

УДК 622.276.64

**ОБЗОР СОВРЕМЕННЫХ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ
И АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ МЕХАНИЗМА ВЫТЕСНЕНИЯ
НЕФТИ ИЗ ПОРИСТОЙ СРЕДЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПАВ**

**REVIEW OF MODERN REPRESENTATIONS
AND ANALYSIS OF THE EFFICIENCY OF THE OIL DISPLACEMENT
MECHANISM FROM POROUS MEDIA WITH APPLICATION
OF SURFACE-ACTIVE SUBSTANCES**

Нвизуг-Би Лейи Клуверт
аспирант,
Кубанский государственный
технологический университет
kluivert_dgreat@mail.ru

Аннотация. Ограниченное применение современных технологий повышения нефтеотдачи приводит к тому, что коэффициент извлечения нефти (КИН) сокращается за десятилетие на 3–4 %. Вместе с тем, рост КИН только на 1 % дал бы России прирост годовой добычи в объёме не менее 10–20 млн тонн, что равносильно открытию нового месторождения. Потому уже сегодня необходимо интенсивно внедрять новые передовые технологии, направленные на вовлечение в разработку всех типов остаточных нефтей на месторождениях, вступивших в завершающую стадию эксплуатации, и эффективное освоение месторождений тяжёлых высоковязких нефтей. Поэтому исследование, проведённое в статье, направлено на решение актуальной задачи – возможность повышения эффективности разработки месторождений высоковязких нефтей с применением поверхностно-активных веществ. Увеличение коэффициента извлечения высоковязкой нефти в условиях неоднородных по проницаемости пластов должно обеспечиваться за счёт внедрения технологии закачки поверхностно-активных веществ.

Ключевые слова: методы увеличения нефтеотдачи; трудноизвлекаемые запасы нефти; обводнённость добываемой продукции; неоднородность продуктивных пластов по проницаемости; закачка полимердисперсных систем; осадко-гелеобразование в высокообводнённых пластах; изменение свойств призабойной зоны пласта.

Nwizug-bee Leyii Kluiwert
Postgraduate student,
Kuban state technological university
kluivert_dgreat@mail.ru

Annotation. The limited application of modern oil recovery technologies leads to a reduction in the oil recovery factor by 3–4 % over the decade. At the same time, the growth of the oil recovery factor by only 1% would give Russia an increase in annual production of at least 10–20 million tons, which is equivalent to the opening of a new field. Therefore, already today it is necessary to intensively introduce new advanced technologies aimed at involving all types of residual oils in the fields that entered the final stage of operation into development and efficient development of heavy high-viscosity oil fields. Therefore, the research carried out in the article is aimed at solving the actual problem – the possibility of increasing the efficiency of the development of high-viscosity oil fields with the use of surfactants. The increase in the recovery rate of high-viscosity oil in conditions of heterogeneous permeability of the seams should be ensured by the introduction of a technology for injecting surface-active substances.

Keywords: methods of increasing oil recovery; hard-to-recover oil reserves; watering of production; heterogeneity of reservoirs in terms of permeability; injection of polymer-dispersed systems; sedimentation and gelling in highly watered reservoirs; change in bottomhole formation zone properties.

Развитие методов увеличения нефтеотдачи в России

При всех достоинствах освоенного промышленностью метода заводнения нефтяных залежей как метода наиболее полного извлечения нефти он, тем не менее, уже не обеспечивает необходимую конечную степень извлечения нефти из пластов, особенно в условиях неоднородных пористых сред и повышенной вязкости нефти, когда достигается относительно низкий охват пластов заводнением. После окончания разработки нефтяных месторождений в недрах остается от 40 до 80 % запасов нефти. Остаточная нефть в основном находится в таком состоянии, что доизвлечение её обычными методами разработки затруднительно.

Как известно, различают остаточную нефть двух типов. Первый тип представляет собой не вовлеченную в процесс фильтрации нефть, сосредоточенную в застойных и недренлируемых зонах и пропластках, не охваченных воздействием вытесняющих агентов. Причинами возникновения так называемых «целиков» нефти являются в пер-

вую очередь проницаемостная неоднородность пласта и низкий охват пласта заводнением и сеткой скважин. Промысловыми исследованиями установлено, что при различии проницаемостей двух пропластков, разделенных глинистой перемычкой, в 5 раз и более, вода практически не поступает в низкопроницаемые пропластки, в результате чего нефть остаётся не вовлечённой в разработку. Очевидно, что остаточная нефть этого типа по составу практически ничем не отличается от вытесняемой, поскольку она не взаимодействует с закачиваемыми флюидами.

Другой тип остаточной нефти представляет собой нефть, оставшуюся в частично промытых объёмах пласта. Согласно характеру изменения фазовых проницаемостей, при высоких значениях водонасыщенности (большой степени выработки коллектора) нефть становится практически неподвижной. Для этого типа нефти большую роль играют взаимодействия в системе «порода – нефть» и закачиваемые флюиды, в частности, характер смачиваемости поверхности породы. Состав этого типа остаточной нефти отличается от состава нефти в начале разработки.

В работе приводятся кривые вытеснения и диаграммы фазовых проницаемостей для нескольких месторождений Западной Сибири и Урало-Поволжья, сложенных карбонатными породами и песчаниками с различной смачиваемостью. Оказывается, состав и свойства остаточной нефти значительно зависят от характера смачиваемости поверхности пор пород.

При вытеснении нефти из гидрофильной пористой среды реализуется режим вытеснения, близкий к «поршневому», когда до 90 % нефти добывается в безводный период. В свою очередь, водный период для гидрофильных горных пород непродолжителен, и при закачке 0,5–1,5 поровых объёмов воды достигается предельная обводнённость добываемой продукции. Связанная вода образует плёнку по всей поверхности породы, а остаточная нефть преимущественно сосредоточена в крупных порах. Фильтрация воды происходит, в первую очередь, по мелким и средним капиллярам, нефть из которых выталкивается в виде капель в более крупные капилляры. Остаточная нефтенасыщенность в этом случае представлена капиллярно-защемлённой нефтью.

В гидрофобной пористой среде, напротив, вода сосредоточена в центре крупных пор, а нефть образует плёнку на поверхности породы. При вытеснении вода формирует непрерывные каналы через крупные и средние капилляры, а толщина нефтяных плёнок постепенно уменьшается. Процесс вытеснения для гидрофобных коллекторов характеризуется коротким безводным и продолжительным водным периодом, для достижения предельной обводнённости требуется закачка 6–10 поровых объёмов воды. Остаточная нефть сосредоточена в плёнке на поверхности породы, а также в мелких и тупиковых порах.

Наибольшие коэффициенты вытеснения нефти, превышающие 70 %, достигаются в коллекторах с промежуточной смачиваемостью, когда мелкие поры гидрофильны, а крупные – гидрофобны. В этом случае одновременно происходит вытеснение капель нефти, сосредоточенной в гидрофильных порах, и отмыв плёночной нефти в гидрофобных. Из-за наличия гидрофобных участков образуется значительно меньше капиллярно-защемлённой нефти.

Формирование остаточной нефти в промытых зонах определяется также свойствами самой нефти. Компонентный состав, дисперсное строение, содержание тяжёлых фракций, наличие полярных асфальтено-смолистых веществ являются факторами, влияющими на структурно-механические свойства капель и плёнок нефти и на межфазное натяжение. В частности, содержание и структура асфальтенов и смол имеют принципиальное значение для процесса вытеснения, поскольку именно в этих компонентах сосредоточена большая часть полярных и поверхностно-активных веществ, оказывающих стабилизирующее воздействие на коллоидные системы и усиливающих адсорбцию нефти на поверхности породы.

Специфичность свойств нефтей с повышенным содержанием асфальтенов, смол и парафина, значительные молекулярные массы, наличие гетероэлементов, парамагнетизм, полярность, выраженные коллоидно-дисперсные свойства, возможность образования прочной структуры в нефти и проявления тиксотропных свойств привели к обособлению самостоятельного раздела по гидродинамике процессов разработки

неньютоновских нефтей. Среди исследователей, работающих в этой области, можно назвать А.Х. Мирзаджанзаде, В.В. Девликамова, А.Т. Горбунова, И.М. Аметова, З.А. Хабибуллина, А.Г. Ковалева, М.М. Кабирова, Л.К. Алтунина и др.

Применение заводнения по традиционным технологиям предопределяет закономерное и неизбежное обводнение пластов по мере их выработки. Большинство нефтяных месторождений многопластовые. При этом пласты различаются между собой по коллекторским свойствам, и при совместной их разработке не обеспечивается равномерное вытеснение нефти по всей залежи, что обуславливает формирование остаточной нефти в малопроницаемых прослоях и зонах.

Приведённые факторы существенно влияют на полноту выработки запасов нефти, т.е. на конечный коэффициент нефтеотдачи пластов и на условия рентабельной эксплуатации нефтяных месторождений. Так, среднепроектная нефтеотдача по месторождениям России не превышает 40–43 %.

Другими словами, около 57–60 % начальных запасов нефти останутся не извлечёнными. Несмотря на отдельные высокие показатели коэффициентов нефтеотдачи, разработка значительной части нефтяных залежей во всех странах мира с точки зрения полноты выработки запасов нефти характеризуется как неудовлетворительная. Например, в странах Латинской Америки и Юго-Восточной Азии коэффициент конечной нефтеотдачи составляет 24–27 %, в Иране – 16–17 % в США, Канаде, странах Западной Европы, Саудовской Аравии – 33–37 %.

