
К 300-ЛЕТИЮ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

Обзорная статья

УДК 622.276.4

DOI: 10.15372/KhUR2025635

EDN: QAPKWE

Фундаментальные и прикладные аспекты физико-химических методов увеличения нефтеотдачи, созданных в ИХН СО РАН. Композиции на основе ПАВ для увеличения нефтеотдачи пластовЛ. К. АЛТУНИНА[✉], В. А. КУВШИНОВ*Институт химии нефти СО РАН, Томск, Россия**E-mail: alk@ipc.tsc.ru[✉], vak2@ipc.tsc.ru***Аннотация**

Доля трудноизвлекаемых запасов нефти в мире и России постоянно растет. Разработка трудноизвлекаемых запасов, включая залежи высоковязких нефтей, низкопроницаемые коллекторы, сложные для добычи условия, например, Арктику, становится все более важным фактором поддержания высокого уровня добычи нефти. В Институте химии нефти СО РАН для эффективного освоения трудноизвлекаемых запасов созданы физико-химические и комплексные технологии увеличения нефтеотдачи на принципах “зеленой химии”, буферных саморегулирующихся систем и метода глубоких эвтектических растворителей (ГЭР) с применением “интеллектуальных” композиций поверхностно-активных веществ (ПАВ), координирующих растворителей и комплексных соединений. Композиции химически эволюционируют в пласте с приобретением и длительным сохранением коллоидно-химических свойств, оптимальных для нефтевытеснения. К факторам, вызывающим химическую эволюцию, относятся термобарические пластовые условия, взаимодействие с породой коллектора и пластовыми флюидами. В обзоре представлены фундаментальные и прикладные аспекты созданных в Институте химии нефти СО РАН физико-химических и комплексных методов увеличения нефтеотдачи, результаты лабораторных исследований, промысловых испытаний и промышленного использования технологий увеличения нефтеотдачи месторождений с трудноизвлекаемыми запасами при естественном режиме разработки и паротепловом воздействии, включая залежи высоковязких нефтей. Разработанные технологии экологически безопасны и эффективны. Для реализации технологий созданы кислотные и щелочные нефтевытесняющие композиции на основе ПАВ и буферных систем с регулируемой вязкостью и высокой нефтевытесняющей способностью. Представлены результаты лабораторных исследований фазовых равновесий, физико-химических, кислотно-основных и реологических свойств в системах “ПАВ – ГЭР”, содержащих многоосновную кислоту, полиолы, карбамид, соли алюминия и аммония. Полученные композиции обладают следующими преимуществами: совместимы с пластовыми водами; являются низкотемпературными (–20)–(–60) °С или твердыми; имеют низкое межфазное натяжение на границе с нефтью; применимы в широком интервале температур (10–200 °С). Промышленное использование технологий позволит продлить рентабельную эксплуатацию месторождений с трудноизвлекаемыми запасами нефти в широком диапазоне климатических условий, включая Арктику.

Ключевые слова: увеличение нефтеотдачи, глубокие эвтектические растворители, ПАВ, нефтewытесняющие композиции, физико-химические характеристики, высоковязкая нефть, промышленные испытания технологий

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

Для цитирования: Алтунина Л. К., Кувшинов В. А. Фундаментальные и прикладные аспекты физико-химических методов увеличения нефтеотдачи, созданных в ИХН СО РАН. Композиции на основе ПАВ для увеличения нефтеотдачи пластов // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2025. Т. 33, № 1. С. 99–129. DOI: 10.15372/KhUR2025635. EDN: QAPKWE.

Review

Fundamental and applied aspects of physical and chemical methods for enhanced oil recovery, created at the Institute of Petroleum Chemistry SB RAS. Surfactant-based compositions for enhancing oil recovery

L. K. ALTUNINA[✉], V. A. KUVSHINOV

Institute of Petroleum Chemistry SB RAS, Tomsk, Russia

E-mail: alk@ipc.tsc.ru[✉], vak2@ipc.tsc.ru

Abstract

The proportion of hard-to-recover oil reserves in the world and in Russia is constantly growing. The development of hard-to-recover reserves, including high-viscosity oil deposits, low-permeability reservoirs, and difficult production conditions, such as the Arctic, is becoming an increasingly important factor in maintaining high levels of oil production. For the effective development of hard-to-recover reserves, physicochemical and complex technologies for increasing oil recovery have been developed at the Institute of Petroleum Chemistry SB RAS on the principles of green chemistry, buffer self-regulating systems and the method of deep eutectic solvents (DESs) using the smart compositions of surfactants, coordinating solvents, and complex compounds. The compositions chemically evolve in the reservoir with the acquisition and long-term preservation of colloidal chemical properties that are optimal for oil displacement. Factors causing chemical evolution include thermobaric reservoir conditions, interaction with reservoir rock and reservoir fluids. The review presents the fundamental and applied aspects of the physicochemical and complex methods for increasing oil recovery, developed at the Institute of Petroleum Chemistry SB RAS, the results of laboratory studies, field tests and industrial use of technologies for increasing oil recovery from the oilfields with hard-to-recover reserves under natural development mode and thermal steam influence, including the deposits of high-viscosity oils. Technologies are environmentally friendly and technologically efficient. To implement the technologies, acid and alkaline oil-displacing compositions based on surfactants and buffer systems with adjustable viscosity and high oil-displacing ability have been developed. The results of laboratory studies of phase equilibria, physicochemical, acid-base and rheological properties in surfactant – DES systems containing polybasic acid, polyols, urea, aluminium and ammonium salts are presented. The developed compositions possess the following advantages: they are compatible with formation waters, low-freezing ((–20)–(–60) °C) or solid, have low interfacial tension at the boundary with oil, applicable in a wide temperature range (10–200 °C). The industrial use of these technologies will make it possible to extend the profitable operation of fields with hard-to-recover oil in a wide range of climatic conditions, including the Arctic.

Keywords: enhanced oil recovery, deep eutectic solvents, surfactants, oil-displacing compositions, physicochemical characteristics, high-viscosity oil, field testing of technologies

Оглавление

Введение	101
Общемировые тенденции в нефтедобывающей промышленности по разработке трудноизвлекаемых запасов нефти	101
Работы ИХН СО РАН по увеличению нефтеотдачи пластов	103
Композиции на основе ПАВ для увеличения нефтеотдачи пластов	104
Зависимость межфазного натяжения нефтей от pH и минерализации водной фазы	105
Композиции на основе ПАВ и щелочных буферных систем для увеличения нефтеотдачи и интенсификации разработки низкопроницаемых пластов	106
Опытно-промышленные испытания технологий с применением композиций ИХН	107
Композиции ПАВ, генерирующие в пласте CO ₂ и щелочную буферную систему, для увеличения нефтеотдачи залежей высоковязких нефтей	109
Композиции на основе ПАВ и аммиачной буферной системы с регулируемой вязкостью и щелочностью для увеличения нефтеотдачи залежей высоковязких нефтей	111
Кислотные нефтевытесняющие композиции пролонгированного действия на основе ПАВ и ГЭР	113
Многофункциональная композиция на основе ПАВ и комплексных буферных систем ГЭР для увеличения нефтеотдачи залежей высоковязких нефтей	122
Закключение	126
Список источников	127

ВВЕДЕНИЕ

*Общемировые тенденции
в нефтедобывающей промышленности
по разработке трудноизвлекаемых запасов нефти*

Доказанные запасы нефти в мире на начало 2020 г. составили 234 млрд т. В странах ОПЕК сосредоточено 70 % этих запасов. Россия занимает ведущее положение в мире по всем основным показателям нефтегазовой промышленности: по запасам нефти к началу 2020 г. наша страна находилась на шестом месте в мире, по запасам газа – на первом, а по добыче нефти в сутки – на третьем месте среди нефтедобывающих лидеров. По разным оценкам, уже разведанные к настоящему времени месторождения смогут обеспечивать Россию “черным золотом” еще 55–60 лет [1, 2].

