Катионный ПАВ	0,5	5,6

3.5 Разработка водного раствора ПАВ

Смесь поверхностно активных веществ, используемая для системы заводнения в условиях поздней стадии разработки, в первую очередь должна обладать высокой нефтеотмывающей способностью и улучшать реологические свойства нефти.

Поскольку объект исследования характеризуется высокой минерализацией пластовых вод, смесь ПАВ, используемых в системе ППД, должна быть представлена поверхностно-активными веществами стойкими к высаливанию. Исследования по определению межфазного натяжения показали, что наибольшей эффективностью обладают Нефтенол ГФ – катионный ПАВ и Неонол АФ 9-12 – неионогенный ПАВ.

ПАВ Нефтенол ГФ (диметилбензилкокаминохлорид) – гидрофобизатор, способствует диффундированию молекул ПАВ в нефть и предотвращает глинонабухание.

ПАВ Неонол АФ 9-12 (оксиэтилированный алкилфенол со степенью оксиэтилирования 12) – гидрофилизатор, позволяющий повысить нефтеотмывающую способность водных растворов.

Для определения наиболее эффективной концентрации компонентов в композиции водного раствора ПАВ были проведены исследования по определению межфазного натяжения на границе керосин – водный раствор ПАВ.

Результаты исследований показали (таблица 3.5.1), что наибольшей эффективностью обладает водный раствор ПАВ с концентрацией Нефтенола ГФ – от 0,05 до 0,25% масс. и Неонола АФ 9-12 – от 0,1 до 0,25% масс.

Таблица 3.5.1 - Результаты измерения межфазного натяжения на границе «водный раствор ПАВ – керосин» в зависимости от концентрации компонентов композиции ПАВ

Нефтенол ГФ, % Неонол, %	0,005	0,01	0,05	0,1	0,25
0,01	6	5,3	2,8	2,8	2,8
0,1	3,2	1,6	0,75	0,75	0,75
0,15	3,2	1,6	0,75	0,75	0,75
0,25	3,1	1,6	0,75	0,75	0,75

Таким образом выявлено, что водный раствор ПАВ с массовыми концентрациями Нефтенола ГФ и Неонола АФ 9-12 0,05% и 0,1% соответственно проявил хорошие синергетические свойства. Совместное использование данных реагентов привело к снижению ККМ в 2 раза по сравнению с ККМ для ДДП, а снижение межфазного натяжения на границе «водный раствор ПАВ – керосин» по сравнению с граничными условиями «керосин – вода» в 60 раз.

Для определения возможности изменения поверхностной активности в течение времени подобранного состава водного раствора ПАВ были произведены измерения межфазного натяжения на границе «керосин – модель пластовой воды с ПАВ».

Таблица 3.5.2 - Результаты измерения межфазного натяжения на границе «водный раствор (модель пластовой воды) ПАВ – керосин» в зависимости от времени

Нефтенол ГФ, % Неонол, %	1 сутки	2 суток	3 суток	4 суток	5 суток
0,05/0,1	0,75	0,76	0,75	0,79	0,8

Результаты исследований показали, что подобранная смесь водных растворов ПАВ показывает низкие значения ККМ, которые не изменяются в течение времени. В свою очередь это показывает, что ПАВ сохраняет свою эффективность в пластовых условиях с течением времени.

3.6 Исследование процесса диффузии ПАВ из водного раствора в нефть

Одним из минусов применения ПАВ в системе ППД является высокая адсорбция на стенках пласта коллектора активного вещества. Однако в работах Рогачева М.К. и его учеников [41, 60, 61, 69, 79] показано, что помимо процессов адсорбции происходит активный переход (диффузия) молекул ПАВ из водных растворов в нефть, результатом чего является улучшение ее реологических свойств, и это необходимо учитывать при выборе оптимальной концентрации компонентов композиции ПАВ в водном растворе.

Косвенно оценить диффузию молекул ПАВ из водного раствора в нефть можно по динамике изменения межфазного натяжения нефти (после ее контакта с водным раствором ПАВ) на границе с дистиллированной водой.

Данное лабораторное исследование проводилось для разработанной композиции ПАВ и ее компонентов в отдельности. Для разработанной композиции концентрация Нефтенола ГФ оставалась неизменной – 0,05%, а концентрация Неонола изменялась. Исходные концентрации для Нефтенола ГФ, Неонола и Неонола в смеси составляли: 0,01; 0,05; 0,1; 0,5 и 1% масс.

На основе этих концентраций были подготовлены водные растворы ПАВ (5 шт.), позволяющие определить количество продиффундировавшего в нефть активного вещества. Затем, определив межфазное натяжение этих растворов на границе с нефтью, построили калибровочный график (рисунок 3.6.1).

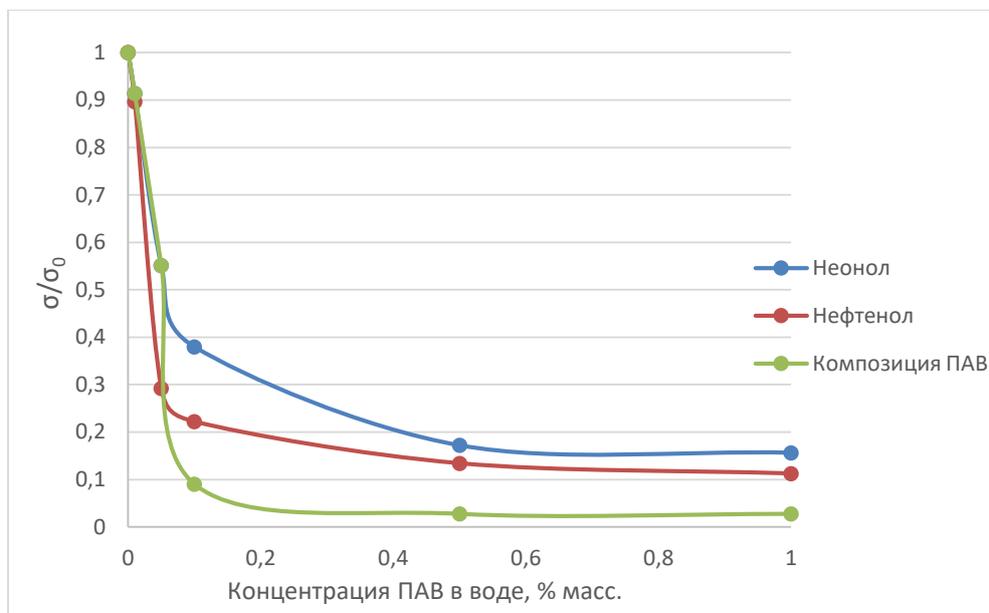


Рисунок 3.6.1 – Калибровочный график для определения межфазного натяжения водных растворов ПАВ на границе с нефтью (σ_0 – межфазное натяжение исходной нефти)

Для определения количества продиффундировавшего в нефть ПАВ приготовили 6 растворов с различной концентрацией. В приготовленные растворы в соотношении 1:1 добавили пробы нефти.

Для исследования была отобрана проба нефти со следующими компонентным составом и свойствами: смолы - 12,5%, парафины - 3,7%, асфальтены - 1,69%, плотность - 916 кг/м³, вязкость - 97,2 мПа·с.

Для обеспечения равномерной диффузии ПАВ в нефть образцы периодически перемешивали, предотвращая всплывания пленки нефти. Для определения межфазного натяжения из образцов производили отбор нефти через 1, 5, 10 и 15 суток и производили замер методом всплывающей капли на границе «нефть – дистиллированная вода». В результате был построен график изменения концентрации ПАВ в течение времени (рисунок 3.6.2).

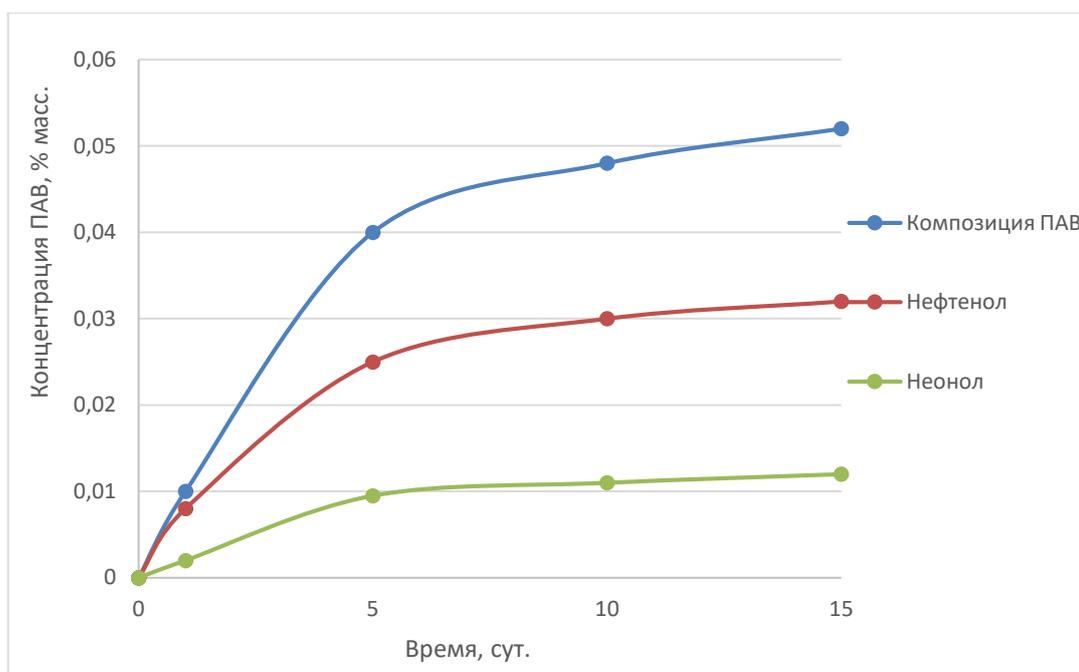


Рисунок 3.6.2 – Изменение концентрации ПАВ в нефти в процессе диффузии из водного раствора

Анализ полученных результатов показал, что разработанная композиция ПАВ в отличие от отдельных ее компонентов с большей интенсивностью диффундирует в нефть, а значит в большей мере влияет на реологические свойства нефти и ее структурообразующие компоненты (асфальтены и парафины).