Остаточные запасы (неизвлекаемые) нефти достигают в разных странах в среднем 55–85 % от первоначальных геологических запасов. Ещё в более широком диапазоне (30–90 %) изменяются остаточные запасы по отдельным разрабатываемым месторождениям.

Острота проблемы увеличения нефтеотдачи пластов обусловлена тем обстоятельством, что при неуклонном спаде добычи нефти, истощении легко доступных активных запасов, расположенных в благоприятных природно-геологических условиях, в стране практически отсутствуют эффективные технологии по разработке трудноизвлекаемых запасов нефти.

Имеющиеся инженерные решения в этом направлении в основном носят поисковый характер и, как правило, имеют ряд серьёзных ограничений.

Доля активных запасов в России, оценённая рядом авторов, не превышает 50 % от общего объёма остаточных запасов нефти. Следовательно, перспектива всей нефтедобывающей отрасли и научных изысканий, в частности, связана с совершенствованием разработки залежей с трудноизвлекаемыми запасами нефти.

Решение проблемы повышения эффективности разработки месторождений с трудноизвлекаемыми запасами связано с созданием новых и усовершенствованием существующих физико-химических методов, обеспечивающих более полное извлечение нефти и уменьшение объёмов добычи попутной воды. В связи с этим важное значение приобретают методы регулирования разработки месторождений, вступающих в позднюю стадию, с высокой выработкой запасов и значительной обводнённостью добываемой продукции.

В СССР и России начиная с 50-х годов прошлого столетия стали настойчиво искать способы повышения эффективности заводнения нефтяных месторождений и увеличения конечной нефтеотдачи пластов.

В начале повышения эффективности заводнения осуществлялось в основном изменением схемы размещения водонагнетательных скважин (законтурное, осевое, блоковое, очаговое, избирательное, площадное и др.). Много внимания уделялось оптимизации давления нагнетания воды, выбору объектов разработки, повышению эффективности заводнения за счёт рационального размещения добывающих скважин и др.

Результаты применения повышенных давлений на линии нагнетания, близких к горным, показали, что с увеличением перепада давления между пластом и скважиной происходит увеличение работающей толщины и коэффициента гидропроводности пласта. Среднее увеличение работающей толщины пласта при росте давления с 11 до 15 МПа составляет около 20 %.

В начале 60-х годов прошлого столетия стали усиленно изучать методы улучшения нефтевытесняющей способности воды за счёт добавки различных активных

агентов. В качестве таких агентов стали исследовать и применять углеводородный газ, полимеры, поверхностно-активные вещества, щелочи, кислоты и др. Эти методы были направлены на устранение или уменьшение отрицательного влияния капиллярных сил и сил адгезии, удерживающих нефть в заводнённых объёмах пластов.

К этим способам относятся применение слабokonцентрированных растворов водорастворимых ПАВ, щелочей и полимеров, циклическое воздействие на пласт, изменение направления потоков жидкостей и другие, увеличивающие нефтеотдачу на 2–8 %. К наиболее высокопотенциальным относятся методы вытеснения высоковязкой нефти паром, внутрипластовым горением и маловязкой нефти мицеллярными растворами, увеличивающими нефтеотдачу на 15–20 %. Эффективность метода вытеснения нефти углекислым и углеводородным газами, совмещённого с заводнением, занимает промежуточное положение (5–15 %).

С ростом обводнённости добываемой жидкости эффективность приведённых выше МУН снижается и при высокой обводнённости они становятся малоэффективными. Поэтому масштабы их применения к 1992–1993 гг. сократились.

Неоднородность продуктивных пластов по проницаемости обуславливает то, что закачиваемая для ППД вода проходит по наиболее проницаемым пропласткам и слоям, оставляя не выработанными менее проницаемые прослои. Разработка продуктивных пластов системой скважин в условиях неоднородных пластов ведёт к образованию застойных зон между скважинами (в том числе и в высокопродуктивных пластах), обуславливаемая гидродинамикой процессов вытеснения и распределением поля давлений в системе скважин. В таких изменённых геолого-промысловых условиях разработки продуктивных пластов основным условием повышения эффективности их эксплуатации становится значительное снижение проницаемости обводнённых наиболее проницаемых прослоев пласта с тем, чтобы направить закачиваемую воду в менее проницаемые малообводнённые прослои, а также изменить распределение поля давлений с целью охвата заводнением застойных зон. В связи с этим были начаты и получили развитие лабораторные и промысловые исследования, направленные на разработку методов увеличения коэффициента охвата пластов воздействием закачиваемой водой.

Одной из первых технологий увеличения коэффициента охвата пласта воздействием на поздней стадии разработки явилась закачка в высокообводнённые послойно-неоднородные пласты полимердисперсных систем (ПДС), когда последовательно закачивали слабokonцентрированные растворы полимера и глинистой суспензии. В дальнейшем появилось большое количество технологий на основе использования полимеров, щелочей и ПАВ, основанных на осадко-гелеобразовании в высокообводнённых пластах. Одним из ранних методов было применение полиакриламида со сшивателем (ацетат хрома) и простых эфиров целлюлозы. Закачка растворов этих реагентов и систем сравнительно больших объёмов (200–500 м³ на 1 м толщины пласта) позволяет снизить проницаемость высокопродуктивных хорошо промытых прослоев пласта на достаточно большом расстоянии от нагнетательной скважины. Используя идею снижения проницаемости наиболее высокопроницаемых и хорошо промытых зон пласта путём создания в пористой среде неподвижных гелей и коагулирования осадкообразующими системами, начали применять более доступные и менее дорогостоящие реагенты и их композиции (жидкий нефелин, алюмохлорид, щелочные стоки производства капролактана, древесную муку, отработанную щелочь, различные вторичные материальные ресурсы (ВМР) и др.). Вслед за гелеосадкообразующими системами начали закачивать реагенты и их композиции, улучшающие нефтевытесняющие свойства воды. Все эти методы можно рассматривать как модификации способов, основанных на использовании осадкогелеобразующих и полимердисперсных систем.

Наряду с закачкой больших объёмов растворов химреагентов в последние годы начали закачивать сравнительно небольшие объёмы химических реагентов, которые ведут к так называемому направленному изменению свойств призабойной зоны пласта. Одним из таких методов является применение вязкоупругих составов, представляющих собой растворы полиакриламида с повышенным содержанием сшивателя и других химических продуктов.

При разработке монолитных пластов с резкой неоднородностью по проницаемости или при наличии в разрезе двух или более пластов (пропластков) получают при-

менение биополимеры, гипан + жидкое стекло, управляемая гелевая система (жидкое стекло + соляная кислота), резиновая крошка, кремнийорганический продукт и другие.

В терригенных коллекторах, представленных большим количеством малопроницаемых пластов со значительным содержанием глинистых материалов, нефть вырывается слабо. Для их активного вовлечения в эксплуатацию разработаны различные методы: декольматация, разглинизация, воздействие на призабойную зону пласта различными волновыми и другими физическими методами в сочетании с применением химических реагентов, например, акустико-химическое воздействие (АХВ), комплексное химико-депресссионное воздействие (КХДВ). Всё большее применение находят физические методы: термобароимплозионное воздействие (ТБИВ), депрессионная перфорация (ДП), сейсмоакустическое воздействие. Эти методы применяются в нагнетательных скважинах для увеличения приёмистости и выравнивания профиля приёмистости, а также увеличения дебитов добывающих скважин.

В последние годы получают развитие методы увеличения нефтеотдачи с применением микроорганизмов. Их перспектива связана, в первую очередь, с простотой реализации, минимальной капиталоемкостью и экологической безопасностью.

Биотехнологические процессы в области увеличения нефтеотдачи пластов можно использовать в двух главных направлениях. Во-первых, это производство на поверхности реагентов для закачки в пласты по известным технологиям. К этому классу веществ относятся биополимеры, диоксид углерода, некоторые ПАВ, растворители, эмульгаторы и т.д. И, во-вторых, использование для улучшения условий нефтевытеснения продуктов микробиологической жизнедеятельности, получаемых непосредственно в нефтеводогазосодержащих пластах.

В последние годы, благодаря созданию мощных источников вибрации и теоретической разработке основ процессов локализации и накопления энергии в заданных точках, стало возможным приступить к созданию технологий увеличения нефтеотдачи пластов, особенно истощённых в процессе разработки традиционными методами. Механизм воздействия механических волн на пластовые системы и технические средства для его реализации изучаются российскими и зарубежными авторами.

Предварительные результаты промысловых исследований показывают, что имеющиеся технические средства позволяют осуществлять воздействие целенаправленно на определённые участки пласта, охватывая весь его объём от призабойных зон скважин до наиболее удалённых участков нефтяной залежи. Это возможно при одновременном использовании нескольких поверхностных и скважинных источников вибрации. Существуют источники, основанные на различных принципах создания вибрации и передачи её земной толще. Группирование наземных и скважинных генераторов вибрации позволяет фокусировать колебания и за счёт интерференции осуществлять мощное воздействие в той или иной точке пласта. При этом недостатки тех или других генераторов как бы устраняются, а преимущества используются более полно, о чём свидетельствует мировой опыт.

