

ЛАБОРАТОРНЫЕ ИСПЫТАНИЯ НЕФТЕВЫТЕСНЯЮЩЕЙ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ГЭР

© 2024 г. В. В. Козлов*, М. Р. Шолитодов**, Л. К. Алтунина***, А. Р. Сайденцаль****,
Л. А. Стасьева*****, Р. Н. Мустафин*****, Е. А. Шалева*****

ФГБУН Институт химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН), Томск, 634055 Россия

*e-mail: kozlov_vv2004@mail.ru

**e-mail: sholidodov93@inbox.ru

***e-mail: alk@ipc.tsc.ru

****e-mail: saydentsal_ar@mail.ru

*****e-mail: lkh304@ipc.tsc.ru

*****e-mail: rustam@ipc.tsc.ru

*****e-mail: vshalea43@gmail.com

Поступила в редакцию 06.12.2023 г.

После доработки 12.12.2023 г.

Принята к публикации 13.12.2023 г.

Представлены результаты лабораторных испытаний кислотной нефтевытесняющей композиции на основе ГЭР. Установлена растворяющая способность композиции по отношению к породе карбонатного коллектора; исследована коррозионная активность по отношению к стали Ст3. Фильтрационными испытаниями доказана высокая нефтевытесняющая эффективность композиции, обусловленная выравниванием фильтрационных потоков, увеличением охвата пласта и высокой нефтевытесняющей способностью.

Ключевые слова: *глубокие эвтектические растворители, увеличение нефтеотдачи, коэффициент нефтевытеснения, нефтевытесняющая композиция, растворимость, коррозия*

DOI: 10.31857/S0023117724020156 EDN: OLICQU

Вовлечение в разработку нефтяных месторождений северных регионов и Арктики ставит перед разработчиками технологий по добыче и увеличению нефтеотдачи серьезные задачи. Низкая среднегодовая температура и отдаленность от развитой инфраструктуры диктуют особые жесткие требования по применимости и логистике физико-химических технологий увеличения нефтеотдачи, а хрупкость природы Крайнего севера – повышенные требования по экологической безопасности.

В последнее время в научной литературе все чаще появляется информация об использовании перспективного класса соединений – глубоких эвтектических растворителей (ГЭР) [1–4]. ГЭР образуются путем самоассоциации или комплексобразования донора и акцептора водородных связей [5–7]. Важным преимуществом ГЭР (смеси донора и акцептора в определенном мольном соотношении) является более низкая температура плавления, по сравнению с температурой плавления отдельных компонентов. Использование химических композиций для увеличения нефтеотдачи, приготовленных на основе таких соеди-

нений, может позволить решить часть проблем, связанных с их транспортировкой и применимостью. Кроме того, ГЭР и продукты их распада представляют собой экологически безопасные вещества, не представляющие угрозы для окружающей среды. ГЭР часто относят к реагентам “зеленой химии”. Поэтому, с точки зрения нагрузки на экологию и снижения рисков возникновения загрязнений, химические составы на основе ГЭР имеют огромное преимущество.

В Институте химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН) для увеличения нефтеотдачи тяжелых и высоковязких нефтей разработана кислотная нефтевытесняющая композиция на основе ГЭР (борная кислота, глицерин, карбамид и ПАВ) [8–12]. Достоинством разработанной композиции является ее комплексное воздействие на породу пласта и пластовые флюиды, обуславливающее ее высокую эффективность.

В настоящей работе представлены результаты исследования растворяющей и нефтевытесняющей способности и оценки коррозионной агрессивности композиции на основе ГЭР.

Таблица 1. Характеристики моделей неоднородного пласта

№ модели	№ колонки	Газопроницаемость колонки, мкм ²	Отношение проницаемостей моделей	Поровый объем, см ³	Начальная нефтенасыщенность, %
1	1	1.561	2.06:1	37.4	63.0
	2	0.757		35.7	64.4
2	1	1.864	3.64:1	51.4	68.1
	2	0.510		50.2	77.7

Таблица 2. Физико-химические характеристики кислотной нефтewытесняющей композиции на основе ГЭР

Вязкость, мПа·с	Плотность, г/см ³	Значения водородного показателя pH
12.80	1.187	2.20

Определение значений вязкости, плотности и водородного показателя pH проводилось стандартными методами на вибрационном вискозиметре, плотномере и pH-метре.