3.7 Исследование влияния ПАВ на асфальтены в нефти. Коэффициент флокуляции

Для оценки влияния рекомендуемой композиции ПАВ на нефть использовался «капиллярный» метод, главной характеристикой которого является коэффициент флокуляции. Суть метода состоит в нанесении раствора поверхностно-активного вещества в нефти через капилляр на фильтровальную бумагу (типа «синяя лента»), которая удерживает тяжелые компоненты (дисперсные частицы) в центре растекающейся капли [26]. По внешнему виду растекающегося пятна судят о наличии в пробе крупных агрегатов асфальтенов. В случае если пятно имеет равномерную окраску, то в такой нефти отсутствуют такие агрегаты, а гетерогенная окраска свидетельствует о их наличии.

Коэффициент флокуляции определяется по формуле (3.1):

$$K_{\phi} = \frac{V_{\text{H}}}{(V_{\text{H}} + x_{\text{min}})}; \quad (3.1)$$

где x_{min} – минимальный объём n-гексана, который необходимо добавить в объём анализируемой нефти V_{H} для обнаружения гетерогенного пятна на фильтровальной бумаге.

Результаты исследования влияния ПАВ на асфальтены в нефти представлены на рисунке 3.7.1.

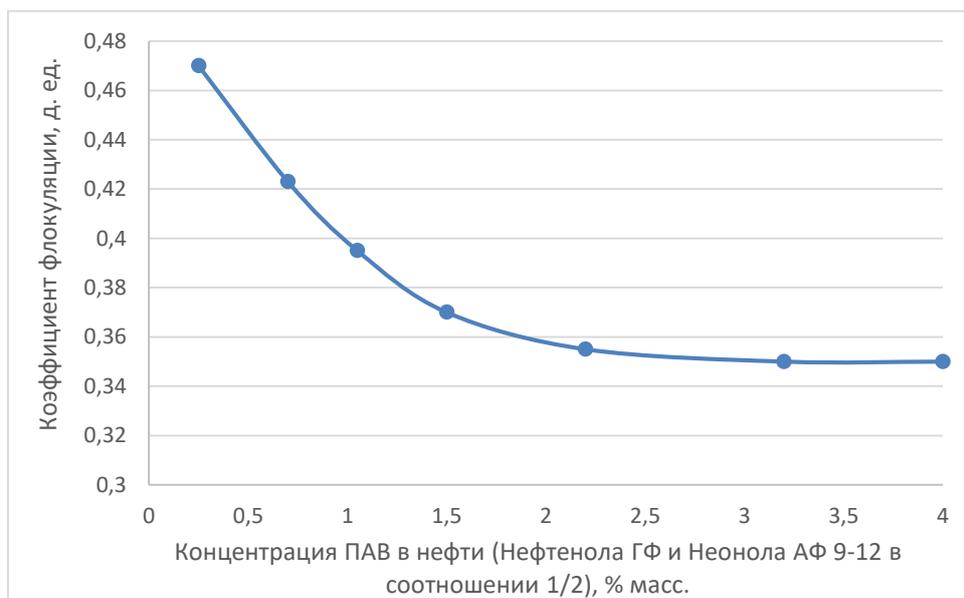


Рисунок 3.7.1 – Зависимость коэффициента флокуляции асфальтенов в нефти от содержания в ней ПАВ

Как видно из рисунка 3.7.1, при добавлении к нефти компонентов водного раствора ПАВ (Нефтенола ГФ и Неонола АФ 9-12 в соотношении 1/2) с ростом концентрации ПАВ (от 0 до 4% масс.) коэффициент флокуляции асфальтенов в нефти уменьшается, что свидетельствует об уменьшении размеров их частиц в результате диспергирующего действия ПАВ, что должно привести к улучшению реологических свойств нефти. Помимо этого, увеличение дисперсности асфальтенов приводит к усилению их поверхностной активности, как природных ПАВ, что, как показано в работе [78], должно привести к снижению температуры насыщения нефти парафином и температуры ее застывания.

3.8 Исследование влияния ПАВ на температуру застывания нефти

Для парафинистых нефтей одним из наиболее важных технологических параметров является температура застывания. Для изучения этого показателя использовалась проба нефти Ромашкинского месторождения. Исследования проводились на автоматизированном аппарате ТПЗ-ЛАБ 22 (рисунок 3.8.1), который предназначен для автоматического определения температур помутнения, застывания и определения предела текучести в рамках ГОСТ 20287 (метод Б), ГОСТ 5066, ГОСТ 5950, EN 23015, ISO 3015, ISO 3016, IP 15 [23,24].



Рисунок 3.8.1 – Автоматический аппарат ТПЗ-ЛАБ-22

Депрессорный эффект ΔT рассчитывался по формуле (3.2):

$$\Delta T = T_{\text{исх}} - T_{\text{комп}} \quad (3.2)$$

где $T_{\text{исх}}$ – температура застывания исходной нефти, °С;

$T_{\text{комп}}$ – температура застывания нефти с композицией ПАВ, °С.

Результаты эксперимента представлены в таблице 3.7.1.

Таблица 3.7.1 - Результаты определения температуры застывания парафинистой нефти после добавления композиции ПАВ

Концентрация композиции ПАВ в нефти, % масс.	Температура застывания, °С	Депрессорный эффект, °С
0	-23	0
0,05	-25	2
0,1	-27	4
0,5	-30	7
1	-33	10

Полученные результаты показали, что при добавлении в пробу нефти композиции ПАВ в диапазоне концентраций от 0 до 1% масс. происходит снижение температуры застывания. Это говорит о хороших депрессорных свойствах подобранной композиции ПАВ, а температуры застывания нефти при ее использовании приближаются к средним температурам в зимний период на территории России.

3.9 Исследование влияния ПАВ на температуру насыщения нефти парафином

В исследовательской практике нет единого стандарта для определения температуры насыщения нефти парафином. Одним из распространённых методов считается оптический метод, основывающийся на визуальной оценке количества образовавшихся кристалликов парафина при снижении температуры [90].

Для изучения данного показателя использовался микроскоп Axio Lab A1 (Carl Zeiss, Германия), обладающий увеличительной способностью до 400 раз и проба нефти Ромашкинского месторождения. В данной пробе растворяли подобранную композиции ПАВ с концентрацией от 0 до 1 % масс.

Методика проведения эксперимента заключалась в постепенном снижении температуры проб нефти с композицией ПАВ с 45 °С до 15 °С. Микроструктуру полученных растворов при разных температурах замеряли с помощью микроскопа. Для определения эффективности в качестве образца сравнения использовался образец без композиции ПАВ (рисунок 3.9.1).

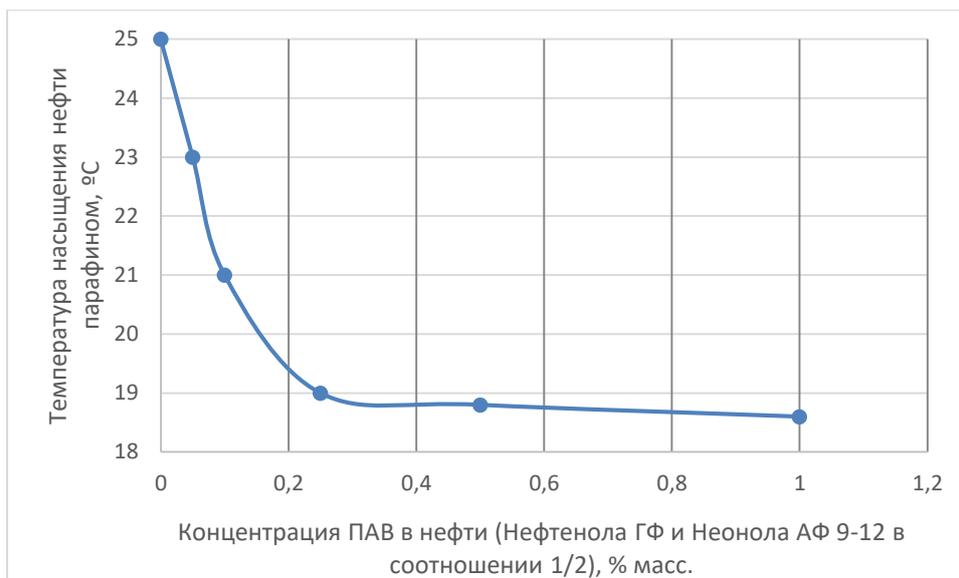
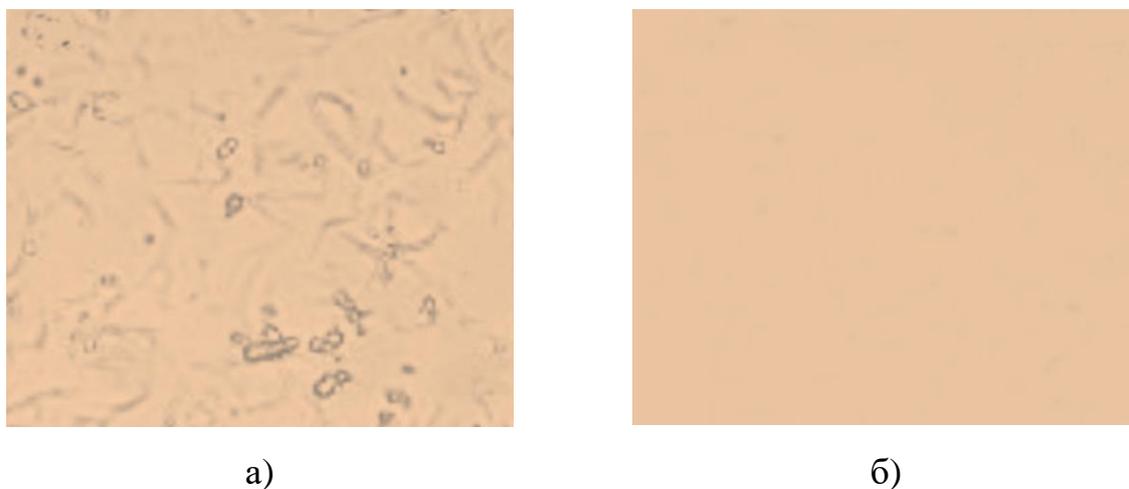


Рисунок 3.9.1 – Зависимость температуры насыщения нефти парафином от концентрации ПАВ

Из полученных результатов видно, что температура насыщения нефти с массовым содержанием парафина 4% составляет 25°C. В ходе данных исследований была подобрана оптимальная концентрация подобранного состава в нефти, которая составила 0,25% (после достижения данной концентрации температура насыщения практически не изменяется). При добавлении ПАВ температура насыщения парафином снизилась на 6°C. Для визуальной оценки действия композиции ПАВ сделали микроснимки образца нефти с добавлением ПАВ (концентрация 0,25%) и без добавления при температуре 25°C (рисунок 3.9.2).