Основным методом разработки нефтяных месторождений в России служит заводнение, с его применением добывается около 95 % нефти. Большинство крупных месторождений России вступило в позднюю стадию разработки, текущая обводненность продукции превышает 80 %. Вновь вводимые месторождения характеризуются низкой проницаемостью, повышенной вязкостью нефти и сложным геологическим строением. Возрастающая неоднородность пластов приводит к уменьшению эффективности разработки методом заводнения, особенно на поздней стадии,

коэффициент охвата пластов заводнением низок, добыча нефти падает, в то же время оставшиеся извлекаемые запасы остаются значительными. Так, существующие методы разработки месторождений на основе заводнения позволяют достигать конечного коэффициента извлечения нефти не более 0.25–0.32. Поэтому существует острая необходимость проведения исследований по разработке технологий повышения эффективности добычи нефти из пластов с высокой обводненностью.

Последние десятилетия в нефтедобывающей промышленности сталкиваются с ухудшением структуры запасов нефти. Общемировой тенденцией становится истощение действующих нефтегазовых месторождений. Все нефтедобывающие страны испытывают проблемы, связанные со снижением качества запасов и с увеличением объема трудноизвлекаемых запасов (ТРИЗ) в общем объеме добываемой нефти [3, 4]. К ТРИЗ относятся запасы нефти в низкопроницаемых коллекторах, высоковязкие нефти, остаточные запасы выработанных месторождений, а также месторождений в сложных для добычи условиях, в частности, в Арктике. Доля ТРИЗ нефти в России постоянно растет и в настоящее время превышает 65 %, из них 58 % запасов – это разработки, которые отличаются сложными геологическими условиями, и 42 % – удаленные запасы, отличающиеся су-

ровыми климатическими условиями. По данным Федерального агентства по недропользованию (Роснедра), текущие запасы трудноизвлекаемой нефти в стране на начало 2022 г. оценивались в 16,5 млрд т [5]. В России в общем объеме добычи доля трудноизвлекаемой нефти также растет по мере сокращения более доступных запасов углеводородов. Разработка ТРИЗ становится все более важным фактором для поддержания уровня добычи нефти и газа. Каждый год Россия добывает около 550 млн т нефти. При этом доля ТРИЗ в добыче нефти также растет с каждым годом: в 2021 г. она увеличилась на 3,8 %, до 166 млн т, что составило 31,7 % от общей добычи нефти за данный период, а к 2050 г. может вырасти до 70 % [6]. Важнейшим фактором поддержания добычи нефти в средне- и долгосрочной перспективе считается масштабное вовлечение в освоение трудноизвлекаемых запасов всех вышеозначенных видов. Одним из ключевых направлений поддержания и роста добычи нефти рассматривается использование потенциала новых технологий и методов повышения нефтеотдачи пластов. Освоение ТРИЗ, в том числе в Арктической зоне, требует нестандартных подходов, создания и широко-масштабного промышленного применения новых научно обоснованных технологий добычи нефти, разработки новых химических реагентов для осуществления технологий, адаптированных к северным условиям [6–8].

Растущие потребности мировой экономики в углеводородах, согласно прогнозным оценкам, будут удовлетворяться освоением ресурсов новых нефтедобывающих регионов, преимущественно в Арктической зоне планеты, а также за счет разработки месторождений тяжелых, высоковязких нефтей и битумов. Запасы тяжелых, высоковязких нефтей в мире примерно пятикратно превышают объем остаточных извлекаемых запасов легких нефтей малой и средней вязкости – 810 и 162 млрд т соответственно. Большими запасами тяжелых, высоковязких нефтей обладают Канада, Венесуэла, Мексика, США, Россия, Кувейт и Китай. Для увеличения добычи тяжелых нефтей представляется перспективным широкомасштабное применение новых комплексных технологий увеличения нефтеотдачи, сочетающих базовое воздействие на пласт закачкой воды или водяного пара с физико-химическими методами, увеличивающими охват пласта и коэффициент нефтевытеснения при одновременной интенсификации разработки [9–11].

Освоение природных ресурсов Арктики, являющееся первоочередной государственной задачей, осложняется экстремальными климатическими условиями, предъявляющими повышенные требования к используемым технологиям и материалам. Развитие Арктической зоны России и ее рациональное использование для ускорения экономического роста – один из основных государственных приоритетов [12]. Континентальный шельф России в Арктике, по оценкам экспертов, содержит более 17,3 млрд т нефти. Арктическая зона обеспечивает в России добычу более 17 % нефти, к 2035 г. планируется увеличение доли добычи нефти в арктической зоне до 26 % [12]. В ближайшие десятилетия Арктический регион России будет стратегическим резервом развития минерально-сырьевой базы и нефтегазодобывающей промышленности страны. Реализация указанных задач предусматривает создание и внедрение технологий разработки нефтяных месторождений, в том числе с вязкой и высоковязкой нефтью, имеющих критически важное значение для освоения Арктики [13].

Перспективна тенденция создания максимально автономных систем увеличения нефтеотдачи, базирующихся на использовании “интеллектуальных” композиций химических реагентов, неприхотливых к климатическим условиям транспортировки и хранения, не требующих дополнительной подготовки к использованию на промысле и вместе с тем способных после закачки в пласт сохранять длительное время высокую нефтевытесняющую активность, а также увеличивать степень охвата пласта заводнением или иным активным воздействием [13–16]. В работах Института химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН) указанный подход реализуется путем создания “интеллектуальных” композиций на основе генерируемых непосредственно в пласте термотропных неорганических и полимерных золеобразующих и гелеобразующих композиций на основе поверхностно-активных веществ (ПАВ) с регулируемой вязкостью и плотностью, а также нефтевытесняющих композиций с регулируемой вязкостью и щелочностью для закачки в нефтяные пласты с целью увеличения нефтеотдачи, снижения обводненности добывающих скважин и интенсификации добычи нефти в осложненных условиях эксплуатации, в том числе для месторождений высоковязких нефтей, разрабатываемых как с применением термических методов, так и без теплового воздействия [9, 13–16].

В настоящее время методы “зеленой химии”, базирующиеся на использовании новых наноструктурированных полифункциональных материалов – глубоких эвтектических растворителей (ГЭР) – нового класса низкотемпературных систем, впервые описанных в 2001–2003 гг., позволяют решать обширный круг практических задач [17–20]. Глубокие эвтектические растворители образуются из двух или трех компонентов за счет комплексообразования и делокализации заряда посредством водородных связей, они имеют более низкую температуру плавления (эвтектику) по сравнению с точками плавления отдельных компонентов. Один из компонентов ГЭР – акцептор водородных связей, другой – донор. Количество различных комбинаций веществ, составляющих ГЭР, достаточно велико, их физико-химические и кислотно-основные свойства можно варьировать в широких пределах. Использование методов “зеленой химии” с применением ГЭР позволяет реализовать процессы получения новых материалов и реагентов для увеличения нефтеотдачи ТРИЗ в мягких, экологически безопасных условиях. Возможности использования ГЭР для создания реагентов и технологий увеличения нефтеотдачи на практике ни в мире, ни в России в промышленном масштабе пока еще не реализованы, работ в этом направлении явно недостаточно [21–24]. Использование ГЭР представляется перспективным для создания нефтевытесняющих и гелеобразующих композиций, их твердых и низкозастывающих жидких товарных форм для увеличения нефтеотдачи месторождений, в том числе в северных регионах и Арктической зоне.