Исследования растворяющей способности композиции по отношению к породе проводились по методике, описанной в [13].

Определение коррозионной активности кислотной композиции проводили с использованием индикатора коррозии для мониторинга коррозионной агрессивности нефтепромысловых сред с накопителем информации и компенсатором омического сопротивления “МОНИКОР-2М”.

Лабораторные исследования нефтewытесняющей способности композиции проводили на установке для изучения фильтрационных характеристик применительно к условиям месторождения тяжелой высоковязкой нефти пермокарбонной залежи Усинского месторождения. Установка, состоящая из двух колонок объемом 125 см³ (кернадержателей), заполненных дезинтегрированным керновым материалом и имеющих различную газовую проницаемость, позволяет моделировать неоднородность пласта.

Для экспериментов было подготовлено две модели неоднородного пласта, состоящие из двух колонок каждая. Каждую колонку заполняли дезинтегрированным карбонатным керновым материалом и определяли значения газовой проницаемости по методике (ГОСТ 23409.6-78). Затем колонки последовательно насыщали моделями пластовой воды и пластовой нефти (термостабилизированная нефть с добавлением 30 мас. % керосина) Усинского месторождения (табл. 1).

Исследование процесса нефтewытеснения с применением композиции проводили в условиях, моделирующих естественный режим разработки при температуре 20–23°C, а также

Таблица 3. Скорость растворения и растворимость карбонатной породы в жидкой товарной форме и рабочем растворе кислотной композиции на основе ГЭР при 25°C

Параметр	Кислотная композиция	Соляная кислота 12%
Время реакции, ч	24	24
Скорость растворения породы, г/ч	0.0050	0.0411
Растворимость породы, %	11.8	98.3

позднюю стадию разработки в режиме доотмыва нефти при паротепловом воздействии (150°C).

Фильтрационные исследования влияния кислотных композиций на процесс вытеснения нефти проводили следующим образом. Сначала осуществляли вытеснение нефти водой до полной обводненности продукции из обеих колонок при заданной температуре. Каждые 5–15 минут замеряли температуру, значения давления на входе и выходе из колонок, объемы вытесненной нефти и воды из каждой колонки. После вытеснения нефти водой одновременно в обе колонки закачивали оторочку нефтewытесняющей композиции, продвигали на заданное расстояние водой и термостатировали определенное время. Затем продолжали нагнетание воды. Измерение указанных выше параметров: температуры, давления на входе и выходе, объемов вытесненной нефти и воды из каждой колонки – производили постоянно, каждые 5–15 мин.

По полученным данным рассчитывали градиент давления $Grad P$, МПа/м, скорость фильтрации V , м/сут, подвижность жидкостей k/μ , мкм²/(мПа·с) и коэффициент вытеснения нефти водой $K_{в}$, %.

В табл. 1 представлены характеристики подготовленных моделей неоднородного пласта Усинского месторождения.

Отношение проницаемостей колонок внутри моделей составляло 2.06 : 1 и 3.64 : 1. Вязкость изовязкой модели нефти составляла 37.4 мПа/с. Начальная нефтенасыщенность колонок, составляющих модели пласта, составляла от 63.0 до 77.7%.

В табл. 2 представлены физико-химические характеристики кислотной нефтewытесняющей композиции на основе ГЭР.

Таблица 4. Изменение скорости растворения и растворимости карбонатной породы в кислотной композиции при 25°С во времени

Время, мин	30	60	120	1440
Скорость растворения породы, г/ч	0.059	0.122	0.056	0.005
Растворимость породы, мас. %	2.9	10.0	11.1	11.80

Измеренное значение вязкости нефтевытесняющей композиции составило 12.8 мПа с, что позволяет прогнозировать ее высокую вытесняющую способность (поршневое вытеснение) тяжелых вязких нефтей. Низкие значения водородного показателя в области 2.2 обеспечат эффективное взаимодействие композиции с породой карбонатного коллектора, что приведет к увеличению его проницаемости в призабойной зоне пласта и, соответственно, приемистости скважины.