а)

б)

Рисунок 3.9.2 – Микроснимки растворов при температуре 25 °C

а) нефть (4% масс. парафина); б) нефть с добавлением композиции ПАВ (0,25% масс.)

Для подтверждения полученных результатов, была проведена косвенная оценка температуры насыщения нефти с помощью реологических исследований. Исследования проводились на автоматизированном анализаторе вязкости - реометре Physica MCR (Anton Paar, Австрия) по методике, описанной в разделе 2.4 в диапазоне температур от 45 до 10°C.

Для оценки влияния разработанной композиции ПАВ на температуру насыщения нефти парафином использовались две пробы нефти:

- 1) проба нефти (содержание парафина – 4% масс);
- 2) проба нефти (содержание парафина – 4% масс) + 0,25% масс. композиция ПАВ.

Полученные в ходе реологических исследований результаты показали, что рост вязкости в том числе за счет структурообразования при добавлении подобранного состава ПАВ в пробу нефти начинается при меньших температурах. Из графика (рисунок 3.9.3) видно, что процесс роста вязкости нефти с поверхностно-активным веществом начинается при температуре на 4–5°C меньше, чем без использования композиции ПАВ.

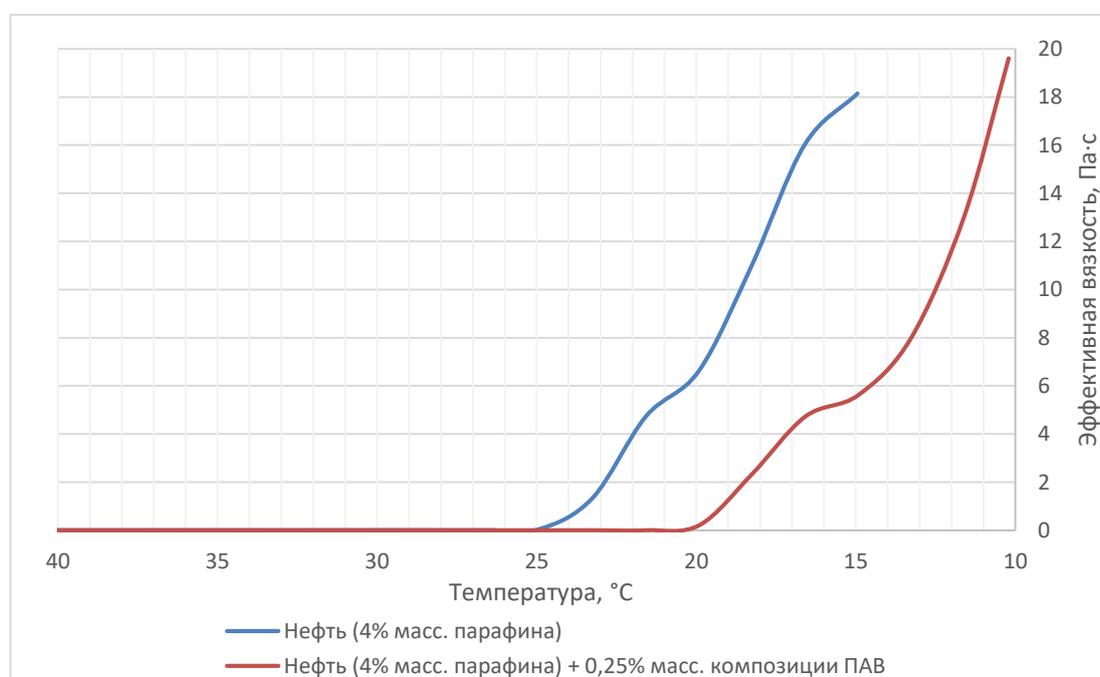


Рисунок 3.9.3 – Зависимость эффективной вязкости нефти без добавления и с добавлением ПАВ

Для визуальной проверки результатов реологических исследований были сделаны микроснимки нефти с ПАВ при температуре 25 и 20 °C (рисунок 3.9.4).

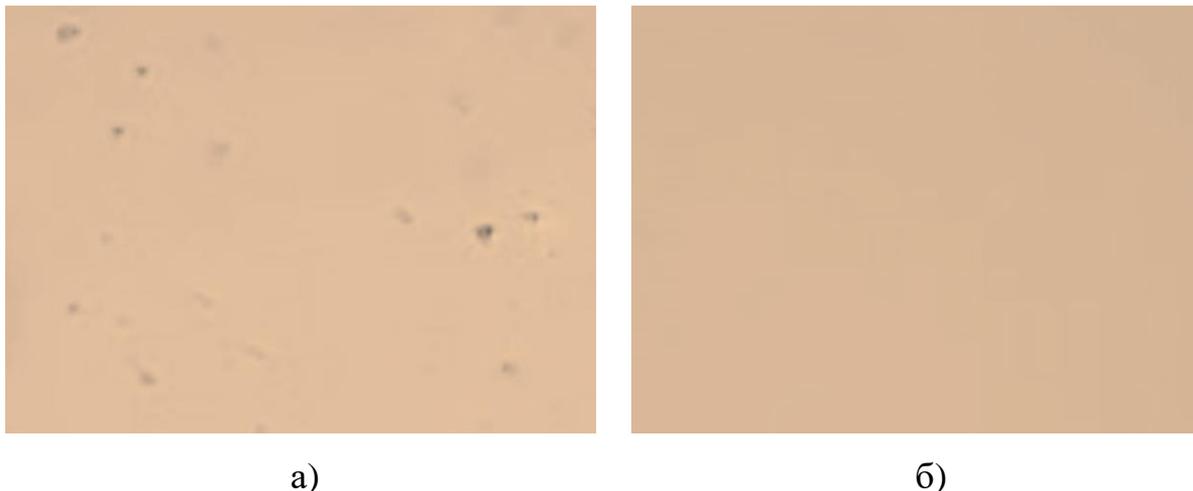


Рисунок 3.9.4 – Снимки растворов нефти с композицией ПАВ при температурах:
а) 20 °С; б) 25°С.

Анализ полученных снимков показал, что при температуре 25°С в приготовленном растворе не наблюдается твердых частиц. При этом при снижении температуры до 20 °С наблюдается образования твердых частиц парафина, следовательно, можно сделать вывод о том, что образование первых кристалликов парафина происходит при температуре 21°С.

Результаты, полученные в ходе выполнения микроскопических и реологических исследований показали, что подобранная композиция ПАВ обладает хорошими депрессорными свойствами. Добавление ее в нефть приводит к снижению температуры насыщения нефти парафином, а значит данная композиции может быть рекомендована к практическому использованию.

3.10 Исследование влияния композиции ПАВ на реологические свойства нефти

Использование ПАВ в системе ППД как правило приводит не только к гидрофилизации коллектора, доотмыву остаточной нефти и снижению поверхностного натяжения на разделе нефть-вода, но и изменяет реологические свойства нефти.

Для оценки влияния подобранной композиции ПАВ на реологические свойства нефти были проведены исследования на ротационном вискозиметре Rheotest RN 4.1. Эксперимент основывался на получении зависимости вязкости нефти от напряжения сдвига при 37°С. Для проведения эксперимента

использовалась сырая нефть Ромашкинского месторождения (плотностью 916 кг/м³, с содержанием смол - 12,5%, парафинов - 3,7%, асфальтенов - 1,69%). Перед проведением исследований проба нефти помещалась в термошкаф при температуре 50°C для стабилизации и отделения легких фракций, которые могут повлиять на реологические свойства. После этого проба разделялась на 2 образца, в один из которых была добавлена композиция ПАВ (Нефтенола ГФ и Неонола АФ 9-12 в соотношении 1 : 2), подобранная в разделе 3.5, но с концентрацией активного вещества 0,125% масс. (концентрация определена с учетом возможных потерь ПАВ за счет адсорбции на поверхности горной породы и диффузионного перехода из водного раствора в нефть).

Эксперимент проводился согласно следующему алгоритму:

- 1) на образец воздействовали нарастающим напряжением сдвига в течение 300 с;
- 2) в течение 300 с происходила стабилизация напряжения сдвига;
- 3) напряжение сдвига снижалось до 0 в течение 300 с.

Результаты проведенных исследований представлены на рисунках 3.10.1 и 3.10.2.