Как видно из приведённого краткого обзора, за последние годы исследователями в содружестве с промысловыми инженерами выполнены значительные работы по созданию новых технологий увеличения нефтеотдачи пластов, достаточно эффективные в условиях высокой обводнённости нефтяных залежей.

Анализ результатов промысловых испытаний новых способов увеличения нефтеотдачи заводнённых пластов показывает, что для залежей, находящихся на поздней стадии разработки, наиболее перспективными являются физико-химические, гидродинамические, волновые и микробиологические методы воздействия на пласт. Применение указанных методов воздействия на обводнённые пласты может привести к повышению коэффициента вытеснения нефти из пористой среды или к увеличению коэффициента охвата воздействием закачиваемой водой, или одновременному увеличению как коэффициента вытеснения, так и охвата воздействием.

Таким образом, МУН пластов на поздней стадии заводнения залежей можно разделить на три группы:

1) методы, направленные на увеличение коэффициента вытеснения нефти из пористой среды путём улучшения нефтеотмывающих свойств закачиваемой воды;

2) методы, направленные на повышение охвата залежи воздействием воды;

3) методы комплексного воздействия на залежь, позволяющие одновременно увеличить как коэффициент вытеснения нефти, так и охват пласта воздействием.

Методы увеличения коэффициента вытеснения нефти с использованием различных химических продуктов применяются на начальных стадиях разработки месторождений. Основное внимание уделяется увеличению коэффициента вытеснения с применением ПАВ, щелочей, кислот и растворителей. В данном направлении достигнуты определённые успехи.

При использовании второй группы методов, основанных на повышении фильтрационного сопротивления обводнённых зон нефтеводонасыщенного коллектора, применяют полимеры, полимеры со сшивателями, полимердисперсные системы (ПДС), коллоидно-дисперсионные системы (КДС), волокнисто-дисперсные системы (ВДС) и другие осадко-гелеобразующие композиции. Эти методы наиболее широко начали применяться на поздней стадии разработки месторождений, что связано со снижением эффективности гидродинамических и ряда физико-химических методов на основе ПАВ, кислот и щелочей.

Комплексное воздействие на нефтеводонасыщенный коллектор достигается при использовании следующих технологий:

- закачка алкилированной серной кислоты (АСК);
- щелочно-силикатное и щелочно-полимерное заводнение, применение три-натрийфосфата;
- комбинированные технологии, основанные на закачке ПДС с поверхностно-активными веществами и щелочами, ПДС-СТА (стабилизированный тощий абсорбент) и др.;
- методы, основанные на совместной закачке полимеров, ПАВ, кислот, щелочей и растворителей;
- совместное использование физических методов (акустическое воздействие, вибровоздействие) и нефтевытесняющих агентов;
- гидродинамические МУН.

Исходя из этих соображений А.А. Газизов в соавторстве с А.Ш. Газизовым и С.Р. Смирновым предложили классификацию МУН, перспективных для применения в условиях высокой обводнённости нефтяных залежей по механизму воздействия на залежь и остаточную нефть.

Классификация физических и физико-химических МУН, применяемых при высокой обводнённости нефтяных залежей:

Увеличение коэффициента вытеснения:

- применение водорастворимых ПАВ;
- применение нефтерастворимых ПАВ;
- совместное применение водорастворимых и нефтерастворимых ПАВ;
- мицеллярные растворы;
- композиции углеводородов и ПАВ;
- щелочное заводнение.

Увеличение коэффициента охвата воздействием:

- применение полимеров и биополимеров;
- применение полимеров со сшивателями;
- вязкоупругие системы (ВУС);
- полимердисперсные, волокнисто-дисперсные и коллоидно-дисперсные системы (ПДС, ВДС, КДС и др.);
- гелеобразующие системы на основе кремнийорганических соединений, жидкого стекла, алюмохлорида, алюмосиликатов и др.

Методы комплексного воздействия:

- гидродинамические МУН;
- полимеры с щелочами;
- ПДС с ПАВ и ЩСПК;
- силикатно-щелочное воздействие;
- волновое воздействие;
- микробиологические МУН.

Краткие сведения о ПАВ

Под ПАВ понимают химические соединения, способные вследствие положительной адсорбции изменять фазовые и энергетические взаимодействия на различных поверхностях раздела «жидкость – воздух», «жидкость – твёрдое тело», «нефть – вода». Поверхностная активность, которую в определённых условиях могут проявлять многие органические соединения, обусловлена как химическим строением, в частности, дифильностью (полярностью и поляризуемостью) их молекул, так и внешними условиями: характером среды и контактирующих фаз, концентрацией ПАВ, температурой.

Поверхностно-активные вещества – вещества с асимметричной молекулярной структурой, молекулы которых содержат один или несколько гидрофобных радикалов и одну или несколько гидрофильных групп. Такая структура обуславливает поверхностную активность молекул поверхностно-активных веществ, т.е. способность концентрироваться на межфазных поверхностях раздела, тем самым изменяя свойства системы.

Гидрофильной частью служит карбоксильная (COO^-), сульфатная ($-\text{OSO}_3^-$) и сульфонатная ($-\text{SO}_3^-$) группы, а также группы $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ или группы, содержащие азот. Гидрофобная часть состоит преимущественно из парафиновой цепи, прямой или разветвлённой, из бензольного или нафталинового кольца с алкильными радикалами. Так как адсорбционная способность органических веществ растёт с длиной углеводородных цепей, то к типичным, особенно эффективным ПАВ относятся более высокие члены гомологических рядов, содержащие 10–18 атомов углерода в молекулах.

Термины гидрофильный и гидрофобный характеризуют взаимодействие между поверхностно-активным веществом и водой. Но в настоящее время, когда кроме водной среды поверхностно-активные вещества применяются и в других средах, термины гидрофильный и гидрофобный, отражающие взаимодействие вещества только с водой, являются недостаточными. На IV Международном конгрессе по поверхностно-активным веществам были предложены обобщающие термины: эндофильный и экзофильный.

Эндофильность соответствует случаю, когда взаимодействие всей или части молекулы вещества с молекулами рассматриваемой фазы более сильное, чем взаимодействие между молекулами (или частью их) вещества. В противоположном случае имеет место экзофильность.

Обычно ПАВ представляют собой органические вещества, содержащие в молекуле углеводородный радикал и одну или несколько полярных групп.

Согласно ионной классификации Шварца и Перри, принятой в 1960 году на III Международном конгрессе по ПАВ в Кёльне, все ПАВ по химической природе делят на неионогенные, т.е. не диссоциирующие на ионы (НПАВ) в водных растворах, и ионогенные, которые в воде распадаются на ионы, как обычные электролиты. Ионогенные ПАВ, в свою очередь, подразделяют на анионоактивные (АПАВ), катионоактивные (КПАВ), амфотерные и цвиттер-ионные.

Ионогенные ПАВ в водном растворе диссоциируют: анионные – с образованием отрицательно заряженных поверхностно-активных ионов; катионные – с образованием положительно заряженных поверхностно-активных ионов; амфолитные – с образованием соединений, которые в зависимости от характера среды обладают анионо- или катионоактивным характером. Неионогенные ПАВ в водном растворе не образуют ионов. Их растворимость обусловлена функциональными группами, имеющими сильное сродство к воде.

В отдельную группу выделяются высокомолекулярные (полимерные) ПАВ, состоящие из большого числа повторяющихся звеньев, каждое из которых имеет полярные и неполярные группы.

По растворимости в воде и маслах ПАВ подразделяют на три группы: водо-, водомасло- и маслорастворимые.

Водорастворимые ПАВ состоят из гидрофобных углеводородных радикалов и гидрофильных полярных групп, обеспечивающих растворимость всего соединения в воде. Характерная особенность этих ПАВ – их поверхностная активность на границе раздела «вода – воздух».

Водомаслорастворимые ПАВ применяют в основном в системах «нефть – вода». Гидрофильные группы в молекулах таких веществ обеспечивают их растворимость в воде, а достаточно длинные углеводородные радикалы – растворимость в углеводородах.

Маслорастворимые ПАВ не растворяются и не диссоциируют (или слабо диссоциируют) в водных растворах. Помимо разветвлённой углеводородной части значительной молекулярной массы, обеспечивающей растворимость в углеводородах, маслорастворимые ПАВ часто содержат гидрофобные активные группы. Как правило, эти ПАВ слабо поверхностно активны на границе раздела «жидкость – воздух».

Вопрос о применении ПАВ для увеличения нефтеотдачи также решался неоднозначно на разных этапах развития внедрения МУН. После 80-х годов прошлого столетия, когда была подвергнута научному сомнению состоятельность заводнения с неионогенными ПАВ (НПАВ), потребовалось ещё почти два десятилетия для того, чтобы доказать, что применение ПАВ не только один из наиболее эффективных методов повышения нефтеотдачи, но и то, что заводнение с НПАВ даёт максимальный эффект, если внедряется с начала разработки. Этот вывод подтверждён результатами промысловых испытаний на опытных участках некоторых площадей Ромашкинского нефтяного месторождения.