Работы ИХН СО РАН

по увеличению нефтеотдачи пластов

В ИХН СО РАН более 40 лет проводятся фундаментальные научные исследования, на базе которых созданы 12 новых промышленных технологий увеличения нефтеотдачи и ограничения водопритока для месторождений с ТРИЗ, в том числе залежей высоковязких нефтей [9, 13–16]. Создана перспективная концепция использования энергии пласта или закачиваемого теплоносителя для генерации нефтевытесняющего флюида, гелей и золь непосредственно в пласте [25–32]. Разработаны физико-химические основы методов увеличения нефтеотдачи с применением химических интеллектуальных систем: гелеобразующих систем и композиций ПАВ, сохраняющих и саморегулирующих в пласте длительное время

комплекс свойств, оптимальных для нефтевытеснения.

Созданы новые методы увеличения нефтеотдачи залежей высоковязких нефтей. Получен комплекс новых данных о составе высоковязких нефтей и структурных особенностях их высокомолекулярных компонентов. Исследованы коллоидно-химические свойства и реология природных микрогетерогенных многофазных систем “высоковязкая нефть – пористая среда – водная фаза”, определена их зависимость от состава нефти и водной фазы, предложены способы их регулирования. Установлены кинетические и термодинамические закономерности образования свободно- и связнодисперсных систем при фазовых превращениях в водных растворах ПАВ и полимеров при высоких температурах и давлениях. Проведено компьютерное моделирование физико-химических процессов увеличения нефтеотдачи залежей высоковязких нефтей с учетом термобарических условий залежей и фазовых превращений в системе “нефть – водный раствор термотропных гелеобразующих и нефтевытесняющих композиций”. Результаты исследований служат научной основой технологий увеличения нефтеотдачи залежей высоковязких нефтей. Для увеличения нефтеотдачи залежей высоковязкой нефти на поздней стадии разработки созданы научные основы комплексного паротеплового и физико-химического метода воздействия на пласт с использованием гелей и композиций ПАВ, снижающих вязкость нефти и межфазное натяжение, повышающих коэффициент нефтевытеснения; комплексного физико-химического и микробиологического метода увеличения нефтеотдачи вязких нефтей без паротеплового воздействия, с использованием ферментативного катализа; создана технология чередующегося паротеплового и физико-химического воздействия нефтевытесняющими композициями на основе ПАВ, генерирующими непосредственно в пласте CO_2 и щелочную буферную систему [25–35].

Для решения проблем увеличения нефтеотдачи используются принципы “зеленой химии” с применением ГЭР. Созданы наноструктурированные кислотные нефтевытесняющие композиции с регулируемыми физико-химическими и поверхностно-активными свойствами. Основой композиций являются новые ГЭР, в их состав входят комплексы многоосновных кислот и кислот Льюиса с координирующими растворителями, в которых за счет донорно-акцепторного взаимодействия неорганических поликислот с

полиолами образуются сильные комплексные кислоты. На базе исследования фазовых диаграмм плавкости бинарных и тройных ГЭР и определения их эвтектических точек были установлены составы композиций и соотношения компонентов. Кислотные нефтewытесняющие композиции применимы в широком диапазоне климатических условий, включая северные регионы и Арктику [13, 36–38]. Хорошую логистику и технологичность их применения на месторождениях в северных регионах и Арктической зоне обеспечивает использование твердых и жидких товарных форм композиций с температурой застывания $(-20)-(-60)^\circ\text{C}$. Успешному развитию работ способствовало научное сотрудничество в области увеличения нефтеотдачи пластов с зарубежными организациями Вьетнама, Китая, Монголии, Омана, Франции и Германии [9, 13, 14, 33, 39].

На базе фундаментальных научных исследований созданы 12 промышленных технологий, которые прошли опытно-промышленные испытания на месторождениях России (Нижневартовск, Лангепас, Стрежевой, Когалым, Нягань, Юганск, Ухта и др.), Вьетнама, Китая, Омана и Германии. Организовано промышленное производство композиций для увеличения нефтеотдачи в России и Китае. Технологии используются в промышленных масштабах на месторождениях России (Западная Сибирь, Республика Коми и др.) нефтяными компаниями ПАО «ЛУКОЙЛ», ПАО «НК «Роснефть» и др., производится обработка 200–300 скважин в год. За счет использования технологий за последние 5 лет дополнительно добыто более 3 млн т нефти. Технологии защищены более 40 патентами России и 7 зарубежными патентами (Китай, Вьетнам, Канада и Европейский патент). Заключено 11 лицензионных договоров, в том числе один с Китайской Народной Республикой (КНР). Промышленное производство композиций организовано в России и КНР. В 2017–2022 гг. на Усинском месторождении высоковязкой нефти компанией ПАО «ЛУКОЙЛ» проведены опытно-промышленные испытания пяти новых технологий увеличения нефтеотдачи, в том числе «холодных» технологий без паротеплового воздействия. Они показали высокую эффективность и рекомендованы к промышленному использованию. В настоящее время проводятся опытно-промышленные испытания новой технологии увеличения нефтеотдачи месторождений с терригенным коллектором с применением кислотных нефтewытесняющих композиций на основе ПАВ, аддукта

неорганической кислоты, полиола, карбамида и фторсодержащих соединений, созданных с применением метода ГЭР и принципов «зеленой химии».

В обзоре представлены фундаментальные и прикладные аспекты создания нефтewытесняющих композиций на основе ПАВ и ГЭР для увеличения нефтеотдачи и интенсификации разработки месторождений с ТРИЗ нефти с карбонатными и терригенными коллекторами, результаты их лабораторных исследований и опытно-промышленных испытаний на месторождениях России и КНР, а также промышленного использования технологий в Российской Федерации с применением нефтewытесняющих композиций на разных стадиях разработки месторождений, в различных геолого-физических условиях, в широком интервале температур и минерализации пластовых вод, в том числе месторождений высоковязких нефтей, при заводнении и паротепловом воздействии, в северных и арктических регионах.

В дальнейшем планируется публикация результатов работ, проведенных в ИХН СО РАН по созданию гелеобразующих композиций на основе неорганических и полимерных компонентов, в том числе содержащих два гелеобразующих компонента, образующих непосредственно в пласте наноструктурированные системы «гель в геле» с повышенной вязкостью и прочностью, результатов их лабораторных исследований и опытно-промышленных испытаний на месторождениях России, Вьетнама, Омана и КНР, а также промышленного использования технологий в Российской Федерации с применением гелеобразующих композиций на разных стадиях разработки месторождений, в различных геолого-физических условиях, для высоко неоднородных пластов, в широком интервале температур и минерализации пластовых вод, в том числе месторождений высоковязких нефтей, при заводнении и паротепловом воздействии, в северных и Арктических регионах.

КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ПАВ ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ ПЛАСТОВ

В ходе развития физико-химических методов увеличения нефтеотдачи отчетливо прослеживается тенденция наделять нефтewытесняющий флюид элементами саморегулирования, обуславливающими сохранение их функций длительное время в пласте. В ИХН СО РАН в качестве основы физико-химических принципов разработки

композиций ПАВ, с учетом термодинамических и кинетических параметров системы “нефть – порода – водная фаза”, влияющих на вытеснение нефти из пористой среды, предложено использовать буферные системы с максимумом буферной емкости в нужном интервале pH. Этот подход может обеспечить отрицательную обратную связь в нефтewытесняющих композициях, позволяющую им сохранять, саморегулировать комплекс коллоидно-химических свойств, оптимальных для целей нефтewытеснения [15, 25, 40].