Определение растворяющей способности кислотной нефтевытесняющей композиции по отношению к карбонатной породе коллектора. Важной особенностью комплексного воздействия кислотной нефтевытесняющей композиции на основе ГЭР является ее способность к взаимодействию с карбонатной породой или карбонатным цементом коллектора.

В первой серии экспериментов было проведено сравнительное исследование растворяющей способности кислотной нефтевытесняющей композиции и раствора соляной кислоты (12% HCl) по отношению к карбонатной породе коллектора (далее породы) Усинского месторождения. Оценка проводилась в течение 24 ч (табл. 3).

Результаты из табл. 3 показывают, что используемая для сравнения соляная кислота (традиционно применяемая для очистки призабойной

зоны пласта) растворила более 90 мас. % навески породы при видимой активной бурной реакции.

Однако использование агрессивных растворителей сопряжено с рисками возникновения осложнений при их использовании (выпадением в осадок асфальтенов, образованием высоковязких эмульсий и активным газовыделением с пенообразованием) и коррозией оборудования [14]. Применение более щадящих кислотных составов позволяет избежать указанных явлений за счет менее активного взаимодействия и пролонгированного действия.

Следующим этапом стало исследование изменения скорости растворения и растворимости карбонатной породы в кислотной композиции при 25°С во времени (табл. 4).

Из представленных результатов видно, что наибольшая скорость растворения породы наблюдается в первые часы взаимодействия с породой коллектора: количество растворенной за 2 ч карбонатной породы было сопоставимо с количеством породы, растворившейся за сутки. Это позволяет прогнозировать время необходимой обработки пласта.

Измерение скорости коррозии стали Ст3 в среде кислотной нефтевытесняющей композиции на основе ГЭР. Для изготовления промышленного оборудования используется в основном сталь 3 (Ст3), благодаря простому химическому составу, доступности, эксплуатационным характеристикам, физическим свойствам, поэтому внутренними регламентами нефтедобывающих компаний для тестирования кислотных составов определяется норма скорости растворения стали Ст3: 0.2 г/м² ч при 20°С; 10 г/м² ч при 60–80°С и 15 г/м² ч при 80–100°С. Данные нормы устанавливаются внутренними регламентами по тести-

Таблица 5. Скорость коррозии стали Ст3 в кислотной композиции и растворах неингибированной соляной кислоты

Исследуемый образец	Скорость коррозии, мм/г (показатель нормы)		
	при 20°С	при 70°С	при 90°С
Кислотная композиция	0.165 (0.2)	0.525 (10)	0.562 (15)
HCl (4% р-р)	0.689 (0.2)	–	–
HCl (12% р-р)	3.295 (0.2)	–	–

Таблица 6. Результаты исследования нефтевытесняющей способности композиции

№ модели	№ клонки	Газопроницаемость колонки, мкм ²	Отношение подвижностей (до закачки композиции/после закачки композиции)	Коэффициент нефтевытеснения			
				водой/водой и композиции, %	прирост за счет кислотной композиции		
					23°С	150°С	Сумм.
1	1	1.561	3.30:1/1:0.70	53.2/68.8	10.6	5	15.6
	2	0.757		50.1/63.7	7.8	5.8	13.6
2	1	1.864	1.55:1/1.35:1	49.5/51.8	1.1	1.1	2.2
	2	0.510		4.1/33.5	21.3	8.1	29.4

рованию кислотных составов таких компаний, как “Газпромнефть”, “ЛУКОЙЛ”, “ТНК-ВР” и др.

Для расчета скорости коррозии находили среднее арифметическое для четырех последних показаний прибора. Это связано с особенностью протекания процесса коррозии. Чем дольше идет эксперимент, тем более усредненное значение скорости коррозии получается.

В табл. 5 приведены полученные значения скорости коррозии стали Ст3 в кислотной композиции и растворах неингибированной соляной кислоты (для сравнения) при разных температурах. В скобках для сравнения указаны пороговые принятые нормы.