Сегодня уже нет никаких сомнений в том, что применение ПАВ в различных технологиях повышения нефтеотдачи пластов является наиболее предпочтительным с точки зрения сохранения коллекторских свойств продуктивных пластов, влияния на процесс подготовки и транспортирования нефти. Это определяется многоплановым механизмом действия ПАВ:

1. Добавка ПАВ в воду снижает межфазное натяжение воды на границе с нефтью. При низком межфазном натяжении капли нефти легко деформируются и фильтруются через сужения пор, что увеличивает скорость их перемещения в пласте. К тому же при концентрации ПАВ выше ККМ (критической концентрации мицеллообразования) низкое значение межфазного натяжения на границе «раствор – нефть» будет способствовать сольubilизации нефтяных компонентов в растворе ПАВ.

2. Добавка ПАВ в воду за счёт снижения поверхностного натяжения уменьшает краевые углы смачивания, т.е. увеличивает смачиваемость породы водой. Гидрофилизация в совокупности со снижением межфазного натяжения приводит к сильному ослаблению адгезионных взаимодействий нефти с поверхностью породы.

3. Водные растворы ПАВ проявляют моющее действие по отношению к нефти, покрывающей поверхность породы тонкой плёнкой, способствуя разрыву плёнки нефти. Адсорбируясь на поверхности раздела нефти с водой и вытесняя активные компоненты нефти, создающие на поверхности раздела адсорбционные слои с высокой прочностью, ПАВ облегчают деформацию менисков в порах – капиллярах пласта. Всё это увеличивает глубину и скорость капиллярного впитывания воды в нефтенасыщенную породу. Под действием ПАВ интенсивнее происходит диспергирование нефти в воде, причём ПАВ стабилизируют образующуюся дисперсию. Размеры нефтяных капель уменьшаются. Вероятность их коалесценции и прилипания к твёрдой поверхности снижается. Это ведёт к значительному повышению относительной фазовой проницаемости пористой среды для нефти и воды.

4. Лучшее вытеснение нефти водой, содержащей ПАВ, связано также с сильным влиянием ПАВ на реологические свойства нефти. Введение ПАВ в нефть приводит к изолированию микрокристаллов парафинов и разрушению пространственной структуры, образуемой ими, а также к внедрению ПАВ в ассоциаты асфальто-смолистых веществ, следствием чего является снижение степени агрегирования АСВ (асфальто-смолистых веществ) в растворе низкомолекулярных углеводородов и уменьшение вязкости нефти.

Начало применения ПАВ в нефтепромысловой практике относится к 50-м годам XX века.

За прошедшие 60 лет сложился широкий спектр ПАВ, применяемых для увеличения нефтеотдачи: сульфонолы, сульфозетоксилаты ОЭАФ, алкилсульфонаты, реагенты ряда ОП (ОП-4, ОП-10) оксиэтилированные алкилфенолы (неонолы АФ₉₋₄, АФ₉₋₆, АФ₉₋₁₀, АФ₉₋₁₂) и др. Причём первоначально указанные ПАВ использовались индивидуально, а теперь преобладает применение композиций ПАВ, обладающих синергическим эффектом совместного действия АПАВ и НПАВ, таких как композиция «Сепавет» фирмы «BASF», маслорастворимые и водорастворимые ПАВ «Нефтенол», технология

«СНО АН МФК». Также известны технология на основе композиции Нефтенола НЗ «ЗАО Химеко-ГАНГ», композиция СНПХ-95 ОАО «НИИНефтепромхим» и т.п. Технологии данного типа осуществляются путём использования составов, содержащих разные классы ПАВ, которые при введении в воду позволяют снизить межфазное натяжение на границе, обладают высокой солюбилизующей способностью, образуют на границе с углеводородом микроэмульсионную фазу и не дают устойчивых, плохо разрушающихся эмульсий.

Первые попытки применения эмульсий в нефтяной промышленности были предприняты в начале 70-х годов прошлого столетия, но из-за дороговизны реагентов и ограниченного ассортимента ПАВ эмульсионные системы нашли ограниченное применение. Известно множество составов эмульсионных систем, однако в основном они отличаются только классом и концентрацией поверхностно-активных веществ. Используемые ранее ПАВ-стабилизаторы эмульсий были представлены ионогенным классом, применение которого ограничивалось минерализацией воды, используемой для приготовления растворов, а также минерализацией пластовой воды. К ПАВ этого класса можно отнести нефтяные сульфонаты. Для устранения отрицательного влияния минерализации воды на устойчивость эмульсионных составов в качестве эмульгаторов и стабилизаторов эмульсий было предложено использование неионогенных ПАВ, оксиэтилированных продуктов, таких как оксиэтилированные алкилфенолы (неонолы), оксиэтилированные высшие спирты и др.

Примером такой композиции является разработка фирмы «Hoechst AG» – «Додифлад V-3100». В эмульсионных составах в качестве углеводородной дисперсионной среды, как правило, используются лёгкие (гексановая, дизельная) фракции нефти. Вместе с тем, содержание водной фазы в этих системах было незначительным, поэтому вязкость полученных эмульсионных систем также была ограничена.

Разработанные технологии эмульсионного воздействия, как правило, рекомендуются для применения в песчанистых пластах, где обычное заводнение было успешным, но уже исчерпало себя; или на карбонатных залежах при использовании в качестве эмульгаторов ПАВ неионогенного класса. Однако все разработанные составы имеют ряд ограничений по плотности и вязкости нефти (малая и средняя), по проницаемости коллектора (средняя и высокая) и по достаточно высокой остаточной нефтенасыщенности (не менее 25-30 %). Были проведены единичные испытания эмульсионного метода на коллекторах, представленных тяжёлыми нефтями, где также наблюдается прирост нефтеизвлечения, хотя для этого необходим большой перепад давления при закачке.

Наиболее широкое применение в технологии повышения нефтеотдачи нашли неионогенные поверхностно-активные вещества (НПАВ).

Этот вид ПАВ насчитывает более 50 веществ различных групп. Среди них наибольшее распространение получили оксиэтилированные изонилфенолы типов ОП-10, АФ₉₋₄, АФ₉₋₆, АФ₉₋₁₀, АФ₉₋₁₂, в основном из-за больших объёмов их промышленного производства.

По мнению многих исследователей, преимущество НПАВ заключается в их совместимости с водами высокой минерализации и значительно меньшей адсорбции по сравнению с ионогенными ПАВ. Однако многолетний опыт применения индивидуальных ПАВ типа ОП-10 для увеличения нефтеотдачи не дал однозначных результатов. Об эффективности применения НПАВ как метода увеличения нефтеотдачи существуют различные мнения, как положительные, так и отрицательные.

С позиций сегодняшнего дня это можно объяснить слабой поверхностной активностью на границе раздела «нефть – вода», незначительными нефтеотмывающими свойствами, большими потерями в пласте, неопределённостями в оценке технологической эффективности метода по промысловым данным. Кроме того, метод далёк от универсальности. Он может эффективно использоваться в строго определённых геолого-физических условиях, о чём свидетельствует многолетний опыт (с 1971 года) применения ПАВ в Татарстане для повышения нефтеотдачи пластов залежей терригенного девона. По объёмам внедрения метод заводнения с применением ПАВ в объединении «Татнефть» занимает второе место после закачки серной кислоты. На ме-

сторождениях Татарстана закачано около 60 тыс. тонн водорастворимых и около 20 тыс. тонн маслорастворимых ПАВ. Только на Ромашкинском месторождении за счёт закачки ПАВ добыто более 3 млн. тонн нефти, или 47,5 тонн на 1 тонну ПАВ.

Многочисленные экспериментальные исследования, выполненные в институте «ТатНИПИнефть», показали, что применение концентрированных растворов ПАВ в условиях первичного вытеснения нефти из моделей терригенных пород существенно улучшает процесс вытеснения нефти. Максимальный прирост коэффициента вытеснения по сравнению с водой составил 2,2–2,7 %. Несколько большее значение прироста коэффициента вытеснения, равное 3,5–4,0 %, было получено при использовании моделей малопроницаемых пористых сред.

В экспериментах по вытеснению остаточной нефти из моделей терригенных пород с использованием дисперсий маслорастворимых ПАВ, выполненных в УНИ и ВНИПИнефтепромхим, была показана возможность существенного улучшения доотмыва остаточной нефти после обычного заводнения. Промысловые испытания этой технологии на опытном участке Ташлиярской площади Ромашкинского месторождения позволили дополнительно получить 24 тыс. тонн нефти, или 60 тонн на 1 тонну ПАВ. По этой технологии для довытеснения остаточной нефти была закачана водная дисперсия маслорастворимого ПАВ АФ₉₋₆. Приготовленная на поверхности водная дисперсия с концентрацией до 10 % представляла собой микроэмульсию прямого типа. Средняя обводнённость добываемой жидкости из скважин опытных участков составляла 83–95 %. В других геолого-физических условиях, например, Башкирии, промысловый эксперимент, проводимый на Арланском месторождении с 1967 года по технологии долговременного дозирования низкоконцентрированных растворов ОП-10, не дал ожидаемых положительных результатов. Несмотря на то, что в пласты опытного объекта было закачано более одного порового объёма 0,05 % раствора ОП-10, систематический контроль за содержанием ПАВ в продукции добывающих скважин не выявил заметных концентраций ПАВ. Значительные потери активного вещества в пласте многие авторы связывают с адсорбционными и деструкционными процессами, происходящими после закачки ПАВ в пласт.