Нефтewытесняющие композиции для увеличения нефтеотдачи должны обладать в широком диапазоне температур (10–250 °C) следующими физико-химическими характеристиками:

- низким межфазным натяжением на границе с пластовой нефтью;
- высокой нефтewытесняющей способностью, в том числе за счет гидрофилизации карбонатных пород;
- высокой совместимостью с горячей водой, а также пластовой водой и пластовой нефтью;
- регулируемой вязкостью для достижения оптимального соотношения вязкостей пластовой нефти и вытесняющего ее рабочего агента, чтобы увеличить коэффициент охвата пластов воздействием;
- регулируемой щелочностью для достижения оптимального уровня pH, обеспечивающего максимальное действие и минимальную адсорбцию ПАВ;
- использованием в составе композиций доступных (на рынке России) и экологически безопасных продуктов промышленного производства.

Ниже кратко рассмотрены фундаментальные и прикладные аспекты поверхностных явлений в микро- и наногетерогенных свободно- и связнодисперсных системах “нефть – порода – водная фаза”, которые обеспечивают достижение и сохранение длительное время в пласте указанных физико-химических характеристик.

Зависимость межфазного натяжения нефтей от pH и минерализации водной фазы

Зависимость межфазного натяжения нефтей от pH водной фазы носит, как правило, экстремальный характер, пример которого приведен на рис. 1.

В рамках теорий электрокапиллярности и растворов электролитов, с учетом ионообменного равновесия, рассмотрена экспериментальная зависимость межфазного натяжения (σ) на границе “нефть – водная фаза” от pH и ионной

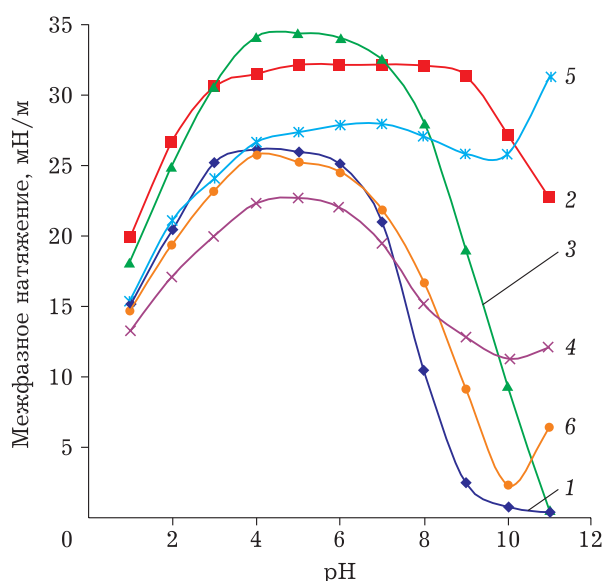


Рис. 1. Зависимость межфазного натяжения нефти пласта АВ₁ Советского (1, 4), Д₁ Ромашкинского (2, 5) и ПК₁₋₂ Русского (3, 6) месторождений от pH водной фазы различного состава: 1–3 – 0.1 М HCl, NaOH; 4–6 – 0.1 М HNO₃, NH₃ [15].

силы (I). В результате систематических исследований влияния pH и I водных растворов электролитов на межфазное натяжение нефтей и их фракций в ИХН СО РАН разработана электрокапиллярная модель межфазного слоя, согласно которой он обладает свойствами ионообменной мембраны, представляющей собой амфотерный адсорбционный слой естественных ПАВ нефти [25]. Модель объясняет экстремальный характер зависимости σ нефтей от pH водной фазы, существованием двойного электрического слоя (ДЭС), возникающего в результате ионизации ионогенных групп естественных ПАВ нефти – гетероатомных соединений, входящих в состав смол и асфальтенов. Модель позволяет связать компонентный состав нефти с физико-химическими параметрами межфазного слоя, определяющими механизм вытеснения нефти водными растворами: межфазным натяжением, адсорбцией природных ПАВ нефти, составом и концентрацией электролитов водной фазы. В рамках этой модели зависимость σ от pH водной фазы выражается уравнением:

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

где pH_i – изоионная точка межфазного слоя (pH максимума кривой “ σ – pH”); σ_i – межфазное натяжение в изоионной точке; b – интегральная емкость ДЭС; c – параметр, характеризующий зависимость интегральной емкости ДЭС от его

потенциала; a_{H^+} – активность ионов водорода водной фазы; K – константа ионообменного равновесия для межфазной мембраны; I – ионная сила водной фазы; K_a – константа адсорбции ионов электролита в межфазном слое; Γ_0 – предельная адсорбция ионов электролита в межфазном слое; R – универсальная газовая постоянная; T – температура; $\vartheta = 2.303RT/F$; F – число Фарадея.

Полученное обобщенное уравнение позволяет анализировать влияние ионного обмена и минерализации водной фазы на поверхностно-активные и электрохимические характеристики границы раздела “нефть – вода” [15, 25, 40, 41].

Расчетная и экспериментальная зависимости межфазного натяжения от pH для нефти Советского месторождения (Ханты-Мансийский автономный округ) пласта АВ₁₋₂ и высоковязкой нефти пермокарбоневой залежи Усинского месторождения (Республика Коми) на границе с водным раствором электролита с постоянной ионной силой хорошо согласуются.

Электрокапиллярная модель межфазного слоя предсказывает возможность снижения межфазного натяжения как в щелочной, так и в кислой области pH. Поэтому при разработке нефтewытесняющих композиций ПАВ перспективным представляется разработка и применение как щелочных, так и кислотных буферных систем.

Было предложено использовать щелочные буферные системы (композиции ИХН) с максимумом буферной емкости в интервале pH 9.0–10.5 для обеспечения отрицательной обратной связи в нефтewытесняющих композициях ИХН, позволяющей им сохранять, саморегулировать комплекс коллоидно-химических свойств, оптимальных для целей нефтewытеснения [15, 25]. Выбор щелочных буферных систем обусловлен важной ролью физико-химических процессов с участием гидроксил-ионов в механизме вытеснения нефти из капиллярно-пористой среды пласта водными растворами ПАВ. К числу таких взаимодействий относятся реакции нейтрализации кислотных групп, омыление сложноэфирных связей, депротонирование донорных гетероатомов гетероатомных соединений нефти, ассоциация гидроксил-ионов с ароматическими фрагментами молекул нефтяных компонентов, влияние на структуру воды и тем самым на гидрофобное связывание, на конформационную подвижность гидрофобных частей ПАВ. В результате этих взаимодействий снижаются межфазное натяжение и межфазная вязкость на границе “нефть – вода”, увеличивается сма-

чиваемость водой породы коллектора и уменьшаются потери ПАВ вследствие адсорбции на породе.

При разработке композиций ПАВ перспективно также использование кислотных буферных систем, таких как растворы комплексных кислот и кислот Льюиса в координирующих растворителях [9, 13, 36]. Эти кислотные системы в силу своей высокой буферной емкости будут обладать пролонгированным действием и улучшенными поверхностно-активными свойствами, что позволит применять их в качестве эффективного кислотного агента на залежах высоковязкой нефти в карбонатных коллекторах, увеличивая их проницаемость. Кроме того, использование в качестве координирующего растворителя вязких полиатомных спиртов позволит создать кислотные жидкости гидроразрыва на неводной основе с ньютоновским реологическим поведением, обладающих водоотнимающим действием. Эти жидкости не будут ухудшать фильтрационно-емкостные свойства породы-коллектора, так как в их составе не требуется использование полимеров и веществ-деструкторов.

Композиции на основе ПАВ и щелочных буферных систем для увеличения нефтеотдачи и интенсификации разработки низкопроницаемых пластов

На основании исследования термодинамических и кинетических факторов в системе “нефть – порода – вода – ПАВ” для применения на месторождениях Западной Сибири и других регионов с ТРИЗ нефти были предложены эффективные композиции на основе ПАВ и щелочных буферных систем. Для требуемого интервала pH (9.0–10.5) реально пригодны лишь некоторые органические и всего четыре неорганические буферные системы: фосфатная (триполифосфатная), силикатная, аммиачная и боратная [15, 25, 40]. Наиболее перспективны аммиачная, боратная и смешанная аммиачно-боратная системы. Их приготавливают на основе аммиака, нитрата аммония, тетрабората натрия и борной кислоты. Все эти реагенты – сравнительно дешевые продукты многотоннажного производства.