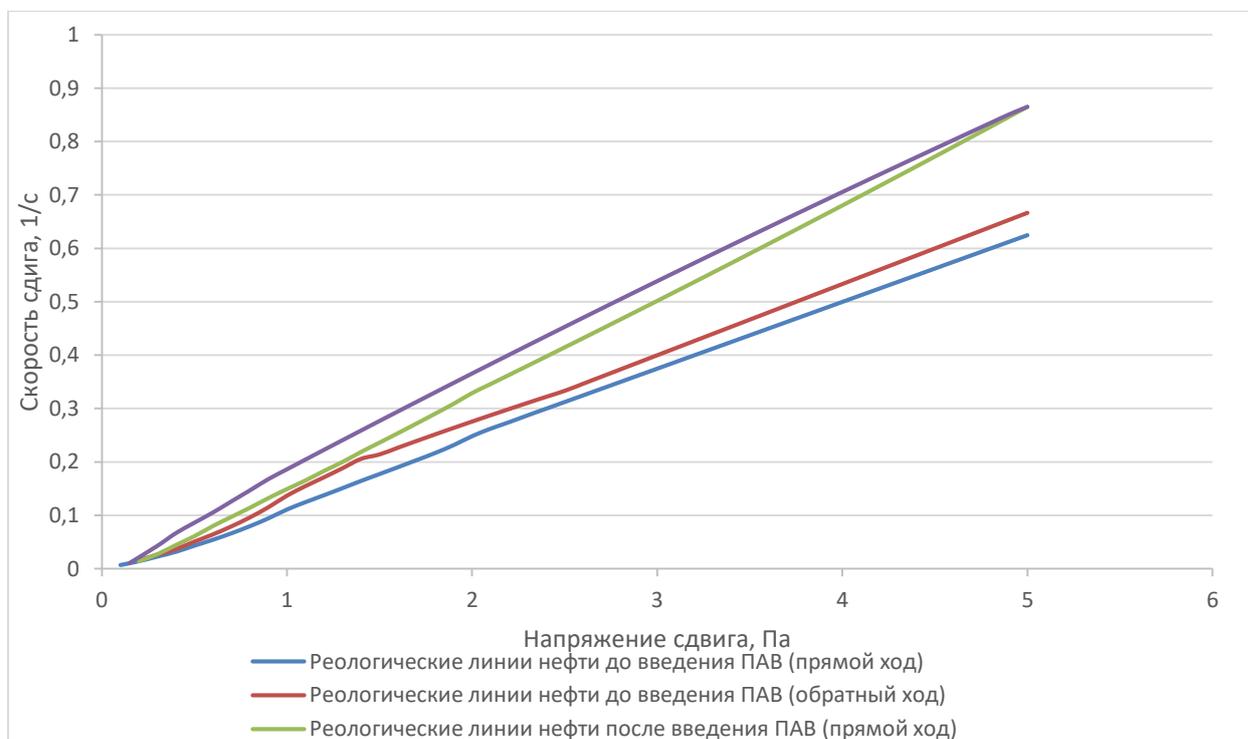


Рисунок 3.10.1 – Реологические кривые нефти Ромашкинского месторождения

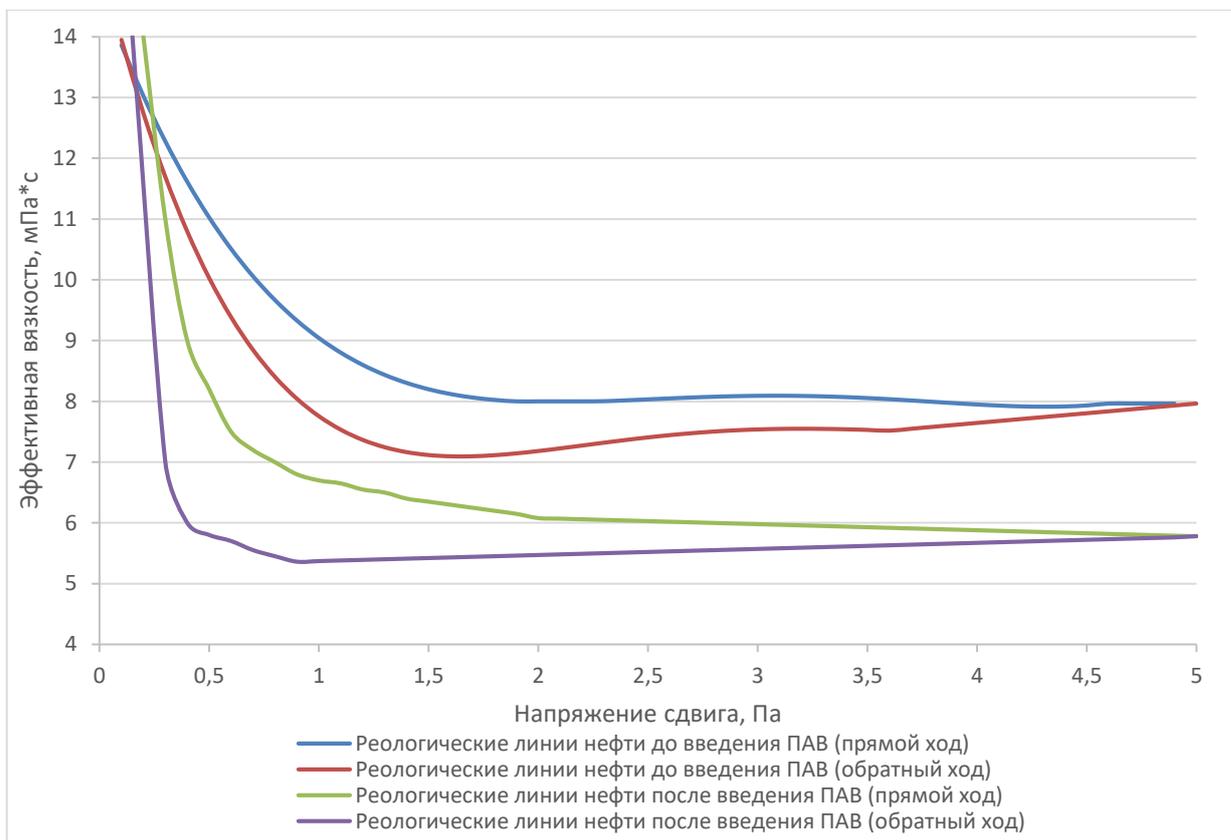


Рисунок 3.10.2 – Зависимость эффективной вязкости нефти от напряжения сдвига до и после введения ПАВ

При заданном температурном режиме (37 °С) выпадение из нефти органических веществ практически не наблюдается, а уменьшение вязкости в образце с ПАВ связано, в первую очередь, с разрушением структурообразующих связей асфальтенов.

3.11 Выводы к главе 3

1) Обоснована и разработана композиция ПАВ для закачки в нефтяной пласт в виде водных растворов, представляющая собой смесь двух поверхностно-активных веществ – катионного ПАВ Нефтенол ГФ (алкилпроизводные диметилбензилкокаминохлорида) и неионогенного ПАВ Неонол АФ 9-12 (оксиэтилированные алкилфенолы со степенью оксиэтилирования 12) в соотношении 1 : 2.

2) Проведенные ЯМР-исследования показали, что компоненты разработанной композиции ПАВ соответствуют природе нефти Ромашкинского месторождения.

3) Компоненты разработанной композиции ПАВ способны диффундировать из водного раствора в нефть, оказывая депрессорно-диспергирующее действие на структурообразующие компоненты пластовой нефти (асфальтены и парафины), вследствие чего у нефти снижаются температура застывания и температура насыщения парафином и улучшаются реологические и фильтрационные свойства.

ГЛАВА 4 ТЕХНОЛОГИЯ ЗАВОДНЕНИЯ НЕФТЯНОГО ПЛАСТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗРАБОТАННОЙ КОМПОЗИЦИИ ПАВ

Для достижения поставленной в диссертационной работе цели - повышение степени извлечения остаточной нефти из терригенных коллекторов на поздней стадии разработки месторождений высокопарафинистых нефтей в условиях, осложненных образованием органических отложений в системе «пласт-скважина» (при пониженной пластовой температуре и высокой обводненности) – разработана и предлагается к промышленному внедрению технология физико-химического воздействия на пластовую систему путем площадной закачки водного раствора разработанной композиции ПАВ через нагнетательные скважины системы ППД одним из наиболее распространенных методов [32]:

- 1) методом непрерывной закачки слабоконцентрированного водного раствора ПАВ (0,1%-ной концентрации);
- 2) методом циклической закачки малообъемных оторочек водного раствора ПАВ высокой концентрации (5-10 %-ной концентрации).

Результаты исследований, представленные в Главе 3, показали, что закачка водного раствора разработанной композиции ПАВ в продуктивный пласт может обеспечить доставку поверхностно-активных компонентов в остаточную нефть за счет их диффузионного перехода из водного раствора. В результате этого происходит снижение межфазного натяжения на границе «нефть-вода», температуры насыщения нефти парафином и улучшение ее реологических и фильтрационных свойств.

Целесообразность применения данной технологии на объекте исследований и подобных месторождениях связана, в первую очередь, с относительно низкими начальными пластовыми температурами (до 40 °С), которые, как показывает опыт разработки ряда нефтяных залежей, может снижаться почти в два раза [72], что повышает риск возникновения органических отложений в поровом пространстве (это подтверждается результатами исследований, представленных во второй главе).

Все работы, осуществляемые в рамках предлагаемой технологии, являются

общепринятыми и подробно рассматриваться не будут. Стоит отметить, что данные технологические операции необходимо проводить с индивидуальным подходом к каждой скважине.

4.1 Метод непрерывной закачки слабоконцентрированного раствора ПАВ

В промышленной практике возможны два варианта закачки ПАВ через нагнетательные скважины системы ППД - с начала ввода системы ППД в эксплуатацию или после закачки некоторого объема воды в пласт.

Как показывают промышленные наблюдения в условиях нашего объекта исследований (поздняя стадия разработки и огромные объемы воды, закаченные через систему ППД), перед началом закачки ПАВ в пласт необходимо провести подготовку водоводов, эксплуатационных колонн и НКТ (очистку от продуктов коррозии) для предотвращения возможного загрязнения ПЗП и снижения приемистости нагнетательных скважин. Промывку внутрипромысловых коммуникаций и нагнетательных скважин производят 0,1%-ным раствором соляной кислоты. Если после промывки скважин происходит увеличение уровня столба жидкости в стволе, необходимо произвести операции по очистке забоя.

Нагнетательные скважины, подключенные к одной кустовой насосной станции, обычно сильно отличаются приемистостью (от 180-220 м³/сут до 800-1000 м³/сут). В таких случаях необходимо временно ограничить или приостановить закачку воды в скважины с большой приемистостью до восстановления (увеличения) приемистости остальных скважин.

Для контроля за концентрацией ПАВ в закачиваемой жидкости и добываемой продукцией необходимо организовать отбор проб на устьях добывающих и нагнетательных скважинах, а также на водоводах системы ППД.

Водные растворы ПАВ в систему ППД в целом по месторождению и по отдельным его участкам необходимо начинать только после завершения подготовительных работ.

Закачка в пласт водного раствора разработанной композиции двух ПАВ производится непрерывно, при этом концентрация каждого ПАВ в водном растворе определяется на основании лабораторных испытаний. Оптимальная

концентрация в водном растворе составляет: для Нефтенола ГФ – 0,05% масс., для Неонола АФ 9-12 – 0,1% масс.

Растворы ПАВ получают путем дозирования их компонентов в закачиваемую воду. Целесообразно осуществлять дозирование концентрированных ПАВ в систему ППД на КНС (рисунок 4.1.1) с помощью установок типа УДПВ (рисунок 4.1.2). Данные установки обеспечивают прием и хранение ПАВ с автоцистерн, подогрев, циркуляцию (перемешивание) и дозирование реагентов [32].