Современные представления о механизме вытеснения нефти из пористой среды с применением ПАВ

В процессе вытеснения нефти поверхностно-активные вещества оказывают влияние на следующие взаимосвязанные факторы: межфазное натяжение на границе «нефть – вода» и поверхностное натяжение на границах «вода – порода» и «нефть – порода», обусловленное их адсорбцией на этих поверхностях раздела фаз. Кроме того, действие поверхностно-активных веществ проявляется в изменении избирательного смачивания поверхности породы водой и нефтью, разрыве и отмывании с поверхности пород плёнки нефти, стабилизации дисперсии нефти в воде, приросте коэффициентов вытеснения нефти водной фазой при принудительном вытеснении и при капиллярной пропитке, в повышении относительных фазовых проницаемостей пористых сред.

Плёночная нефть может покрывать гидрофобную часть поверхности пор пласта в виде тонкого слоя, либо в виде прилипших капель, удерживаемых силами адгезии W_a . Работа силы адгезии, необходимая для удаления плёночной нефти с единицы поверхности пор в водную фазу, заполняющую поры, определяется уравнением Дюпре:

$$W_a = \sigma_{нв} + \sigma_{еп} - \sigma_{нп}, \quad (1)$$

где $\sigma_{нв}$, $\sigma_{еп}$, $\sigma_{нп}$ – свободная поверхностная энергия границ раздела фаз «нефть – вода», «вода – порода» и «нефть – порода» соответственно.

Добавка к воде поверхностно-активных веществ приводит к изменению соотношения значений свободной поверхностной энергии благодаря адсорбционным процессам ПАВ на межфазных границах раздела. При этом межфазное натяжение, как правило, уменьшается.

Адсорбция ПАВ на гидрофобных участках поверхности пор, которые могут существовать в результате хемосорбции некоторых компонентов нефти, приводит к сни-

жению ОВП и увеличению АНП в соответствии с правилом ориентации дифильных молекул. Данные обстоятельства и способствуют отделению нефти от поверхности.

На гидрофильных участках поверхности пор адсорбция ПАВ, наоборот, приводит к увеличению ОВП и снижению АНП, т.е. к непроизводительным потерям ПАВ, и способствует прилипанию капель нефти к этим участкам.

Таким образом, для гидрофобных поверхностей ПАВ должны проявлять высокую поверхностную активность на границе раздела сред «нефть – вода» и «вода – порода» и ограничивать адсорбцию на гидрофильных участках поверхности пород.

Капиллярно-удерживаемая нефть в обводнённых пластах заполняет пространство в виде капель или участков, разделённых пространством, заполненным водой.

На границах раздела существуют мениски, создающие капиллярное давление

$$p = \sum_1^n \left(\frac{+2\sigma}{R_i} \right), \quad (2)$$

где n – число менисков; R_i – эффективные радиусы кривизны менисков; «+» – означает противоположное направление давления выпуклых и вогнутых менисков по отношению к потоку.

В неподвижном состоянии противоположно направленные давления менисков компенсируются. В вытесняющем потоке под действием перепада внешнего давления мениски деформируются по закону упругости так, что возникает составляющая капиллярного давления, направленная противоположно потоку, наблюдается эффект Жамена:

$$p = \sum 2\sigma \cdot \left(\frac{1}{R_i} - \frac{1}{R_j} \right), \quad (3)$$

где R_i и R_j – эффективные радиусы кривизны выпуклых и вогнутых (к потоку) менисков соответственно.

Основной механизм в процессах добычи нефти с применением ПАВ заключается в снижении поверхностного натяжения на границе раздела вытесняющей и вытесняемой жидкостей до очень низких значений, при которых капиллярно-удерживаемая нефть становится подвижной.

Габер, Мелроуз, Бардон и Лонжерон исследовали влияние так называемого безразмерного капиллярного числа на снижение остаточной нефтенасыщенности. Капиллярное число выражалось уравнением:

$$K = \frac{\mu_e \cdot v}{m \cdot t}, \quad (4)$$

где μ_e – динамическая вязкость воды; v – линейная скорость фильтрации; m – пористость; t – свободная поверхностная энергия границ раздела «вода – нефть».

Экспериментально показано, что для достижения значительного снижения остаточной нефтенасыщенности капиллярное число должно быть не менее 10^{-3} . Для сравнения заметим, что при обычном заводнении указанный параметр имеет значение 10^{-6} . Следовательно, значение поверхностного натяжения должно быть снижено в 1000 раз, чтобы увеличить значения капиллярного числа до 10^{-3} .

В работах российских и зарубежных учёных отмечено, что состояние глобул нефти в поровом пространстве определяет критическое значение фильтрационных параметров, равное $\Delta p = \frac{r}{2 \cdot \sigma}$, здесь Δp – перепад давлений; r – радиус канала фильтрации; σ – поверхностное натяжение. При значениях Δp ниже критических глобула нефти сохраняет равновесный размер и не может быть вытеснена из поры. Для эффективного вытеснения нефти необходимо превышение критического значения градиента давления или уменьшение поверхностного натяжения. Анализ уравнения Лапласа

для глобулы нефти, содержащейся в единой поре, показал, что падение давления вдоль поры напрямую зависит от геометрии поры, поверхностного натяжения и фильтрации породы.

Для вытеснения нефти из гидрофобного коллектора требуется достижение либо большего перепада давления, чем для гидрофильного, либо большего снижения поверхностного натяжения. В зависимости от природы нефтенасыщенного порового пространства требуется достижение различных значений межфазного натяжения. Так, для гидрофобного карбонатного коллектора межфазное натяжение равно 0,002 мН/м, для гидрофильного – 0,974 мН/м, а для терригенного гидрофильного коллектора – 0,0825 мН/м.

Итак, достижение заметного увеличения коэффициента вытеснения нефти за счёт снижения межфазного натяжения с применением доступных промышленных ПАВ возможно в гидрофильных карбонатных коллекторах.

Смачивающую способность ПАВ общепринято оценивать значением краевого угла избирательного смачивания. Однако более строгим критерием смачивающей способности ПАВ является энергия взаимодействия нефти с поверхностью породы, определяемая как работа адгезии нефти:

$$W = \sigma \cdot (1 - \cos \theta), \quad (5)$$

где σ – межфазное натяжение на границе раздела «нефть – водная фаза»; θ – краевой угол избирательного смачивания.

Чем меньше краевой угол избирательной смачиваемости, тем выше работа адгезии нефти и, следовательно, лучше смачивающая способность ПАВ.

Изменение смачиваемости зависит от химического состава породы, первоначального состояния поверхности и от массового соотношения гидрофильно-липофильного баланса. По характеристике смачиваемости карбонатные породы более гидрофобны, чем терригенные, что связано с ионным типом связей в кристаллической решётке, способствующих активному взаимодействию полярных компонентов нефти с породой и её гидрофобизации. При этом углы смачивания данных пород достигают 140–150°. Изменение смачиваемости твердой поверхности с гидрофобной на гидрофильную для карбонатных пород способствует улучшению отрыва плёнок и капель нефти, увеличению их подвижности, активизации капиллярного впитывания.

При вытеснении нефти растворами ПАВ последние могут диффундировать в значительных количествах в нефть. ПАВ адсорбируются асфальтенами нефти. Дисперсность асфальтенов меняется, в результате изменяются реологические свойства нефти. Контактная среда с нефтью, ПАВ способны переходить в нефть и существенно изменять её свойства. Впервые в работах В.В. Девликамова и его учеников сообщалось о диффузии в нефть ПАВ из водных растворов. Диффузию ионогенных ПАВ заметить не удалось.

Экспериментально В.В. Девликамовым и его учениками изучалась диффузия ПАВ ОП-10 из водных растворов в нефть, содержащую 4 % асфальтенов и 14 % силикагелевых смол. Установлено, что в статических условиях при длительном контакте одних и тех же навесок ПАВ и нефти коэффициент распределения ПАВ превысил 2 через 100 часов. В динамических условиях (т.е. раствор ПАВ заменялся через 24 часа) за 500 часов содержание ПАВ в нефти в 3 раза превысило его концентрацию в водном растворе.

Хорошо известно, что в состав нефти входят углеводороды – парафины и различные комплексные соединения, такие как смолы, асфальтены, оказывающие сильное влияние на вязкость нефти. Более того, нефть, содержащая значительное количество асфальтенов, имеет непостоянную вязкость. При большом количестве парафинов в нефти её вязкость тоже оказывается переменной, зависящей от скорости сдвига. Эти особенности реологических свойств нефти обусловлены коллоидным состоянием диспергированных в ней парафинов или асфальтенов. Течение таких жидкостей не подчиняется закону Ньютона и их принято называть аномальными.

Теми же авторами в работе изучалось влияние ПАВ на аномалии вязкости нефтей. Ими было определено влияние на реологические параметры нефти нефтераство-

римых ПАВ типов ОП-4, «Серapol-29», «Стеарокс-4», Неонол. Установлено, что аномалии вязкости нефти уменьшают нефтеотдачу пластов, способствуют образованию застойных зон и зон малоподвижной нефти, где фактические градиенты пластового давления оказываются меньшими или сравнимыми с градиентами динамического давления сдвига.

Из рассмотренного следует, что при вытеснении нефти водными растворами НПАВ часть активного вещества переходит в нефть. В результате этого происходит подавление аномалий вязкости нефти, приводящее к увеличению коэффициента вытеснения нефти из пористой среды.

Исследования по оценке потерь, разрушения и распределения ПАВ при вытеснении нефти из терригенных и карбонатных пород

Одной из важнейших причин низкой эффективности применения ПАВ являются большие потери активного реагента в призабойной зоне пласта.