Для использования композиций ПАВ и щелочных буферных систем при высоких пластовых температурах в состав композиций ввели неионогенные и анионоактивные ПАВ, последние повышают температуру помутнения неионогенного ПАВ [15, 25]. Для усиления нефтеотмыва-

ющей способности и улучшения совместимости с минерализованными пластовыми и закачиваемыми водами в состав композиций вводили низкомолекулярные органические вещества, совмещающие функции неколлоидного соПАВ и ингибитора образования осадков гидроксидов и солей жесткости кальция и магния. Был разработан и испытан в лабораторных условиях ряд композиций на основе ионогенных и неионогенных ПАВ (оксиэтилированных алкилфенолов ОП-10, неолола АФ 9-12 и его аналогов) [15, 25] и щелочных буферных систем (композиций ИХН).

Для промышленного применения на месторождениях с ТРИЗ нефти наиболее перспективны композиции ИХН на основе ПАВ и аммиачной буферной системы, образуемой аммиаком и нитратом аммония – дешевыми промышленными продуктами, имеющими практически неограниченную сырьевую базу. Отличительная особенность указанных нефтевытесняющих композиций состоит в том, что их компоненты являются составной частью геохимических циклов азота, углерода и кислорода. Это обеспечивает их экологическую приемлемость и дополнительные функции: компоненты служат источником питания аборигенной пластовой микрофлоры, естественными индикаторами-трассерами фильтрационных потоков в залежи и др. [15, 25, 40].

Основой композиций ИХН является тройная система “аммиак (NH_3) – нитрат аммония (NH_4NO_3) – вода (H_2O)”, являющаяся тройным ГЭР, с температурой замерзания в интервале $(-43)–(-55)^\circ\text{C}$ [25]. Она состоит из трех двойных ГЭР – систем “ $\text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ”, “ $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ”, “ $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{NO}_3$ ” [42–44]. Так как аммиак находится в жидком состоянии только при отрицательных температурах, для приготовления композиций использовали аммиак водный технический (аммиачную воду) с концентрацией 25 мас. % (по ГОСТ 9-92) с температурой замерзания -55°C [43].

Для применения в зимнее время в северных районах предложены низкозастывающие композиции ИХН-60 и ИХН-100 на основе ПАВ и тройного ГЭР “ $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ” – маловязкие, пожаробезопасные жидкости с температурой замерзания $(-43)–(-55)^\circ\text{C}$. Композиции ИХН обеспечивают прирост коэффициента вытеснения на 10–20 %. Они могут применяться в широком интервале пластовых температур и пластовых вод, при разработке низкопроницаемых и неоднородных пластов. В процессе вытеснения нефти композициями ИХН подвижность фильтруемой жидкости возрастает в 3–7 раз,

что указывает на возможность значительного увеличения приемистости нагнетательных скважин при проведении обработки призабойной зоны пласта. Удельные потери ПАВ (адсорбция) на керновом материале при вытеснении нефти составляют 0.2–0.6 мг/г.

Опытно-промышленные испытания технологий с применением композиций ИХН

С применением композиций ИХН разработаны две технологии:

- обработка призабойных зон скважин небольшими объемами композиций для увеличения приемистости и интенсификации разработки;
- закачка большеобъемных оторочек (порций) композиций с целью воздействия на межскважинное пространство пласта для увеличения нефтеотдачи низкопроницаемых пластов.

На месторождениях Западной Сибири в 1984–2006 гг. были проведены широкомасштабные опытно-промышленные испытания технологий с применением композиций ИХН, технологии были сданы Ведомственным комиссиям и рекомендованы для промышленного использования. В 2001–2010 гг. в России различными фирмами было организовано промышленное производство композиций ИХН-60 и ИХН-100 [15, 25, 40].

Обработка призабойных зон в 1984–2006 гг. более 200 нагнетательных скважин в различных геолого-физических условиях на месторождениях Томской и Тюменской областей показала увеличение приемистости скважин в 1.5–2.5 раза, снижение давления нагнетания на 30–40 %, повышение эффективности работы добывающих скважин, гидродинамически связанных с нагнетательными. Продолжительность эффекта составляла от 6 до 16 месяцев. Дополнительная добыча нефти в среднем 20–30 т на 1 т закачанной композиции. Технология экономически эффективна, время окупаемости затрат 4–9 мес. Она применима для пластов с температурой $10–130^\circ\text{C}$, проницаемостью $0.005–0.500\text{ мкм}^2$, причем наибольший эффект достигается для низкопроницаемых неоднородных коллекторов юрских и меловых отложений, типичных для Западной Сибири.

Опытно-промышленные испытания технологии закачки большеобъемных оторочек композиций ИХН с регулируемой щелочностью для увеличения нефтеотдачи низкопроницаемых пластов проводили с 1985 по 1989 гг. в различных геолого-физических условиях на 12 опытных участках нефтяных месторождений Западной

ТАБЛИЦА 1

Показатели добычи нефти с применением композиций ИХН на опытных участках месторождений Западной Сибири [15]

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

Сибири: пластах АВ₁ Советского и ЮВ₁ Вахского месторождений, АВ₁₋₃, АВ₂₋₃, БВ₁₀ Самотлорского, БВ₁₀ Лор-Еганского, ЮВ₁ Мало-Черногорского и АС₄ Мамонтовского месторождений, а также в Республике Коми на опытных участках пласта В₃ Северо-Савиноборского месторождения. Всего было закачено более 40 тыс. т композиций ИХН. Объем оторочек составлял 0.2–0.4 % от нефтенасыщенного порового объема пласта опытных участков. Показатели добычи нефти с применением композиций ИХН на опытных участках месторождений Западной Сибири приведены в табл. 1.

Анализ состояния разработки опытных участков с привлечением результатов геофизических, гидродинамических и физико-химических исследований показал, что под воздействием композиций ИХН наблюдается улучшение процесса заводнения: снижение, стабилизация обводненности или уменьшение темпов ее роста; улучшение параметров призабойной зоны нагнетательных скважин и пласта (продуктивность, гидропроводность, пьезопроводность, проницаемость); увеличение динамических уровней; снижение остаточной нефтенасыщенности; улучшение характеристик вытеснения нефти; увеличение или сохранение коэффициента действующей толщины пласта. Приемистость нагнетательных скважин возрастает, происходит интенсификация разработки. Композиции ИХН движутся по пласту как единое целое, с постепенным разбавлением. Продвижение фронта композиции сопровождается снижением обводненности (максимально на 30–40 %) и возрастанием рН продукции от 6–7 до 8–10. Отдельные компоненты композиции ИХН в надежно определяемых кон-

центрациях (0.001–0.1 %) обнаруживаются в продукции добывающих скважин длительное время (до 2–3 лет), максимальная концентрация ПАВ и аммиачной селитры составляет 0.2–1.0 %. Выход компонентов по скважинам происходит в сравнимых количествах, что свидетельствует об охвате пласта всего опытного участка. Соотношение количеств ПАВ и нефти в извлекаемой продукции симбатно – наибольший выход ПАВ сопровождается увеличением удельной добычи нефти [15, 25].

Попутно добываемые воды на участках применения композиций ИХН становятся менее коррозионно-активными, чем закачиваемая вода. Так, скорость коррозии образцов-свидетелей, установленных в нефтесборах на опытных участках Лор-Еганского месторождения, составила 0.1 мм/год. Установлено, что при содержании композиций ИХН в извлекаемой воде до 0.5 % процессы как предварительного сброса, так и окончательного обезвоживания нефти улучшаются.