Приведенные результаты свидетельствуют о том, что показатели скорости коррозии для композиции не превышают значений, допустимых внутренними регламентами по тестированию кислотных составов при исследованных температурах.

Физическое моделирование процесса нефтевытеснения с использованием кислотной нефтевытесняющей композиции. Самой важной характеристикой нефтевытесняющих композиций является ее нефтевытесняющая способность. Подробное описание методики фильтрационных испытаний приведено в работе [15].

В табл. 6 представлены результаты исследования влияния кислотной нефтевытесняющей композиции на фильтрационные характеристики модели пласта пермокарбонатной залежи Усинского месторождения и коэффициент нефтевытеснения.

При фильтрации модели пластовой воды через модели пласта наблюдалось вытеснение нефти. Причем вытеснение, в соответствии с распределением фильтрационных потоков внутри моделей пласта, наблюдалось в большей степени из высокопроницаемых колонок 49.5–53.2%. Низкопроницаемые колонки были вовлечены в разработку в меньшей степени, коэффициенты нефтевытеснения водой из них составили 4.1–50.1%.

В модели неоднородного пласта в том же направлении при 23°C были закачаны первые оторочки кислотной нефтевытесняющей композиции в объемах, равных 0.5 объема пор модели пласта. Модели пласта с закачанными оторочками композиции выдерживали при температуре 23°C в течение суток. После чего возобновили нагнетание модели пластовой воды. Обработка моделей пласта композицией и последующая фильтрация воды привели к изменению фильтрационных характеристик пласта и дополнитель-

ному нефтевытеснению как из высокопроницаемых колонок, от 1.1 до 10.6%, так и из колонок с меньшей проницаемостью, от 7.8 до 21.3%.

Для моделирования нефтевытеснения на поздней стадии разработки модели пласта нагревали до 150°C. Вытесняли нефть водой, потом закачивали оторочку композиции в объеме 0.5 объема пор модели пласта, выдерживали и возобновляли нагнетание воды. При этом наблюдалось нефтевытеснение. Прирост коэффициента нефтевытеснения при высоких температурах составил 5 и 1.1% для высокопроницаемых колонок и 5.8 и 8.1% — для колонок с меньшей проницаемостью.

Важно отметить, что в процессе эксперимента отношение подвижностей жидкости в колонках снизилось от 3.3 : 1 до 1 : 0.7 и от 1.55 : 1 до 1.35 : 1 для первой и второй модели пласта, соответственно, свидетельствуя о выравнивании фильтрационных потоков и увеличении охвата пласта заводнением.

Таким образом, в результате проведения экспериментов установлена высокая нефтевытесняющая способность кислотной композиции. В целом, по экспериментам из модели неоднородного пласта с помощью композиции было дополнительно вытеснено 2.2–29.4% нефти.

ВЫВОДЫ

Показано, что наибольшая скорость растворения кислотной нефтевытесняющей композицией на основе ГЭР породы карбонатного коллектора наблюдается в первые часы взаимодействия, однако реакция не является бурной и растянута во времени (является пролонгированной).

Кислотная нефтевытесняющая композиция обладает не высокой коррозионной активностью по отношению к стали Ст3 и соответствует требованиям, предъявляемым к кислотным составам и установленным внутренними регламентами ряда нефтяных компаний.

В результате лабораторных исследований моделей неоднородного пласта Усинского месторождения установлено, что закачка кислотных композиций приводит к выравниванию фильтрационных потоков жидкости в моделях пласта. Это позволяет повысить коэффициент нефтевытеснения и увеличить охвата пласта заводнением и паротепловым воздействием. Кислотные компоненты нефтевытесняющей композиции взаимодействуют с породой, что приводит к восстановлению или сохранению ее проницаемости, в результате будет увеличиваться или сохраняться приемистость скважин. Кроме того, происходит значительный