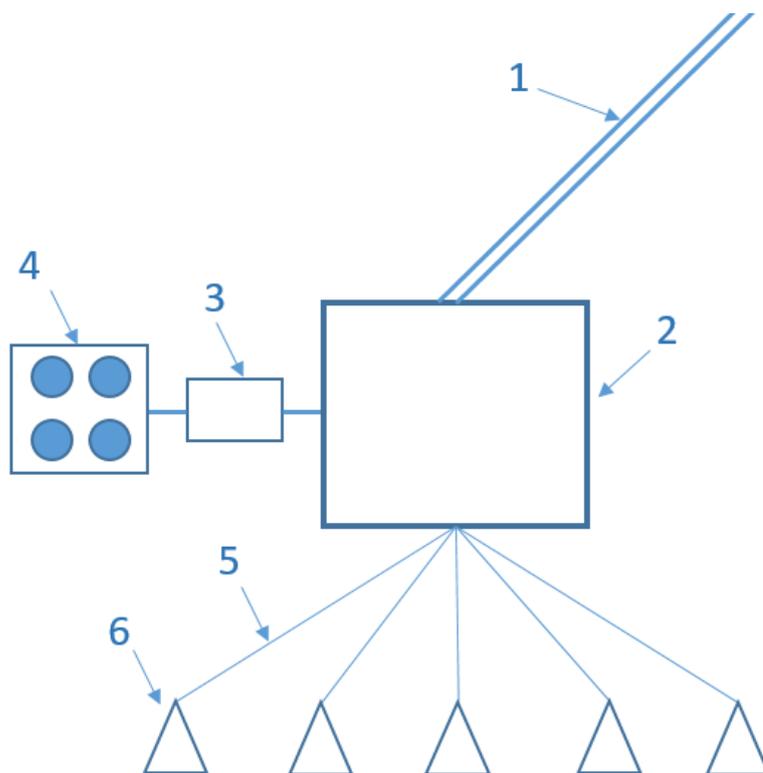


Рисунок 4.1.1. – Схема закачки водного раствора ПАВ через КНС:

1 – распределительный водовод среднего давления; 2 – кустовая насосная станция; 3 – установка УДПВ; 4 – емкости хранения реагента; 5 – водовод высокого давления; 6 – нагнетательные скважины.

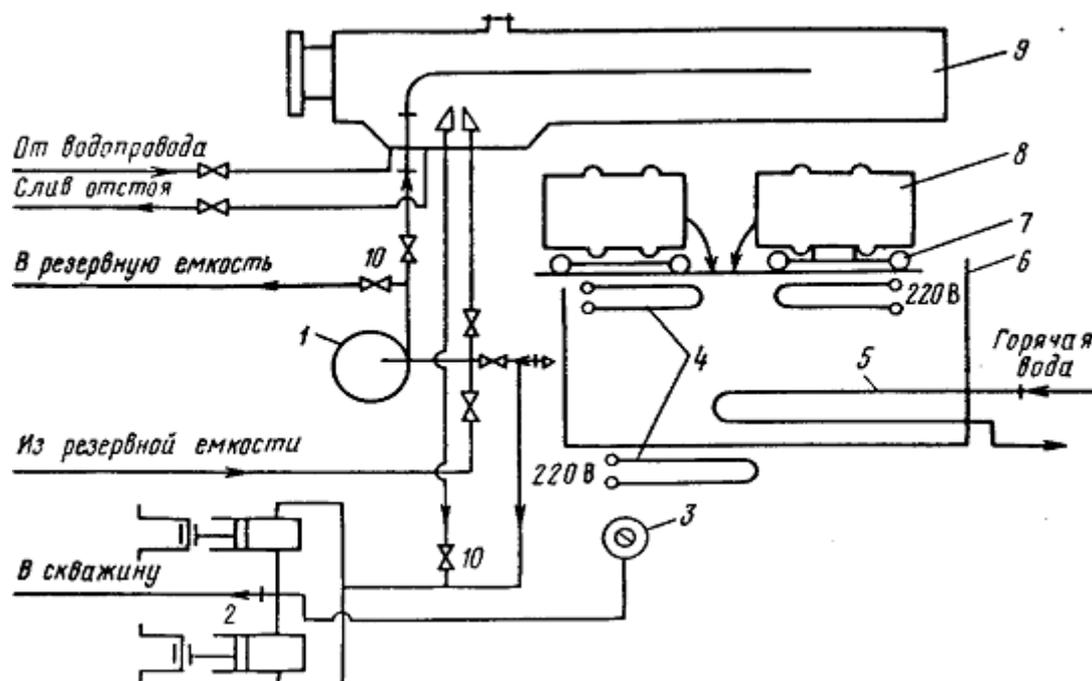


Рисунок 4.1.2 – Блочная дозировочная установка для подготовки раствора ПАВ [90]:
 1- насос; 2 - дозаторный насос; 3 - манометр; 4 - электронагреватели; 5 - змеевик; 6-бак;
 7-ролики; 8-тележка; 9-бак-смеситель; 10-вентили

Объем закачиваемого водного раствора ПАВ определяется исходя из производительности КНС и условия, что концентрация подходящего к нагнетательным скважинам водного раствора была не меньше заявленной в пересчете на 100% ПАВ (4.1):

$$C_{\text{ПАВ}} = \frac{\rho_{\text{тов.ф}} \cdot V_{\text{тов.ф}} \cdot C_{\text{ПАВ в тов.ф}}}{\rho_{100\% \text{ ПАВ}} \cdot (V_{\text{воды}} + V_{\text{тов.ф}})} \quad (4.1)$$

где $V_{\text{тов.ф}}$ - необходимый объем товарной формы ПАВ для получения заданной концентрации ПАВ в конечном растворе;

$V_{\text{воды}}$ - объем воды;

$\rho_{\text{тов.ф}}$ - плотность товарной формы ПАВ;

$C_{\text{ПАВ в тов.ф}}$ - концентрация ПАВ в товарной форме (% масс.);

$\rho_{100\% \text{ ПАВ}}$ - плотность чистого ПАВ;

$C_{\text{ПАВ}}$ - концентрация ПАВ в конечном растворе (% об.).

Производительность блоков дозирования ПАВ необходимо рассчитывать исходя из максимальной производительности КНС. При этом необходимо обеспечивать запас реагентов не менее 5-суточной потребности.

4.2 Метод циклической закачки малообъемных оторочек водного раствора ПАВ высокой концентрации

Данный метод в отличие от первого обладает рядом преимуществ, главное из которых заключается в сроках обработки. Закачка высококонцентрированной оторочки обычно происходит в течение нескольких дней и нет необходимости в постоянном контроле за УДПВ на КНС, работающей часто в автоматическом режиме.

При закачке оторочек ПАВ широкое применение получала технологическая схема, представленная на рисунке 4.2.1 [32]. Ее особенностью является то, что формирование водного раствора ПАВ происходит в стволе скважины и призабойной зоне пласта. Все технологические линии обвязки оборудованы обратными клапанами, приемные и нагнетательные линии и задвижки опрессовывают при давлении, превышающем давление нагнетания при использовании одной из пар агрегатов 4АН-700. Воду для процессов опрессовки, смешения и нагнетания подают либо с водовода или с автоцистерны. Перед началом закачки оторочки ПАВ определяют приемистость скважины нагнетанием воды при различных режимах.

Закачку оторочки водного раствора ПАВ после подготовки скважины производят в четыре этапа:

- 1) закачка пенореагента (вспененный водный раствор ПАВ);
- 2) закачка расчетного количества исходных реагентов для приготовления водного раствора ПАВ рекомендуемой концентрации;
- 3) создание буферного слоя пенореагента (1-2 м³);
- 4) продавка созданной трехслойной оторочки в удаленную часть пласта.

Необходимый для продавки созданной оторочки объем воды рассчитывают из расчета 20 м³ на каждый метр эффективной толщины пласта. После этого скважину подсоединяют к КНС и осуществляют стандартные операции по заводнению пласта.

В случае если данный метод воздействия с помощью композиции ПАВ приобретает циклический характер, возникает необходимость обеспечения фонда

нагнетательных скважин полустационарным парком емкостей для хранения ПАВ или склада для хранения ПАВ в мелкой таре.

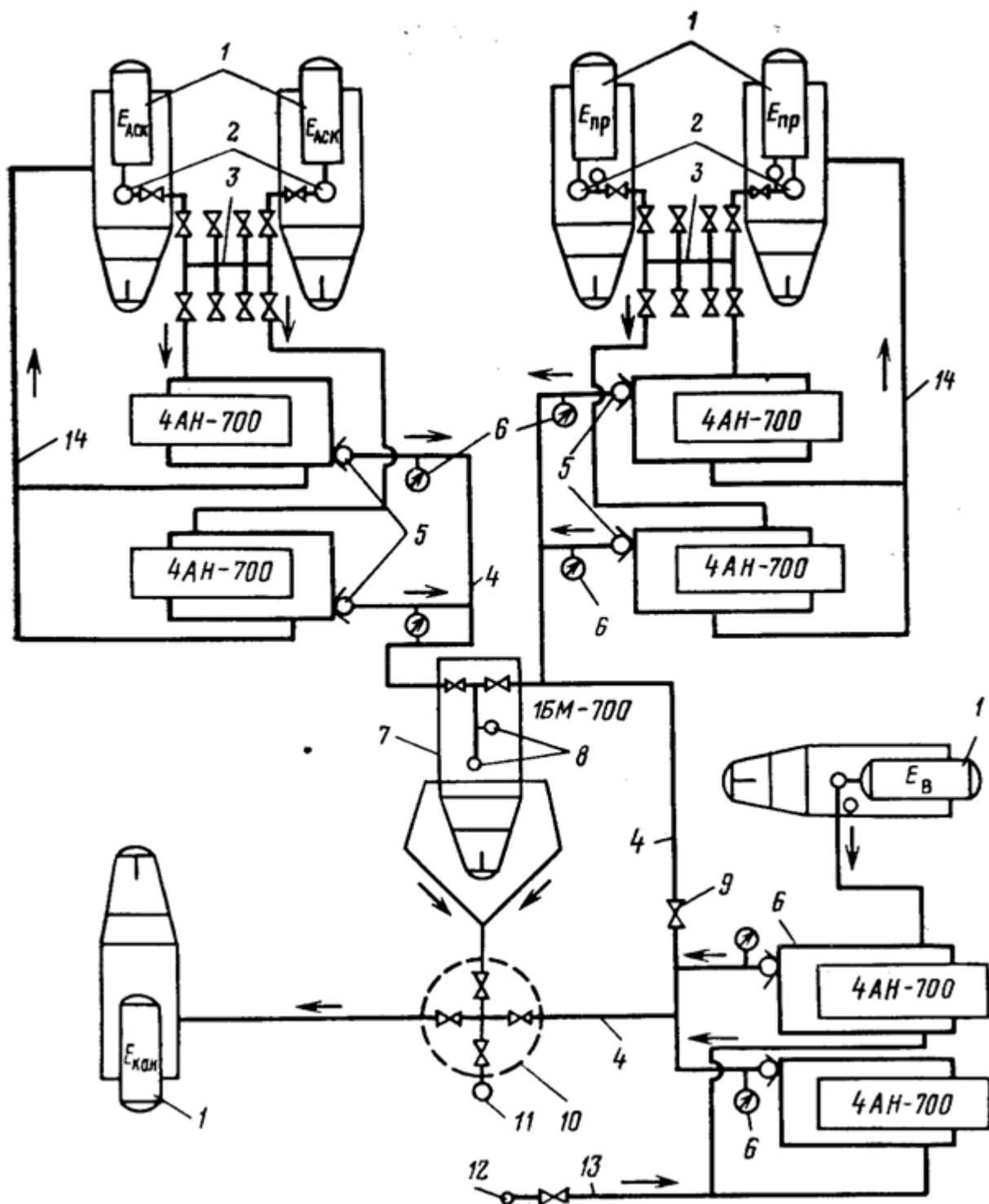


Рисунок 4.2.1 – Технологическая схема закачки концентрированного раствора ПАВ на устье нагнетательной скважины [90]:

1 - автоцистерны; 2 - центробежные насосы; 3 - приемо-раздаточные гребенки; 4 - линии высокого давления; 5-обратные клапаны; 6- манометры; 7 - блок манифольдов ИБМ-700; 8- клапан; 9- задвижка; 10-обвязка устья; 11-скважина; 12- водовод; 13-линия от водовода; 14-- линии для прокачки агрегатов «на себя»

4.3 Выводы к главе 4

1. Обоснована и рекомендуется к внедрению технология заводнения терригенных коллекторов с использованием разработанной композиции ПАВ для предотвращения образования органических отложений в системе «пласт-скважина».

2. Предложены две схемы закачки водных растворов разработанной композиции ПАВ: 1) через КНС - методом непрерывной закачки слабоконцентрированного водного раствора ПАВ (0,1%-ной концентрации); 2) через отдельные нагнетательные скважины - методом циклической закачки малообъемных оторочек водного раствора ПАВ высокой концентрации (5-10 %-ной концентрации).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертации предлагается новое решение актуальной научной задачи предотвращения образования органических отложений в системе «пласт - скважина» на поздней стадии разработки нефтяного месторождения путем физико-химического воздействия на систему «пласт – скважина» с использованием при заводнении терригенных коллекторов разработанного состава ПАВ.

Выполненные исследования позволяют сделать следующие выводы и рекомендации:

1) Анализ текущего состояния и особенностей разработки нефтяных месторождений Волго-Уральской газоносной провинции, а конкретно Ромашкинского месторождения, показал актуальность диссертационных исследований, направленных на предотвращение образования органических отложений в системе «пласт-скважина» на поздней стадии разработки нефтяного месторождения.

2) Анализ существующих методов и технологий удаления и предупреждения образования АСПО показывает, что более эффективными и одновременно технологичными на сегодняшний день являются химические методы, включающие в себя применение растворителей и ингибиторов АСПО. Однако все эти методы не закрывают весь спектр проблем, вызванных образованием органических отложений. Наиболее эффективным считается предупреждение образования органических отложений в пластовых условиях, поскольку это позволяет не решать уже образовавшуюся проблему, а предотвращать образование органических отложений еще в пластовых условиях.

3) Проведен комплекс исследований, который показал, что температура насыщения нефти парафином в поровом объеме коллектора, для объекта исследований, может превышать температуру насыщения в свободном объеме на 3-4°C. Также выявлено, что при увеличении эффективного давления существует риск увеличения температуры насыщения нефти парафином. Полученные данные подтверждаются проведенными фильтрационными,

реологическими и томографическими исследованиями.

4) Разработана композиция ПАВ для закачки в нефтяной пласт в виде водных растворов, состоящая из катионного ПАВ (алкилпроизводных диметилбензилкокаминохлорида) и неионогенного ПАВ (оксиэтилированных алкилфенолов со степенью оксиэтилирования 12) в соотношении 1 : 2. Данные компоненты по химической природе соответствуют нефти объекта исследований, эффективно снижают поверхностное натяжение на границе «нефть-вода», способны диффундировать из водного раствора в нефть, оказывая депрессорно-диспергирующее действие на основные структурообразующие компоненты пластовой нефти (асфальтены и парафины), вследствие чего снижаются температуры застывания и насыщения парафином нефти, а также улучшаются ее реологические и фильтрационные свойства.

5) Обоснована и рекомендуется к внедрению технология заводнения терригенных коллекторов с использованием разработанной композиции ПАВ для предотвращения образования органических отложений в системе «пласт-скважина». Предложены две схемы закачки водных растворов разработанной композиции ПАВ: 1) через КНС - методом непрерывной закачки слабоконцентрированного водного раствора ПАВ (0,1%-ной концентрации); 2) через отдельные нагнетательные скважины - методом циклической закачки малообъемных оторочек водного раствора ПАВ высокой концентрации (5-10 %-ной концентрации).

6) Перспективы дальнейшей разработки темы диссертационного исследования связаны с расширением области эффективного применения технологии физико-химического воздействия на систему «пласт – скважина» с использованием разработанной композиции ПАВ, что имеет важное научно-практическое значение для нефтедобывающей промышленности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аббакумова, Н.А. Выявление причин неуспешности технологий увеличения нефтеотдачи / Н.А. Аббакумова, Л.М. Петрова, Т.Р. Фосс, Г.В. Романов // Материалы Межд. научно-практической конф. «Повышение нефтеотдачи пластов на поздней стадии разработки нефтяных месторождений и комплексное освоение высоковязких нефтей и природных битумов». Казань : Изд-во «ФЭН» АН РТ. – 2007. – С. 47-50.
2. Алиев, М.М. Девонские отложения Волго-Уральской нефтегазоносной провинции / М. М. Алиев, Г. П. Батанова, Р. О. Хачатрян и др. – М.: Недра, 1978, 216 с.
3. Алтунина, Л.К. Физико-химические технологии с применением гелей, зелей и композиций ПАВ для увеличения нефтеотдачи месторождений на поздней стадии разработки / Л.К. Алтунина, В.А. Кувшинов, И.В. Кувшинов // Научно технический журнал Георесурсы : сайт. – 2014. – №4(59). – С. 20-27. – URL:https://geors.ru/media/pdf/04_Altunina_n_s.pdf (дата обращения 18.10. 2021).
4. Антипин, Ю.В. Предотвращение осложнений при добыче обводненной нефти / Ю.В. Антипин, М.Д. Валеев, А.Ш. Сыртланов. – Уфа: Башк. кн. изд-во, 1987. – 168 с.
5. Бабалян, Г.А. Применение карбонизированной воды для увеличения нефтеотдачи / Г.А. Бабалян, А.Б. Тумасян, Б.И. Леви и др. – М.: Недра, 1977.
6. Бабалян, Г.А. Разработка нефтяных месторождений с применением поверхностно-активных веществ / Г.А. Бабалян, Б.И. Леви А.Б., Тумасян, Э.М. Халимов. – М.: Недра, 1983, 216 с.
7. Бабалян, Г.А. Физико-химические процессы в добыче нефти Применение карбонизированной воды для увеличения нефтеотдачи. – М.: Недра, 1974.
8. Багманова, С.В. Геология Волго-Уральской нефтегазоносной провинции: учебное пособие / С.В. Багманова, А.С. Степанов, А.В. Коломоец, М.П. Трифонова; Оренбург. гос. ун-т. – Оренбург: ОГУ, 2019– 127 с.

9. Багманова, С.В. Формирование техногенных газовых залежей на разрабатываемых месторождениях и ПХГ: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук / С.В. Багманова. – Москва, 2004.
10. Бакиров, А.А. Геологические основы прогнозирования нефтегазоносности недр / А.А. Бакиров – М.: Недра, 1973.
11. Бакиров, А.А. Нефтегазоносные провинции и области зарубежных стран / А.А. Бакиров, М.И. Варенцов, Э.А. Бакирова – М.: Недра, 1971.
12. Богданова, С.В. Земная кора Русской плиты в раннем докембрии (на примере Волго-Уральского сегмента) / С.В. Богданова. – М.: Наука, 1986.
13. Воловенко, Ю.М. Учебник для химических специальностей вузов. / Ю.М. Воловенко, В.Г. Карцев, И.В. Комаров, А.В. Туров, В.П. Хиля // М.: Издано Международным благотворительным фондом "Научное Партнерство", МБФНП (Inteational charitable foundation "Scientific Partnership Foundation", ICSPF), 2011. — 704 с. — ISBN 978-5-903078-34-9
14. Высоцкий, И.В. Нефтегазоносные бассейны зарубежных стран. / И.В. Высоцкий, В.И. Высоцкий, В.Б. Оленин – М.: Недра, 1990.
15. Габриэлянц, Г.А. Геология нефтяных и газовых месторождений / Г.А. Габриэлянц – М.: Недра, 1979.
16. Газизов, А. Ш. Повышение эффективности разработки нефтяных месторождений на основе ограничения движения вод в пластах / А.Ш. Газизов, А.А. Газизов. – М.: Недра. – 1999. – 540 с.
17. Галонский, П.П. Борьба с парафином при добыче нефти. Теория и практика / П. П. Галонский. – М.: Гостоптехиздат, 1955. - 151 с.
18. Геологические формации осадочного чехла Русской платформы / Н.С. Иголкина, В.П. Кириков, Г.Г. Кочин [и др]. – Л.: Недра, 1981-562 с.
19. Геология нефти и газа и нефтегазоносные провинции: учебник для вузов / А.К. Мальцева, Э.А. Бакиров, В.И. Ермолкин, В.И. Ларин, Л.В. Каламкар, Э.Л. Рожков. – М.: ГАНГ им. И.М. Губкина, 1998.