Проведена оценка технологической и экономической эффективности применения композиции ИХН на месторождениях Западной Сибири. Повышение нефтеотдачи составило 3–14 % (см. табл. 1). Технология позволяет добыть дополнительно 20–30 т нефти на 1 т композиции, или 140–200 т нефти в расчете на 1 т ПАВ [15, 25, 40].

Промысловые испытания выявили стимулирующее влияние композиций ИХН на развитие пластовой микрофлоры. Компоненты аммиачной буферной системы являются составной частью геохимического цикла азота и служат дополнительным азотистым питанием для анаэробных и аэробных микроорганизмов в трофических це-

пях микробного биоценоза нефтяного пласта [25]. Исследования микробиологических процессов на участках закачки композиций ИХН-60 и ИХН-100 в пласты АВ₁ Советского, АВ₁, АВ₂₋₃, БВ₁₀ Самотлорского, ЮВ₁ Вахского и БВ₁₀ Лор-Еганского месторождений показали, что количество денитрифицирующих и гетеротрофных микроорганизмов, в том числе родов *Pseudomonas* и *Actinomices*, значительно выше, чем на контрольных участках. Численность сульфатредуцирующих бактерий в извлекаемых водах опытных участков значительно меньше, чем в закачиваемых водах и извлекаемых водах контрольных участков. Геохимическая активность денитрифицирующих микроорганизмов направлена на окисление органических веществ нефти с образованием диоксида углерода, биологических ПАВ и других веществ, способствующих повышению нефтеотдачи [15, 25, 40].

Композиции ПАВ, генерирующие в пласте CO₂ и щелочную буферную систему, для увеличения нефтеотдачи залежей высоковязких нефтей

Физико-химические принципы, реализованные в композициях ИХН, получили дальнейшее развитие при разработке физико-химических методов воздействия на пласт, в которых тепловая энергия пласта или закачиваемого теплоносителя используется для внутрипластовой генерации щелочных буферных систем, CO₂, а также для образования свободно- и связнодисперсных систем (гелей и золей), повышающих нефтевытеснение и охват пласта заводнением или паротепловым воздействием. Научной основой этих способов послужили результаты исследований кинетики гидролиза и гелеобразования в системе “ПАВ – карбамид – соль аммония – соль алюминия – вода – порода” [14–17, 25, 29–33].

Для увеличения нефтеотдачи месторождений высоковязких нефтей, разрабатываемых на естественном режиме и тепловыми методами, предложена концепция создания “интеллектуальных” композиций на основе ПАВ, координирующих растворителей и комплексных соединений, химически эволюционирующих в пласте с приобретением коллоидно-химических свойств, оптимальных для целей нефтевытеснения [29–33]. Факторами, вызывающими химическую эволюцию, являются термобарические пластовые условия, взаимодействие с породой коллектора и пластовыми флюидами. В результате химиче-

ской эволюции систем образуются нефтевытесняющие жидкости с высокой кислотно-основной буферной емкостью, эмульсионные и газо-жидкостные системы коллоидной степени дисперсности.

Разработка месторождений высоковязких нефтей ведется, как правило, с применением методов теплового воздействия. В качестве теплоносителя наиболее широко используется водяной пар с температурой 300–350 °C [45–49]. Предпринимаются попытки найти химические добавки к пару, улучшающие его действие. В настоящее время наилучшей добавкой служит углекислый газ CO₂. Причины положительного влияния CO₂ хорошо известны – это увеличение фазовой проницаемости коллектора по нефти, уменьшение вязкости нефти и т. д. [46, 48].

В Институте химии нефти СО РАН в течение ряда лет развивают концепцию воздействия на залежь высоковязкой нефти “smart” композициями на основе ПАВ и глубоких эвтектических растворителей – бинарного ГЭР “карбамид ((NH₂)₂CO) – NH₄NO₃” и трехкомпонентного ГЭР “(NH₂)₂CO – NH₄NO₃ – H₂O”, которые в пласте под действием энергии пласта или закачиваемого теплоносителя образуют CO₂ и аммиачную буферную систему (композиции НИНКА®) [9, 13–16, 25]. На диаграмме фазового равновесия бинарного ГЭР эвтектическая точка при 53.5 мас. % NH₄NO₃ имеет температуру плавления 44.6 °C [38]. На основе указанного бинарного ГЭР и ПАВ в ИХН СО РАН была получена твердая товарная форма (ТТФ) нефтевытесняющей композиции НИНКА®. Температура эвтектического состава тройного ГЭР составляет –23.5 °C, содержание основных компонентов: (NH₂)₂CO – до 30.5 мас. %, NH₄NO₃ – до 13 мас. %, H₂O – остальное [38]. На основе указанного трехкомпонентного ГЭР были определены оптимальные концентрации рабочих растворов нефтевытесняющей композиции для закачки в пласт.

Концепция воздействия на залежь высоковязкой нефти композициями на основе ПАВ, содержащими карбамид и соль аммония, базируется на их способности под действием пластовой температуры или теплоносителя химически эволюционировать, образуя CO₂ и аммиачную буферную систему [9, 13–16, 33, 38]. В пласте под действием высокой температуры карбамид гидролизует с образованием углекислого газа и аммиака. Углекислый газ, в отличие от аммиака, намного более растворим в нефти, чем в воде. Коэффициент распределения CO₂ в системе “нефть – вода” в интервале температур 35–

100 °С и давлений 10–40 МПа находится в пределах 4–10, тогда как для аммиака он не превышает $6 \cdot 10^{-4}$. Поэтому в системе “нефть – вода” нефтяная фаза будет обогащена CO_2 , водная – аммиаком, который с солью аммония образует оптимальную для целей нефтевытеснения щелочную систему с максимальной буферной емкостью в интервале рН 9–10 [9, 13–16]. Растворение CO_2 в нефти приводит к уменьшению ее вязкости, что вызывает благоприятное изменение соотношения подвижностей нефти и водной фазы.

Углекислый газ и аммиак в паровой фазе способствуют сохранению парогазовой смеси при температуре ниже температуры конденсации пара, увеличивают эффективность процесса переноса компонентов нефти по механизму дистилляции, снижают набухание глинистых минералов породы-коллектора и тем самым способствуют сохранению начальной проницаемости пласта. Эту же роль выполняет аммиачная буферная система, образующаяся при растворении аммиака в водном растворе солей аммония. Кроме того, благодаря своей щелочности (рН 9–10) и присутствию ПАВ она способствует интенсификации противоточной пропитки и дополнительно вытеснению нефти, уменьшению межфазного натяжения и протекания процессов деструкции, разжижению высоковязких слоев или пленок на границах “нефть – вода – порода”, ухудшающих фильтрацию жидкостей в пласте и снижающих полноту извлечения нефти [13–17].

Методами вибрационной и ротационной вискозиметрии установлено, что после термостатирования при 100–250 °С в течение 3–48 ч в системе “высоковязкая нефть – композиция НИНКА®” при соотношении нефть/композиция от 4 : 1 до 1 : 1 наблюдается снижение вязкости нефти в 3–10 раз в области температур 20–50 °С [13].

Проведены лабораторные исследования фильтрационных характеристик и нефтевытесняющей способности композиций НИНКА® на основе ГЭР и ПАВ в условиях, моделирующих геолого-физические условия месторождений северных регионов, включая Арктическую зону России, для месторождений легкой нефти Западной Сибири, а также залежей высоковязкой нефти, в том числе при паротепловом воздействии (150–200 °С) для месторождений: Усинского, Ярегского (Россия) и Ляохэ (КНР). Исследовали влияние концентрации нефтевытесняющих композиций НИНКА® (от 10 до 50 мас. %) и величины оторочек (от 0.1 до 1.0 порового объема моделей пласта) на коэффициент вытеснения нефти из

линейных моделей пласта с различной проницаемостью (0.072–1.918 мкм²), при этом проницаемость параллельных колонок различалась в 3.3–5.1 раза. Установлено, что в низкопроницаемых моделях пласта после закачки композиции наблюдалось увеличение подвижности жидкости в 2.0–2.5 раза. Доотмыв нефти сопровождается увеличением рН до 9–10 и выходом компонентов композиции – соли аммония и карбамида. Так, для пермокарбоновой залежи Усинского месторождения наибольшие приросты коэффициента нефтевытеснения до 30–32 %, наблюдаются при концентрации ТТФ композиции 30–50 мас. %, при этом достигаются высокие абсолютные коэффициенты вытеснения нефти до 75–78 % (рис. 2).