Исходя из современных представлений о процессах, происходящих в пласте при закачке растворов ПАВ, потери ПАВ связаны со следующими явлениями:

- осаждение в результате взаимодействия с поливалентными ионами пластовой воды, входящими в состав глин и других минералов;
- переход в неподвижную нефть;
- адсорбция на породе;
- химическое, биологическое и механическое разрушения (деструкция).

Если проявления первых двух факторов можно устранить простым подбором компонентов композиции, то на процессы адсорбции оказывать влияние значительно сложнее. Для снижения адсорбции требуются особые технологические приёмы.

Адсорбция зависит от следующих факторов, характеризующих пластовую систему и состав закачиваемой рабочей композиции:

- химический состав породы-коллектора;
- средняя молекулярная масса ПАВ;
- рН пластовой воды и содержание двухвалентных ионов (кальций, магний);
- тип и химический состав ПАВ, состав пластовой нефти.

Для снижения адсорбции ПАВ в пласте могут быть использованы следующие технологические приёмы:

- правильный подбор средней молекулярной массы ПАВ;
- изменение рН рабочей композиции с ПАВ;
- предварительное подавление центров адсорбции на породе за счёт закачки «жертвенных» реагентов.

Далее следует уточнить понятие адсорбции ПАВ в пласте. Под адсорбцией понимают процесс перехода растворённого вещества из объёмной фазы в поверхностный слой, связанный с изменением поверхностной энергии слоя. Значение адсорбции определяет избыток массы (молекул) адсорбированного вещества на единицу поверхности слоя по сравнению с объёмом. Слой, образованный на поверхности раздела раствора ПАВ с другой средой – воздухом, жидкостью или твёрдым телом, состоящий из адсорбированных молекул ПАВ и характеризующийся повышенной концентрацией по сравнению с их концентрацией в объёмах обеих фаз, называется адсорбционным.

Вопросы адсорбции ПАВ весьма широко освещены во многих работах. Изучение процессов адсорбции ПАВ в разное время проводили многие видные учёные: из российских – П.А. Ребиндер, И.И. Кравченко, Г.А. Бабалян, А.Н. Фрумкин, Б.В. Ильин, П.Д. Шилов, из иностранных – Нернст, Гаруа, Ленгмюр и др. Адсорбционные явления представляют собой сложную совокупность физических, химических и физико-химических процессов. Природу адсорбции пытались описать многими теориями. Наиболее известны следующие: теория с позиций электрохимии, основанная на адсорбции полярных молекул, теория капиллярной конденсации; теория Юре-Гаркинса; теория молекулярной адсорбции Ленгмюра и др.

Известно, что на поверхности раздела между жидкостью и газом или несмешиваемыми жидкостями происходит адсорбция благодаря тому, что ПАВ состоит из водо- и нефтерастворимой групп. Так как гидрофильная группа характеризуется боль-

шей растворимостью в воде, чем гидрофобная, молекулы ПАВ ориентируются на поверхности «воздух – вода» на нефтерастворимую группу в воздухе и водорастворимую в воде. В зависимости от эффективности ПАВ межфазовая поверхность превращается в контакт «воздух – вода» и нефть. При этом уменьшаются силы молекулярного притяжения и в итоге поверхностное натяжение.

Способность ПАВ к адсорбции на границе раздела между жидкостью и твердым веществом влияет существенным образом на смачиваемость породы. Этому факту можно дать следующее, достаточно широко распространённое объяснение. При воздействии катионных ПАВ положительная растворимая группа адсорбируется отрицательными частицами силикатов, при этом нефтерастворимой группе обеспечивается смачивание. При использовании анионных ПАВ отрицательно заряженная водорастворимая группа отталкивается отрицательно заряженными частицами силиката, в этом случае ПАВ незначительно адсорбируется на силикате (песок, глина).

Для карбонатных пород картина совершенно иная. Известняк характеризуется положительным зарядом поверхности при pH от 0 до 8 и отрицательным при pH > 9,5. Поэтому в основном известняки и доломиты имеют положительный поверхностный заряд. В случае применения анионоактивных ПАВ, имеющих отрицательный поверхностный заряд, водорастворимая группа должна адсорбироваться положительно заряженными карбонатными частицами. В результате нефтерастворимая группа оказывает влияние на смачиваемость.

Представляют интерес исследования, выполненные Т.Н. Максимовой, с целью определения зависимости адсорбции НПАВ от длины пористой среды. Опыты проводились на насыпных водонасыщенных пористых средах с диаметром 1 см и длиной 1 и 3 м. В первой серии экспериментов использовался молотый кварцевый песок и ПАВ ОП-10, во второй – экстрагированный дезинтегрированный песчаник с размером зёрен менее 0,22 мм, приготовленный из обломков керна материала нескольких скважин Николо-Березовской площади и ПАВ Неонол АФ₉₋₁₂.

Растворы НПАВ нужной концентрации готовились на модели воды с плотностью 1,10 г/см³. Объёмный расход фильтрующейся жидкости составлял 6 см³/ч, температура опыта 23–25 °С. После достижения на выходе из пористой среды исходной концентрации НПАВ продолжали фильтрацию воды с целью изучения десорбции ПАВ.

Данные по адсорбции НПАВ, заимствованные из этой работы, приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты определения адсорбции НПАВ

НПАВ	Массовая доля НПАВ в растворе, %	Длина модели пористой среды, м			
		1		3	
		адсорбировалось НПАВ, мг/г	десорбировалось НПАВ, мг/г	адсорбировалось НПАВ, мг/г	десорбировалось НПАВ, мг/г
ОП-10	0,05	0,51	0,38	0,23	0,13
Неонол АФ ₉₋₁₂	0,1	1,19	1,0	1,02	0,78

В обеих сериях опытов с увеличением длины пористой среды адсорбция НПАВ несколько снизилась. Передний фронт оторочки НПАВ проходит через более длинные пористые среды с некоторым опережением. Это, очевидно, свидетельствует о том, что на водонасыщенных пористых средах при небольших скоростях фильтрации процесс адсорбции НПАВ протекает в условиях, близких к равновесным, и длина пористой среды не играет существенной роли. Значение адсорбции, определённое при лабораторных исследованиях, будет значительно выше, чем в промысловых условиях.

Опыт закачки раствора ПАВ в пласты показывает, что фронт адсорбции реагента в пластах растянут. В этих условиях концентрация раствора ПАВ в скважинах будет возрастать медленно. Лабораторные исследования показывают, что при скоростях фильтрации, поддерживаемых при заводнении нефтяных залежей, зона адсорбции превышает область предельной адсорбции в 10 раз и более. В промысловых условиях

зону адсорбции можно определить, пробуравив оценочную скважину рядом с нагнетательной. Наблюдая за концентрацией раствора в оценочной и следующей за ней добывающей скважинах, можно по трём точкам установить изменения во времени концентрации ПАВ в водном растворе.

Провести специальные промысловые исследования по адсорбции весьма затруднительно, в этой связи представляют огромный научный интерес все материалы по данному вопросу.

Первые промысловые исследования адсорбции и десорбции ПАВ в промысловых условиях были проведены на Нагаевском Куполе Арланского месторождения в 1964 году. Здесь был создан очаг из пяти скважин, в центре – нагнетательная, добывающие находились от неё на расстоянии 100 м. Перед началом закачки 0,05 %-ного водного раствора ПАВ ОП-10 скважины давали практически чистую нефть. В первых же пробах воды было зафиксировано наличие ПАВ концентрацией до 5 % от исходной, т.е. 0,0025 %. После прокачки раствора ПАВ в количестве 2,4 объёма пор заводняемого пласта концентрация достигла 10–30 % от исходной. По этим данным расчётное значение адсорбции на породе не превышало 0,07 мг/г. Проведённые в 1968–1972 гг. промысловые эксперименты на Николо-Березовской площади в условиях более редкой сетки скважин показали содержание ПАВ в продукции добывающих скважин опытных участков до 2 % от исходной концентрации. В отдельных случаях выходная концентрация ПАВ в продукции добывающих скважин составляет 30 % от исходной. Расчётное значение адсорбции изменялось в пределах 0,01–0,02 мг/г породы. Приведённые сведения о раннем появлении ПАВ в добываемой продукции эксплуатационных скважин некоторые исследователи связывали с незначительным значением адсорбции ПАВ в пластовых условиях, не принимая во внимание многочисленные экспериментальные исследования, свидетельствующие о значительных потерях ПАВ за счёт адсорбционных процессов, происходящих на керновой породе в моделированных условиях пласта. Хотя вышеизложенное явление может иметь и другое объяснение, связанное со структурой и неоднородностью коллекторов, диффузией ПАВ в нефть и др.

При промысловом эксперименте по закачке ПАВ на Николо-Березовской и Вятской площадях Арланского месторождения в 1981–1983 гг. осуществлялся постоянный контроль за концентрацией ПАВ в добываемой продукции скважин. За это время заметных выходных концентраций ПАВ по опытным скважинам зафиксировано не было. Максимальная массовая доля ПАВ, которую удалось обнаружить на одной из скважин, составляла 0,01 и 0,008 %. В грандиозном эксперименте, проводимом в 1967–1983 гг. на Арланском месторождении, было выполнено 4992 анализа по выявлению ПАВ в воде добывающих скважин, причём ежегодно их количество возрастало. Так, в 1967 году было сделано 123, в 1980 году – 602 анализа, а в 1982 году – 929 анализов. Результаты анализа этих материалов показали, что обнаруженная концентрация ПАВ в добываемой продукции добывающих скважин не превышала фоновых значений.