20. Геология нефти и газа Восточно-Европейской платформы / С.П. Максимов, Г.Х. Дикенштейн, А.Н. Зотов [и др]. – М.: Недра, 1990.
21. Глущенко, В.Н. Предупреждение и устранение асфальтеносмолопарафиновых отложений. Нефтепромысловая химия / В.Н. Глущенко, М.А. Силин. - М.: Интерконтракт Наука, 2009. - 475 с.
22. Головкин, С.Н. Эффективность применения растворителей асфальтеносмолопарафиновых отложений в добыче нефти / С.Н. Головкин, Ю.В. Шамрай, И.В. Гусев. - М: ВНИИОЭНГ, 1984. - 66 с.
23. ГОСТ 29232-91 Анионные и неионогенные поверхностно-активные вещества. Определение критической концентрации мицеллообразования. Метод определения поверхностного натяжения с помощью пластины, скобы или кольца – РФ 1993. – 7 с.
24. ГОСТ 20287-91 Нефтепродукты. Методы определения температур текучести и застывания – СССР 1992. – 9 с.
25. ГОСТ 5066-91 Топлива моторные. Методы определения температуры помутнения, начала кристаллизации и кристаллизации – РФ 1993. – 10 с.
26. ГОСТ Р 50837.8-95 Топлива остаточные. Определение прямогонности. Метод оценки флокуляции (хлопьеобразования) – 1996. – 8 с.
27. Губкин, И.М. Учение о нефти. – 3-е изд. – М.: Наука, 1975.
28. Девликамов, В.В. Аномальные нефти / В.В. Девликамов, З.А. Хабибуллин, М.М. Кибиров – М.: Недра, 1975.
29. Денцкевич, И.А. Перспективы Муханово-Ероховского прогиба в связи с уточненным положением его внешней бортовой зоны / И.А. Денцкевич, В.А. Ощепков, И.П. Стенина // Нефтегазоносность северо-восточного обрамления Прикаспийской впадины. – М.: ВНИГНИ, 1988. – С. 65-74.
30. Доломатов, М.Ю. Новый подход к направленному подбору растворителей асфальто-смолопарафиновых веществ / М.Ю. Доломатов, А.Г. Телин, Н.Л. Халиутдинов и др. // Нефтепромысловое дело, 1995.- №8-10. - С. 63-67.

31. Доломатов, М.Ю. Физико-химические аспекты направленного выбора растворителей АСПО. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1991. –147 с.
32. Ибрагимов Г.З., Хисамутдинов Н.И. Справочное пособие по применению химических реагентов в добыче нефти. – М.: Недра, 1983. – 312 с.
33. Ибрагимов, Н.Г. Осложнения в нефтедобыче / Н.Г. Ибрагимов, А.Р. Хафизов, В.В. Шайдаков. - Уфа: ООО Изд-во науч.-техн. лит. «Монография», 2003. - 302 с.
34. Ибрагимов, Н.Г. Теория и практика методов борьбы с органическими отложениями на поздней стадии разработки нефтяных месторождений / Ибрагимов Н.Г., В.П. Тронов, И.А. Гуськова. – М.: Нефтяное хоз-во, 2010. – 238 с.
35. Иванов, В.И. Использование сополимеров этилена с винилацетатом в качестве присадок к нефтепродуктам / В.И. Иванов, С.Т. Башкатова, Э.Л. Захарова, А.И. Динцес // ХТТМ. – 1982. – № 3. – С. 55-58.
36. Иванова, Л.В. Асфальтосмолопарафиновые отложения в процессах добычи, транспорта и хранения / Л.В. Иванова, Е.А. Буров, В.Н. Кошелев // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». -2011. - № 1. - С. 268
37. Каламкар, Л. В. Нефтегазоносные провинции и области России и зарубежных стран. Издание второе, исправленное и дополненное. М.: Издательство «Нефть и газ» РГУ им. И.М. Губкина, 2005.
38. Канатов, Р.Ш. Технология очистки технологических трубопроводов насосных станций / Р. Ш. Канатов, С. Е. Сутуков // Нефтегазовое дело, 2006. - № 1. - С. 143-148.
39. Кащавцев, В.Е. Солеобразование при добыче нефти / В.Е. Кащавцев, И.Т. Мищенко. – М.: 2004. – 432 с.
40. Конторович, А.Э. Лившиц В.Р. Новые методы оценки, особенности структуры и пути освоения прогнозных ресурсов нефти зрелых нефтегазоносных провинций / А.Э. Конторович, В.Р. Лившиц // Геология и геофизика. 2017. № 12. С. 1836–1853.
41. Коробов, Г.Ю. Исследование процессов адсорбции и десорбции ингибитора асфальтосмолопарафиновых отложений в поровом пространстве

карбонатного коллектора / Г.Ю. Коробов, М.К. Рогачёв // Нефтегазовое дело. – 2016. – №1. – С. 89-100.

42. Кравченко, И.И. Адсорбция ПАВ в процессах добычи нефти / И.И. Кравченко, Г.А. Бабалян. – М.: Недра, 1971.

43. Краткая энциклопедия нефтегазовой геологии / под ред. Р.И. Вяхирева. – М.: Изд-во Академии горных наук, 1998.

44. Лебедев, Н.А. Разработка реагента комплексного действия на основе фенолформальдегидных смол / Н.А. Лебедев, Т.В. Юдина, Р.Р. Сафаров, О.А. Варнавская, В.Н. Хлебников, И.Н. Дияров // Нефтепромысловое дело. – 2002. – №4. – С. 34-38.

45. Лятифов, А.И. Результаты опытно-промышленных работ по применению ПАВ на месторождениях Азербайджанской ССР. / А.И.Лятифов, Ф.М.Рзаева - Нефтепромысловое дело, 1977, № 4, с. 15-16.

46. Малышев, А.Г. Выбор оптимальных способов борьбы с парафиногидратообразованием / А.Г. Малышев, Н.А. Черемисин, Г.В. Шевченко // Нефтяное хозяйство. – №9. – 1997. – С. 62-69.

47. Министерство энергетики Российской Федерации: официальный сайт. Москва. – URL: <https://minenergo.gov.ru> (дата обращения 23.11.2021).

48. Мирзаджанзаде, А.Х. Технологические особенности добычи неньютоновской нефти в Башкирии / А.Х. Мирзаджанзаде, М.Н. Галлямов, Р.Г. Шагиев. - Уфа: Башк. кн. изд-во, 1978. - 175 с.

49. Мищенко, И.Т. Скважинная добыча нефти. – М.: Нефть и газ, 2007. – 826 с.

50. Муслимов, Р.Х. Некоторые результаты применения ПАВ на Зеленоградском опытном участке / Р.Х. Муслимов, И.Ф. Глумов, Л.И. Мирсяпова и др. // Нефтепромысловое дело. – 1975. – №10, с.11-13

51. Муслимов, Р.Х. Опыт применения ПАВ на месторождениях Татарии / Р.Х. Муслимов, И.Ф. Глумов, В.Д. Кочетков и др. – Тр.БашНИПИнефти, вып. 55,1979, с.14-19

52. Нефтегазоносность подсолевых отложений / А.А. Аксенов, Б.Д.

Гончаренко, М.К. Калинко [и др]. – М: Недра, 1985.

53. Пантелеев, А.С. Геологическое строение и нефтегазоносность Оренбургской области: монография / А.С. Пантелеев, Н.Ф. Козлов – Оренбург, 1997.

54. Пат. 2070910 (РФ). Состав для предотвращения отложения неорганических солей при добыче нефти и газа из скважин / Р.А. Фасхутдинов, Ю.В. Антипин, Г.Ш. Исланова и др.: опубл. 27.12.1996.

55. Петров, Н.А. Новое покрытие с полифункциональными свойствами для обсадных колонн / Н. А. Петров // Нефтегазовое дело, 2010. - №1. - С. 19.

56. Петров, Н.А. Способ борьбы с асфальтосмолопарафиновыми отложениями в нефтепромысловом оборудовании: патент №2298642 РФ, Петров Н.А., Золотоевский В.С., Ветланд М.Л., Беляев В.С.; заявл. 14.09.2005; опубл. 10.05.2007; бюл. №13 – 8 с.

57. Пирвердян, А.М. методике определения прироста добычи нефти за счет применения ПАВ / А.М. Пирвердян, Э.С. Бабич – Тр.АлНИПИнефти, Баку, №10, 1976, с. 13-15

58. Пятков, М.И. Результаты промысловых испытаний неионогенного ПАВ ОКМ для увеличения нефтеотдачи пластов. / М.И. Пятков, М.Ф. Свищев, Ю.С. Аксютин– Нефтепромысловое дело, 1979, № 1, с. 6-7.

59. Рзаева, Ф.М. Результаты применения ПАВ на нефтяных месторождениях Азербайджана. – Тр. БашНИПИнефти, вып. 55, 1979, с.25-32

60. Рогачев, М.К. Борьба с осложнениями при добыче нефти / М.К. Рогачев, К.В. Стрижнев. – М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2006. - 295 с.

61. Рогачев, М.К. Реология нефти и нефтепродуктов: Учебное пособие / М.К. Рогачев, Н.К. Кондрашева. – Уфа: Изд-во УГНТУ, 2000. – 89 с.

62. Руководство по проектированию и применению метода заводнения с водорастворимыми поверхностно-активными веществами (ПАВ). РД 39-1-199-79. Введ. 1979 Уфа. 1979

63. **Сандыга, М.С.** Исследование условий образования органических отложений в поровом пространстве пород-коллекторов / М.С. Сандыга, М. К. Рогачев // *Neftegaz. ru.* – 2019. – №. 7. – С. 86-89.

64. **Сандыга, М.С.** Исследование температурных условий образования органических отложений в продуктивном пласте при скважинной добыче парафинистой нефти / М.С. Сандыга, И.А. Стручков, М.К. Рогачев // *Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Геология, нефтегазовое и горное дело.* – 2021. – Т. 21. – №. 2. – С. 84-93.

65. **Сандыга, М.С.** ПАВ для заводнения пластов нефтяных месторождений на поздней стадии разработки / М.С. Сандыга, М.К. Рогачев, Е.Ю. Камбулов, В.К. Василин, М.Е. Ламосов // *Neftegaz.RU.* – 2022. – №4. – С. 30–36.

66. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2020616220 Российская Федерация. Программа для моделирования теплофизических свойств высокопарафинистой нефти: № 2020614467 : заявл. 18.05.2020 : опубл. 15.06.2020 / Ю.В. Ильюшин, **М.С. Сандыга**; заявитель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет».

67. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2021660695 Российская Федерация. Программа для анализа температурного поля многослойного нефтяного пласта, осложнённого высоким содержанием парафина: № 2021619972: заявл. 28.06.2021: опубл. 30.06.2021 / Ю. В. Ильюшин, **М.С. Сандыга**; заявитель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет»

68. Современное состояние нефтяной отрасли и тенденции ее развития в Российской Федерации // Агентство экономической информации ПРАЙМ: сайт. – URL: <https://1prime.ru/News/20170711/828159788.html> (дата обращения 11.11.2021).

69. Стрижнев, К. В. Ремонтно-изоляционные работы в скважинах: Теория и

практика. – Санкт-Петербург: Недра, 2010. – 560 с.