При концентрации ТТФ композиции НИНКА® 10–20 мас. % прирост коэффициента нефтевытеснения не превышает 20 %. Рабочий раствор композиции с концентрацией ТТФ 50 мас. % соответствует эвтектическому составу ГЭР “ $(\text{NH}_2)_2\text{CO} - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ”. Поэтому в промышленных условиях использовали композицию НИНКА® (рабочий раствор) с концентрацией ТТФ 50 мас. %, учитывая ее возможное разбавление. Композиция НИНКА® (рабочий раствор) является маловязкой низкозастывающей пожаробезопасной жидкостью.

Выведены обобщающие зависимости коэффициента вытеснения нефти и прироста коэффициента вытеснения нефти от накопленного объема закачки композиции НИНКА®, на их основе с помощью программного обеспечения Borland Delphi создана программа SteamODC_v2 “Компьютерное моделирование процесса чередующегося паротеплового и физико-химического воздействия”. Создана компьютерная программа NINKA_calc для расчета объемов композиции НИНКА® при планировании обработки призабойных зон пароциклических скважин залежей высоковязкой нефти, для ряда скважин произведен расчет рекомендуемых объемов композиции. Программа используется в ПАО “ЛУКОЙЛ”.

Успешно проведены промышленные испытания технологий с применением ТТФ композиции НИНКА® на основе ПАВ и ГЭР “ $(\text{NH}_2)_2\text{CO} - \text{NH}_4\text{NO}_3$ ” для увеличения нефтеотдачи залежей высоковязких нефтей на поздней стадии разработки в Республике Коми на Усинском месторождении (Россия) и на месторождении Ляохэ, залежь Гаошен (КНР), при стационарной закачке пара и при пароциклическом воздействии (2003–2007 гг.). Применение композиции НИНКА® при стационарной закачке пара

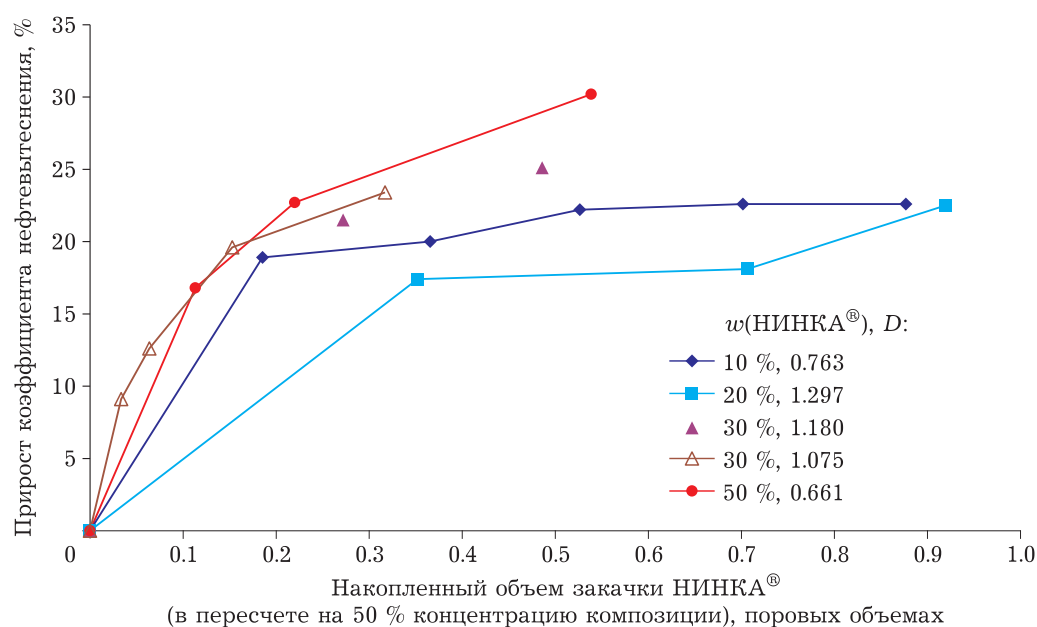


Рис. 2. Зависимость прироста коэффициента вытеснения нефти пермокарбоновой залежи Усинского месторождения при 200 °С от накопленного объема закачки композиции НИНКА® с концентрацией (w) 10–50 мас. % [38]. D – проницаемость, мкм².

приводит к снижению обводненности на 10–20 % и увеличению дебитов по нефти в среднем на 40 %. При пароциклическом воздействии наблюдается увеличение добычи нефти в 1.5–3.0 раза, уменьшение вязкости нефти в 2–3 раза. Технологии рекомендованы к промышленному использованию. В настоящее время технологии с применением композиций НИНКА® используются в промышленном масштабе. В Китае (г. Ляоян провинции Ляонин, на заводе Liaoning Oxiranchem Group Co., Ltd) организовано промышленное производство ТТФ нефтewытесняющей композиции НИНКА-1. В качестве примера на рис. 3 приведены результаты опытно-промышленных испытаний и промышленного использования композиции НИНКА® при пароциклическом воздействии на месторождении Ляохэ (2004–2006 гг.) и на пермокарбоновой залежи высоковязкой нефти Усинского месторождения в 2020 г.

Технологии с применением композиции НИНКА® эффективны как на ранней, так и на поздней стадии разработки месторождений, с терригенным и карбонатным коллекторами, в северных регионах и Арктике, в том числе месторождений высоковязких нефтей [13, 38]. Технологии экологически безопасны и технологически эффективны, в композициях используются многотоннажные продукты отечественного производства, для их приготовления и закачки используется стандартное нефтепромысловое оборудование.

Композиции на основе ПАВ и аммиачной буферной системы с регулируемой вязкостью и щелочностью для увеличения нефтеотдачи залежей высоковязких нефтей

В плане развития концепции использования энергии пласта или закачиваемого теплоносителя для генерации непосредственно в пласте химических “интеллектуальных” систем – композиций на основе ПАВ и щелочных буферных систем, была создана загущенная нефтewытесняющая композиция на основе ПАВ и аммиачной буферной системы с регулируемой вязкостью и щелочностью (загущенная композиция НИНКА®-3) для увеличения нефтеотдачи залежей высоковязких нефтей, совершенствования технологии площадной закачки теплоносителя (пар, горячая вода) и пароциклических обработок (ПЦО) добывающих скважин. Загущенная композиция НИНКА®-3 увеличивает и коэффициент нефтewытеснения, и коэффициент охвата пласта при заводнении и паротепловом воздействии.