прирост коэффициента вытеснения нефти при естественном режиме разработки пласта и при моделировании теплового воздействия.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКР № 121031500048-1).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mohsenzadeh A., Al-Wahaibi Y., Al-Hajri R., Jibril B., Joshi S., Pracejus B.* // Journal of Petroleum Science and Engineering. 2015. V. 129. P. 130–136.
2. *Mohsenzadeh A., Al-Wahaibi Y., Jibril, Al-Hajri R., Shuwa S.* // Journal of Petroleum Science and Engineering. 2015. V. 130. P. 6–15.
3. *Mohsenzadeh A., Al-Wahaibi Y., Al-Hajri R., Jibril B.* // Journal of Petroleum Science and Engineering. 2015. V. 133. P. 114–122.
4. *Mohamed K. Hadj-Kali, Khalid E. Al-khidir, Irfan Wazeer, Lahssen El-blidi, Sarwono Mulyono, Inas M. Al Nashef* // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 487. 2015. P. 221–231.
5. *Al-Rujaibi O., Al-Wahaibi Y., Pourafshary P., Al-Hajri R.* // J. Petr. Sci. and Eng. 2016. V. 144. P. 66–75.
6. *Smith E.L., Abbott A.P., Ryder K.S.* // Chem. Rev. 2014. V. 114. P. 11060–11082.
7. *Abbott A.P., Boothby D., Capper G., Davies D.L., Rasheed R.K.* // Journal of the American Chemical Society 2004. V. 126 (29). P. 9142–9147.
8. *Abbott A.P., et al.* // Chem. Eur. J. 2007. V. 13. P. 6495–6501.
9. *Алтунина Л.К., Кувшинов В.А., Стасьева Л.А., Кувшинов И.В.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2018. Т. 26. № 3. С. 261–277.
10. *Алтунина Л.К., Кувшинов В.А., Стасьева Л.А., Кувшинов И.В., Козлов В.В., Шолидодов М.Р.* // Сб. докл. III Междунар. научно-практ. конф., Пермь, 20–22 октября 2021 г. Сыктывкар: Коми респ. типография. 2021. С. 216–223. ISBN 978-5-7934-0999-5.
11. *Altunina L.K., Kuvshinov V.A., Stasyeva L.A., Kuvshinov I.V., Kozlov V.V., Sholidodov M.R.* // AIP Conference Proceedings. 2022. V. 2509. P. 020015.
12. *Sholidodov M.R., Altunina L.K., Kozlov V.V., Kuvshinov V.A., Stas'eva L.A., Saidentsal A.R.* // J. Sib. Fed. Univ. Chem. 2023. V. 16 (3). P. 337–349.
13. *Черепанова Н.А.* Регламент по тестированию кислотных составов, применяемых в технологиях обработки скважин Н.А. Черепанова. Редакция 1. Когалым: КогалымНИПИнефть. 2013. 36 с.
14. *Давлетишина Л.Ф., Толстых Л.И., Михайлова П.С.* // Журнал территория “НЕФТЕГАЗ”. 2016. № 4. С 90.
15. *Sholidodov M.R., Kozlov V.V., Altunina L.K., Kuvshinov V.A., Stas'eva L.A.* // J. Sib. Fed. Univ. Chem. 2022. V. 15. №. 2. P. 186–196.
<https://doi.org/10.17516/1998-2836-0283>

Laboratory Tests of Oil Displacement Composition Based on Des

V. V. Kozlov*, M. R. Sholidodov, L. K. Altunina***, A. R. Seidentsal****, L. A. Stas'eva*****,
R. N. Mustafin*****, E. A. Shaleva*******

Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, 634055 Russia

*e-mail: kozlov_vv2004@mail.ru

**e-mail: sholidodov93@inbox.ru

***e-mail: alk@ipc.tsc.ru

****e-mail: saydentsal_ar@mail.ru

*****e-mail: lkhn304@ipc.tsc.ru

*****e-mail: rustam@ipc.tsc.ru

*****e-mail: vshalea43@gmail.com

The results of laboratory tests of an acidic oil-displacing composition based on DES are presented. The dissolving ability of the composition in relation to the carbonate reservoir rock has been established; Corrosion activity towards Cm3 steel was studied. Filtration tests have proven the high oil-displacing efficiency of the composition, due to the equalization of filtration flows, increased formation sweep and high oil-displacing ability.

Keywords: *deep eutectic solvents; increased oil recovery; oil displacement coefficient; oil-displacing composition; solubility; corrosion*