Литература:

1. Галеев Р.Г. Повышение выработки трудноизвлекаемых запасов углеводородного сырья. – М. : КУБК-а, 1997. – 351 с.
2. Муслимов Р.Х., Шавалеев А.М., Хисамов Р.Б., Юсупов И.Г. Геология, разработка и эксплуатация Ромашкинского нефтяного месторождения. – М. : ВНИИОЭНГ, 1995. – Т. II. – 286 с.
3. Сургучёв М.Л., Горбунов А.Т., Забродин Д.П. Методы извлечения остаточной нефти. – М. : Издательство Недр, 1991. – 347 с.
4. Григорашенко Е.И., Зайцев Ю.В., Кукин В.В. Применение полимеров в добыче нефти. – М. : Издательство Недр, 1978. – 213 с.
5. Бабалаян Г.А., Тумасян А.Б., Леви Б.И. Разработка нефтяных месторождений с применением поверхностно-активных веществ. – М. : Издательство Недр, 1983. – 216 с.
6. Сургучёв М.Л., Швецов В.А., Сурина В.В. Применение мицеллярных растворов для увеличения нефтеотдачи пластов. – М. : Издательство Недр, 1977. – 120 с.
7. Сургучёв М.Л. Вторичные и третичные методы увеличения нефтеотдачи пластов. – М. : Издательство Недр, 1985. – 235 с.
8. Эффективность вытеснения нефти раствором поверхностно-активного вещества. – URL : http://knowledge.allbest.ru/geology/3c0a65635b2ac68a4c53a88521306d36_0.html

9. Антониади Д.Г., Савенок О.В., Буков Н.Н., Ганоцкая Е.Д., Панюшкин В.Т. О возможности использования низкоминерализованной воды для повышения нефтеотдачи месторождений Краснодарского края // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – М. : Издательство Горная книга, 2014. – № 8. – С. 331–339.
10. Антониади Д.Г., Савенок О.В., Буков Н.Н., Ганоцкая Е.Д., Панюшкин В.Т. О возможности использования электрокоагуляции для деминерализации возвратных пластовых вод нефтяных месторождений Краснодарского края // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – М. : Издательство Горная книга, 2014. – № 8. – С. 340–345.
11. Ганиев Р.Р. Технология повышения нефтеотдачи пластов на основе ПАВ // Нефтепромышленное дело, 1994. – № 5. – С. 8–10.
12. Муслимов Р.Х., Галеев Р.Г., Сулейманов Э.И. О комплексной системе разработки трудноизвлекаемых запасов нефти // Нефтяное хозяйство, 1995. – № 12. – С. 26–34.
13. Нвизуг-Би Лейи Ключерт, Савенок О.В. Трудноизвлекаемые запасы углеводородов, важные ресурсы на территории Федеративной Республики Нигерия // Журнал «Современное состояние естественных и технических наук». – М. : Издательство «Спутник+», 2015. – Вып. XXI. – С. 41–46.
14. Нвизуг-Би Лейи Ключерт, Савенок О.В. Характеристика причин возникновения трудностей при разработке месторождений с трудноизвлекаемыми запасами на территории федеративной республики Нигерия // НАУКА. ТЕХНИКА. ТЕХНОЛОГИИ (политехнический вестник). – Краснодар : Издательский Дом – Юг, 2015. – № 2. – С. 90–94.
15. Нвизуг-Би Лейи Ключерт, Савенок О.В. Тяжёлая нефть, сточные воды и их управление на территории Федеративной Республики Нигерии // Инновационные технологии по обезвреживанию и утилизации отходов нефтегазовой отрасли: электронный сборник научных статей по материалам международной научно-практической конференции (16 октября 2015 года, г. Краснодар). – Краснодар : ООО «ПринтТерра», 2016. – С. 105–110.
16. Нвизуг-Би Лейи Ключерт, Савенок О.В. Анализ природно-геологических условий залегания месторождений с трудноизвлекаемыми запасами на территории федеративной республики Нигерии // Ежемесячное научное издание «Евразийский научный журнал». – СПб. : «Редакция Евразийского научного журнала», 2015. – № 12 (декабрь 2015). – С. 354–359.
17. Нвизуг-Би Лейи Ключерт, Савенок О.В., Мойса Ю.Н. Классификация трудноизвлекаемых запасов на территории Федеративной Республики Нигерии // Научно-методический журнал «Наука, техника и образование». – М. : Издательство «Проблемы науки», 2015. – № 11 (17). – С. 18–21.
18. Нвизуг-Би Лейи Ключерт, Савенок О.В. Оценка предлагаемых технологических решений при разработке месторождений с трудноизвлекаемыми запасами на территории Федеративной Республики Нигерии // Научно-практический журнал «Аспирант». – Ростов-на-Дону, 2015. – № 11/2015. – С. 31–36.
19. Нвизуг-Би Лейи Ключерт, Савенок О.В. Освоение битуминозной нефти на территории Федеративной Республики Нигерии : Молодой учёный: вызовы и перспективы / сборник статей по материалам II Международной заочной научно-практической конференции (секция 18: Технологии). – М. : Издательство «Интернаука», 2015. – № 2 (2) Декабрь. – С. 309–316.
20. Нвизуг-Би Лейи Ключерт, Савенок О.В. Процесс моделирования фильтрации пластовых флюидов с учётом ствола скважин при добыче трудноизвлекаемых запасов углеводородов на территории Федеративной Республики Нигерии // Научно-практический журнал «Заметки учёного». – Ростов-на-Дону, 2015. – № 6/2015. – С. 39–45.
21. Нвизуг-Би Лейи Ключерт, Савенок О.В. Очистка и утилизация сточных вод при добыче трудноизвлекаемых запасов углеводородов на территории Федеративной Республики Нигерии // НАУКА. ТЕХНИКА. ТЕХНОЛОГИИ (политехнический вестник). – Краснодар : Издательский Дом – Юг, 2015. – № 4. – С. 72–75.
22. Нвизуг-Би Лейи Ключерт, Савенок О.В., Адаоби Стефиние Нвоси – Анеле. Диверсификация экономики Нигерии с битумом и тяжёлой нефтью : Булатовские чтения / материалы I Международной научно-практической конференции (31 марта 2017 года) в 5 томах : сборник статей под общ. ред. д-ра техн. наук, проф. О.В. Савенок. – Краснодар : Издательский Дом – Юг, 2017. – Т. 2: Разработка нефтяных и газовых месторождений. – С. 105–108. – URL : <http://www.id-yug.com/images/id-yug/Bulatov/2017/2/PDF/2017-V2-105-108.pdf>
23. Нвизуг-Би Лейи Ключерт, Савенок О.В. Изучение фильтрационно-емкостных характеристик битуминозного месторождения Yegbata на юго-западе Нигерии / Материалы X Всероссийской научно-технической конференции «Проблемы разработки месторождений углеводородных и рудных полезных ископаемых» (24–26 октября 2017 года, г. Пермь). Секция 1 Геология, поиск и разведка месторождений нефти и газа. – Пермь : Издательство Пермского национального исследовательского политехнического университета, 2017. – С. 26–29.

24. Нвизуг-Би Лейи Ключерт, Савенок О.В. Комбинированные способы разработки битуминозных месторождений в Нигерии // Материалы X Всероссийской научно-технической конференции «Проблемы разработки месторождений углеводородных и рудных полезных ископаемых» (24–26 октября 2017 года, г. Пермь). Секция 2 Бурение нефтяных и газовых скважин. – Пермь : Издательство Пермского национального исследовательского политехнического университета, 2017. – С. 114–116.

25. Нвизуг-Би Лейи Ключерт, Савенок О.В., Мойса Ю.Н. СЕМ-ЭДС-характеризация битуминозных песчаников на юго-западе Нигерии // Научно-технический журнал «Нефть. Газ. Новации». – Самара : ООО «Редакция журнала «Нефть. Газ. Новации», 2017. – № 10. – С. 14–16.

26. Нвизуг-Би Лейи Ключерт. Анализ методов разработки месторождений высоковязких нефтей и природных битумов // НАУКА. ТЕХНИКА. ТЕХНОЛОГИИ (политехнический вестник). – Краснодар : Издательский Дом – Юг, 2018. – № 1. – С. 168–188.

27. Савенок О.В. Разработка и совершенствование специальных тампонажных составов для предупреждения и ликвидации осложнений при бурении и эксплуатации нефтяных и газовых скважин : диссертация на соискание учёной степени кандидата технических наук. – Краснодар : ОАО «НПО «Бурение», 2002. – 198 с.