70. Татьяна, О.С. Исследование эффективности реагентов, предупреждающих образование парафиновых отложений : Сб. науч. тр. ТатНИПИнефть. – 2009. – С. 341-347.

71. Токарев, М.В. Влияние геологической неоднородности на некоторые показатели разработки и конечную нефтеотдачу / М.В. Токарев, В.Г. Шербинин, И.Х. Сабиров и др. // Нефтяное хозяйство. – 1975. – №1, с.7-8

72. Тронов, В.П. Механизм формирования асфальтосмолопарафиновых отложений на поздней стадии разработки месторождений / В.П. Тронов, И.А. Гуськова // Нефтяное хозяйство, 1999 – №4. – С. 24-25.

73. Тронов, В.П. Об условиях формирования АСПО на поздней стадии разработки / В.П. Тронов, А.И. Гуськова, Г.М. Мельников // Проблемы нефтегазового комплекса России. Горное дело: Тезисы докладов Международной Научно-технической конференции. – Уфа, 1998 г. – С. 106- 108.

74. Уметбаев, В.В. Повышение эффективности эксплуатации скважин с применением растворителей АСПО (на примере месторождений Республики Башкортостан): диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Уметбаев В.В. – 2003.

75. Устройство для очистки внутренней поверхности трубопровода: патент на полезную модель №2408441 РФ: Мугаллимов Ф.М. Сафонов В.А., Мугаллимов И.Ф., Мугаллимов А.Ф., Савельева Е.В.; заявл. 05.10.2006; опубл. 20.05.2008; бюл. №14 – 7 с.

76. Фахретдинов, П.С. Полиаммониевые соединения – модификаторы эпоксидных полимерных покрытий, предотвращающие выпадение асфальтосмолопарафиновых отложений на нефтепромысловом оборудовании / П.С. Фахретдинов, Л. Е. Фосс, Г. В. Романов // Нефтехимия, 2011. - № 6.- С. 414-419.

77. Филиппов, С.В. Скребок для автономной очистки НКТ от АСПО в нефтедобывающей промышленности: патент №2397028 РФ, Филиппов С.В., Филиппов В.С., Филиппов Е.В., Еремеева С.А., Архипов Ю.А.; заявл.

07.07.2009; опублик. 20.08.2010; бюл. №23 – 9 с.

78. Хабибуллин, З.А., Борьба с парафиноотложениями в газонефтедобыче / З.А. Хабибуллин, З.М. Хусаинов, Г.А. Ланчаков: Учеб. пособие. – Уфа: Изд-во Уфим. нефт. ин-та, 1992. – 105 с

79. Хайбуллина, К.Ш. Разработка ингибитора асфальтосмолопарафиновых отложений и обоснование технологических параметров его дозирования в призабойную зону пласта / К.Ш. Хайбуллина, М.К. Рогачев, Г.Ю. Коробов // Научно-технический журнал «Нефть. Газ. Новации» – №9, 2018. – С. 52-58.

80. Хусаинов, Р.Р. Обоснование комбинированной технологии повышения нефтеотдачи пластов с применением поверхностно-активных веществ и плазменно-импульсной технологии: Дис. ... канд. тех. наук: 25.00.17. / Р.Р. Хусаинов. – Санкт-Петербург, 2014. – 146 с.

81. Шадыхамедов, С.А. Справочное пособие по химизации технологических процессов / С.А. Шадыхамедов, С.В. Буров, С.В. Ларин, А.Е. Андреев, В.В. Кожевников. - Нефтеюганск: ОАО «Юганскнефтегаз», 2005. - 384 с.

82. Шайдаков, В.В. Физико-химическое воздействие на добываемую продукция нефтяных скважин/ В.В. Шайдаков, М.В. Голубев, Н.Н. Хазиев и др. // Нефтегазовое дело, 2004. - № 1. – С. 3.

83. Шангараева, Л.А. Исследования адсорбционно-десорбционных свойств состава для предотвращения солеотложений в скважинном оборудовании/ Л.А. Шангараева, А.В. Петухов // Современные проблемы науки и образования. – № 6. – 2012. – С. 146.

84. Якуцени, В.П. Динамика доли относительного содержания трудноизвлекаемых запасов нефти в общем балансе / В.П. Якуцени, Ю.Э. Петрова, А.А. Суханов // Нефтегазовая геология. Теория и практика. – 2007. – Т.2. – 329 с.

85. Belsky A. A. et al. Wind turbine electrical energy supply system for oil well heating. / A.A. Belsky, V.A. Morenov, K.S. Kupavykh, **M.S. Sandyga** // Energetika. Proc. CIS Higher Educ. Inst. and Power Eng. Assoc. – 2019. – V. 62, No 2 (2019), pp. 146–154.
86. Jankees, Hogendoorn Magnetic Resonance Technology, A New Concept for Multiphase Flow Measurement – 31st International North Sea Flow Measurement Workshop, Tonsberg, Norway, 22-25 Oct., 2013.
87. Jankees, Hogendoorn Magnetic Resonance Multiphase Flowmeter: Gas Flow Measurement Principle and Wide Range Testing Results – 32nd International North Sea Flow Measurement Workshop, St. Andrews, Scotland, 21-24 Oct., 2014.
88. Khaibullina, K.S. Substantiation and selection of an inhibitor for preventing the formation of asphalt-resin-paraffin deposits. / Khaibullina K.S., **Sandyga M.S.**, Sagirova L.R., // Periódico Tchê Química. Vol. 17 (n 34). PP. 541-551.
89. King, R.A. Corrosion by the Sulphate-reducing Bacteria / R.A. King, J. D. A. Viller // Nature, 1971. - № 233. - p. 56.
90. **Sandyga, M.S.** Formation damage induced by wax deposition: laboratory investigations and modeling / M.S. Sandyga, I.A. Struchkov, M.K. Rogachev //Journal of Petroleum Exploration and Production Technology. – 2020. – T. 10. – №. 6. – C. 2541-2558.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Свидетельства о государственной регистрации программ для ЭВМ

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО
о государственной регистрации программы для ЭВМ
№ 2020616220

**ПРОГРАММА ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ
ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ВЫСОКОПАРАФИНИСТОЙ НЕФТИ**

Правообладатель: *федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет» (RU)*

Авторы: *Ильюшин Юрий Валерьевич (RU),
Сандыга Михаил Сергеевич (RU)*

Заявка № **2020614467**
Дата поступления **18 мая 2020 г.**
Дата государственной регистрации
в Реестре программ для ЭВМ **15 июня 2020 г.**

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности



Г.П. Ивлиев

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



RU2020616220

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
ГОСУДАРСТВЕННАЯ РЕГИСТРАЦИЯ ПРОГРАММЫ ДЛЯ ЭВМ

Номер регистрации (свидетельства): 2020616220 Дата регистрации: 15.06.2020 Номер и дата поступления заявки: 2020614467 18.05.2020 Дата публикации и номер бюллетеня: 15.06.2020 Бюл. № 6 Контактные реквизиты: нет	Автор(ы): Ильюшин Юрий Валерьевич (RU), Сандыга Михаил Сергеевич (RU) Правообладатель(и): федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет» (RU)
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Название программы для ЭВМ:
**ПРОГРАММА ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ВЫСОКОПАРАФИНИСТОЙ НЕФТИ**

Реферат:

Программа предназначена в качестве учебного пособия для студентов, обучающихся по направлению «Управление в технических системах» и «Системный анализ и управление». Также при выполнении курсового и дипломного проектирования, при выполнении расчетно-графических работ аспирантов, для исследовательских целей. Программа предназначена для моделирования поведения температурного поля высокопарафинистой нефти в поровом пространстве пласта в результате воздействия импульсного источника нагрева. Программа обеспечивает выполнение следующих функций: анализ температурных процессов, проходящих в сложных технических системах, с помощью теории систем с распределёнными параметрами; построение замкнутой системы управления и проверка ее на устойчивость; построение годографа; построение ЛЧХ, ФЧХ, АЧХ; построение спектров Герцгорина полученной системы управления.

Язык программирования: Delphi

Объем программы для ЭВМ: 2 Кб

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2021660695

**Программа для анализа температурного поля
многослойного нефтяного пласта, осложнённого
высоким содержанием парафина**

Правообладатель: *федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский горный университет» (RU)*

Авторы: *Ильюшин Юрий Валерьевич (RU), Сандыга Михаил
Сергеевич (RU)*

Заявка № 2021619972

Дата поступления 28 июня 2021 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ 30 июня 2021 г.



*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

Г.П. Ивлиев

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

**RU2021660695**

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
ГОСУДАРСТВЕННАЯ РЕГИСТРАЦИЯ ПРОГРАММЫ ДЛЯ ЭВМ

Номер регистрации (свидетельства): 2021660695 Дата регистрации: 30.06.2021 Номер и дата поступления заявки: 2021619972 28.06.2021 Дата публикации и номер бюллетеня: 30.06.2021 Бюл. № 7 Контактные реквизиты: нет	Автор(ы): Ильюшин Юрий Валерьевич (RU), Сандыга Михаил Сергеевич (RU) Правообладатель(и): федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет» (RU)
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Название программы для ЭВМ:

Программа для анализа температурного поля многослойного нефтяного пласта, осложнённого высоким содержанием парафина

Реферат:

Программа предназначена для ВУЗов, СУЗов, ВВУЗов в качестве учебного пособия для студентов, обучающихся по направлению 27.03.04 «Управление в технических системах» и 27.03.03 «Системный анализ и управление». Также при выполнении курсового и дипломного проектирования, при выполнении расчетно-графических работ аспирантов, для исследовательских целей. Программа предназначена для моделирования поведения температурного поля в нефтяном НКТ в зависимости от качества проходящих нефтепродуктов. Программа обеспечивает выполнение следующих функций: анализ температурных процессов, проходящих в сложных технических системах, с помощью теории систем с распределёнными параметрами; моделирование температурного поля при различных условиях образования АСПО – моделирование температурного поля в плоскости.

Язык программирования: Delphi/Object Pascal

Объем программы для ЭВМ: 6,4 КБ

Использование указанных результатов позволит повысить газонефтеотдачу пластов месторождений на поздней стадии разработки с низкими пластовыми давлениями и высокой обводненностью.

Члены комиссии:

Заместитель главного инженера

- главный технолог, к.т.н.

ООО «Газпром подземремонт Уренгой»

М.Н. Пономаренко

Заместитель главного инженера

- главный геолог

ООО «Газпром подземремонт Уренгой»

Р.В. Ткаченко