28. Savenok O.V., Arutyunyan A.S., Likhacheva O.N., Barambonye Solange, Kusov G.V. Cleaning returnable wastewater from Dysh deposit located in Krasnodar territory // International Journal of Applied Engineering Research (IJAER) ISSN 0973-4562 Volume 12, Number 23 (2017), pp. 13462–13470. – URL : http://www.ripublication.com/ijaer17/ijaerv12n23_61.pdf

29. Nwizug-bee Leyii Kluivert, Savenok O.V., Moisa Yu.N., Ivanov D.Yu. Physical and Chemical impacts on Bituminous core samples under Thermobaric conditions on a deposit in South Western Nigeria // International Journal of Applied Engineering Research (IJAER) Volume 12, Number 23 (2017), pp. 13788–13795. – URL : http://www.ripublication.com/ijaer17/ijaerv12n23_98.pdf

References:

1. Galeev R.G. Increase in development of hardly removable reserves of hydrocarbonic raw materials. – M. : CUP, 1997. – 351 p.
2. Muslimov R.H., Shavaleev A.M., Hisamov R.B., Yusupov I.G. Geology, development and operation of the Romashkinsky oil field. – M. : VNIIOENG, 1995. – Т. II. – 286 p.
3. Surguchyov M.L., Gorbunov A.T., Zabrodin D. P. Methods of extraction of residual oil. – M. : Publishing house Nedra, 1991. – 347 p.
4. Grigorashchenko E.I., Zaytsev Yu.V., Kukin V.V. Use of polymers in oil production. – M. : Publishing house Nedra, 1978. – 213 p.
5. Babalyan G.A., Tumasyan A.B., Levi B.I. Development of oil fields with use of surfactants. – M. : Publishing house Nedra, 1983. – 216 p.
6. Surguchyov M.L., Shvetsov V.A., Surina V.V. Use of micellar solutions for increase in oil recovery of layers. – M. : Publishing house Nedra, 1977. – 120 p.
7. Surguchyov M.L. Secondary and tertiary methods of increase in oil recovery of layers. – M. : Publishing house Nedra, 1985. – 235 p.
8. Efficiency of replacement of oil by solution of surfactant. – URL : http://knowledge.allbest.ru/geology/3c0a65635b2ac68a4c53a88521306d36_0.html
9. Antoniadi D.G., Savenok O.V., Beeches N.N., Ganotskaya E.D., Panyushkin V.T. About a possibility of use of the low-mineralized water for increase in oil recovery of fields of Krasnodar Krai // the Mountain information and analytical bulletin (the scientific and technical magazine). – M. : Publishing house Mountain book, 2014. – No. 8. – P. 331–339.
10. Antoniadi D.G., Savenok O.V., Beeches N.N., Ganotskaya E.D., Panyushkin V.T. About a possibility of use of electrothermic coagulation for demineralization of returnable reservoir waters of oil fields of Krasnodar Krai // the Mountain information and analytical bulletin (the scientific and technical magazine). – M. : Publishing house Mountain book, 2014. – No. 8. – P. 340–345.
11. Ganiyev P.P. Technology of increase in oil recovery of layers on a basis surfactant // Oil-field business, 1994. – No. 5. – P. 8–10.
12. Muslimov R.H., Galeev R.G., Suleymanov E.I. About the complex system of development of hardly removable reserves of oil // Oil economy, 1995. – No. 12. – P. 26–34.
13. Nvizug-Bee Leyi Klyuvert, Savenok O.V. Hardly removable reserves of hydrocarbons, important resources in the territory of the Federal Republic of Nigeria // the «Sovremennoye Sostoyaniye Estestvennykh I Tekhnicheskikh Nauk» Magazine. – M. : Satellite+ publishing house, 2015. – Issue XXI. – P. 41–46.
14. Nvizug-Bee Leyi Klyuvert, Savenok O.V. The characteristic of the causes of difficulties when developing fields with hardly removable stocks in the territory of the Federal Republic of Nigeria // Science. Engineering. Technology (polytechnical bulletin). – Краснодар : Publishing house – the South, 2015. – No. 2. – P. 90–94.

15. Nvizug-Bee Leyi Klyuvert, Savenok O.V. Heavy oil, sewage and their management in the territory of the Federal Republic of Nigeria // Innovative technologies for neutralization and recycling of oil and gas branch : the electronic collection of scientific articles on materials of the international scientific and practical conference (on October 16, 2015, Krasnodar). – Krasnodar : LLC Printterra, 2016. – P. 105–110.
16. Nvizug-Bee Leyi Klyuvert, Savenok O.V. The analysis of natural and geological conditions of bedding of fields with hardly removable stocks in the territory of the federal republic of Nigeria // the Monthly scientific publication «Euroasian Scientific Magazine». – SPb. : «Editorial office of the Euroasian scientific magazine», 2015. – No. 12 (December, 2015). – P. 354–359.
17. Nvizug-Bee Leyi Klyuvert, Savenok O.V., Moysa Yu.N. Classification of hardly removable stocks in the territory of the Federal Republic of Nigeria // the Scientific and methodical magazine «Nauka, Tekhnika I Obrazovaniye». – M. : Science Problems publishing house, 2015. – No. 11 (17). – P. 18–21.
18. Nvizug-Bee Leyi Klyuvert, Savenok O.V. Assessment of the offered technological decisions when developing fields with hardly removable stocks in the territory of the Federal Republic of Nigeria // the Scientific and practical magazine «Aspirant». – Rostov-on-Don, 2015. – No. 11/2015. – P. 31–36.
19. Nvizug-Bee Leyi Klyuvert, Savenok O.V. Development of bituminous oil in the territory of the Federal Republic of Nigeria : Young scientist: calls and the prospect / collection of articles on materials II of the International correspondence scientific and practical conference (section 18: Technologies). – M. : Internauka publishing house, 2015. – No. 2 (2) December. – P. 309–316.
20. Nvizug-Bee Leyi Klyuvert, Savenok O.V. Process of modeling of filtration of formation fluids taking into account a trunk of wells at production of hardly removable reserves of hydrocarbons in the territory of the Federal Republic of Nigeria // the Scientific and practical magazine «uchyonogo Zametki». – Rostov-on-Don, 2015. – No. 6/2015. – P. 39–45.
21. Nvizug-Bee Leyi Klyuvert, Savenok O.V. Cleaning and utilization of sewage at production of hardly removable reserves of hydrocarbons in the territory of the Federal Republic of Nigeria // Science. Engineering. Technology (polytechnical bulletin). – Krasnodar : Publishing house – the South, 2015. – No. 4. – P. 72–75.
22. Nvizug-Bee Leyi Klyuvert, Savenok O.V., Adaobi Stefiniye Nvosi – To Anella. Diversification of economy of Nigeria with bitumen and heavy oil : Bulatovsky readings / materials the I International scientific and practical conference (on March 31, 2017) in 5 volumes: the collection of articles under a general edition of the Dr.Sci.Tech., the prof. O.V. Savenok. – Krasnodar : Publishing house – the South, 2017. – T. 2: Development of oil and gas fields. – P. 105–108. – URL : <http://www.id-yug.com/images/id-yug/Bulatov/2017/2/PDF/2017-V2-105-108.pdf>
23. Nvizug-Bee Leyi Klyuvert, Savenok O.V. Studying of filtrational and capacitor characteristics of the bituminous Yegbata field in the southwest Nigeria / Materials X of the All-Russian scientific and technical conference «Problems of Development of Fields of Hydrocarbonic and Ore Minerals» (on October 24–26, 2017, Perm). Section 1 Geology, search and investigation of oil and gas fields. – Perm : Publishing house of the Perm national research polytechnical university, 2017. – P. 26–29.
24. Nvizug-Bee Leyi Klyuvert, Savenok O.V. Combined methods of development of bituminous fields in Nigeria // Materials X of the All-Russian scientific and technical conference «Problems of Development of Fields of Hydrocarbonic and Ore Useful Minerals» (on October 24–26, 2017, Perm). Section 2 Drilling of Oil and Gas Wells. – Perm : Publishing house of the Perm national research polytechnical university, 2017. – P. 114–116.
25. Nvizug-Bee Leyi Klyuvert, Savenok O.V., Moysa Yu.N. This-EMF-characterization of bituminous sandstones in the southwest of Nigeria // the Scientific and technical magazine «Oil. Gas. Innovations». – Samara : LLC Editorial Office of the Magazine Neft. Gaz. Novatsii, 2017. – No. 10. – P. 14–16.
26. Nvizug-Bee Leyi Klyuvert. Analysis of methods of development of fields high-viscosity neftly and natural bitumens // Science. Engineering. Technology (polytechnical bulletin). – Krasnodar : Publishing house – the South, 2018. – No. 1. – P. 168–188.
27. Savenok O. V. Razrabotka and improvement of special grouting structures for prevention and elimination of complications during the drilling and operation of oil and gas wells: the thesis for a degree of Candidate of Technical Sciences. – Krasnodar : JSC NPO Bureniye, 2002. – 198 p.
28. Savenok O.V., Arutyunyan A.S., Likhacheva O.N., Barambonye Solange, Kusov G.V. Cleaning returnable wastewater from Dysh deposit located in Krasnodar territory // International Journal of Applied Engineering Research (IJAER) ISSN 0973-4562 Volume 12, Number 23 (2017), pp. 13462–13470. – URL : http://www.ripublication.com/ijaer17/ijaerv12n23_61.pdf
29. Nvizug-bee Leyii Kluivert, Savenok O.V., Moisa Yu.N., Ivanov D.Yu. Physical and Chemical impacts on Bituminous core samples under Thermobaric conditions on a deposit in South Western Nigeria // International Journal of Applied Engineering Research (IJAER) Volume 12, Number 23 (2017), pp. 13788–13795. – URL : http://www.ripublication.com/ijaer17/ijaerv12n23_98.pdf