Для получения композиции НИНКА®-3 в состав композиции НИНКА® на основе ПАВ, соли аммония и карбамида дополнительно вводили соль алюминия, изменением концентрации которой можно регулировать вязкость композиции. В результате химической эволюции непо-

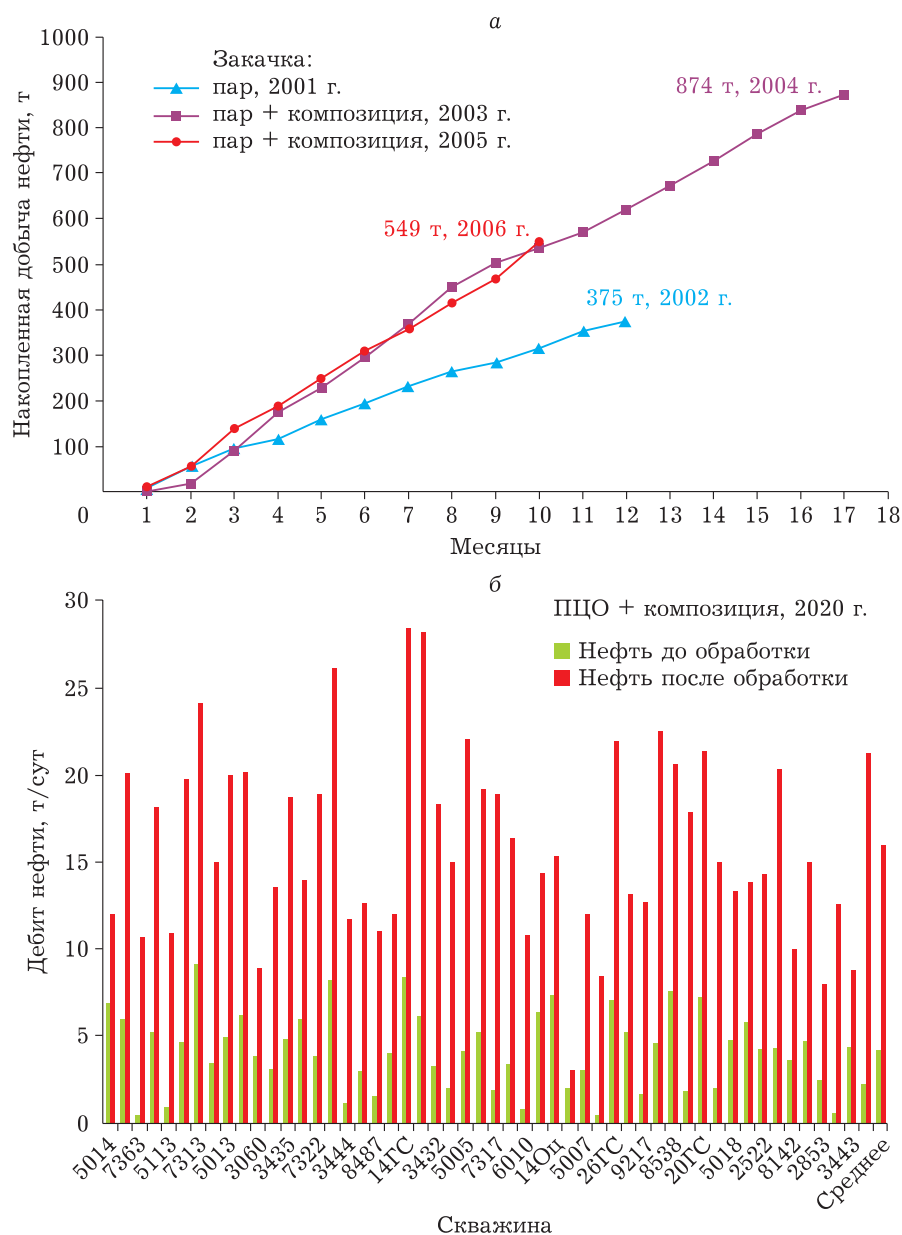


Рис. 3. Результаты применения твердой товарной формы композиции НИНКА® при пароциклическом воздействии: а – при опытно-промышленных испытаниях на месторождении Ляхэ (КНР); б – при промышленном использовании на пермокарбоновой залежи высоковязкой нефти Усинского месторождения в 2020 г. [13]. ПЦО – пароциклическая обработка.

средственно в пласте композиция загущается и становится одновременно и нефтевытесняющей, и потокоотклоняющей, т. е. способной регулировать, перераспределять фильтрационные потоки флюидов в нефтяном пласте [13, 14, 30, 34]. Как и в композиции НИНКА®, в пласте при тепловом воздействии карбамид гидролизует, образуя CO_2 и NH_3 , который с солью аммония дает щелочную аммиачную буферную систему, оптимальную для целей нефтевытеснения. Повышение pH вызывает гидролиз соли алюми-

ния с образованием золя гидроксида алюминия, при этом вязкость композиции увеличивается на 1–2 порядка, но система остается подвижной. Это приводит к увеличению охвата пласта тепловым воздействием, подключению низкопроницаемых пропластков, снижению вязкости нефти и ее доотмыву. В результате происходит увеличение и коэффициента охвата пласта, и коэффициента вытеснения нефти, а, следовательно, прирост коэффициента извлечения нефти и интенсификация добычи нефти.

Исследования кинетики образования золя и реологических свойств растворов и золь, полученных при 90, 150 и 200 °С, показали, что после термостатирования растворов золеобразующей нефтewытесняющей композиции НИНКА®-З с регулируемой вязкостью и щелочностью, в зависимости от концентрации соли алюминия рН растворов композиции повышается до 7.7–10.1, вязкость растворов композиции увеличивается в 6–78 раз, образуется золь. До термостатирования композиция является ньютоновской жидкостью, после образования золя – вязкопластичной жидкостью [34, 22].

В качестве примера на рис. 4 приведены результаты исследования реологических свойств раствора композиции до и после образования золя в результате термостатирования при 150 °С в течение 5 ч. Измерения проводили после охлаждения раствора до 20 °С. Как видно из рисунка, до термостатирования раствор композиции является ньютоновской жидкостью, после образования золя – вязкопластичной жидкостью, обладающей одновременно свойствами твердого тела и жидкости, а также способной проявлять свойства упругого восстановления формы после снятия напряжения.

Исследования изменения реологических свойств высоковязкой нефти Усинского месторождения после термостатирования при 150 °С с растворами композиции НИНКА®З показали, что вязкость нефти по сравнению с исходной нефтью снижается в 2–3 раза, при этом растворы композиции оказывают деэмульгирующее действие, количество воды в нефти снижается в 10–220 раз.

В 2014–2015 гг. успешно проведены промышленные испытания композиции, выполнена закачка загущенной композиции НИНКА®-З в семь паронагнетательных скважин на участке паротеплового воздействия пермокарбоновой залежи высоковязкой нефти Усинского месторождения (рис. 5). Объем закачки составлял 80–110 м³ на скважину, отслеживание эффекта проводили по 75 добывающим скважинам участка. После закачки происходит устойчивое снижение обводненности продукции и повышение добычи нефти. Суммарный эффект по участку – более 70 тыс. т дополнительно добытой нефти [13, 14, 30, 34].

Результаты проведенных работ показывают перспективность применения загущенной нефтewытесняющей композиции НИНКА®-З с регулируемой вязкостью и щелочностью для увеличения нефтеотдачи пермокарбоновой залежи высоковязкой нефти Усинского месторождения

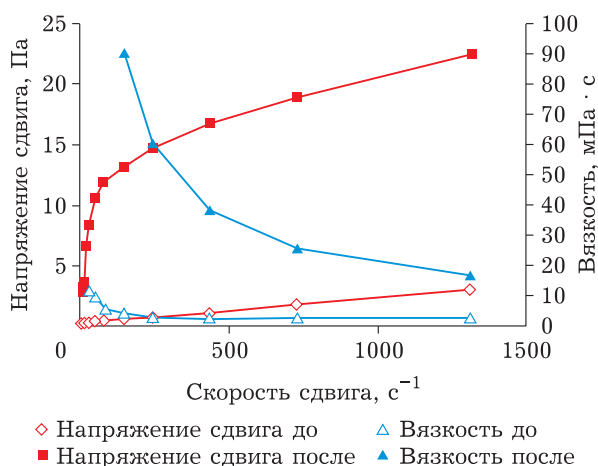


Рис. 4. Полные реологические кривые течения и зависимость вязкости нефти от скорости сдвига раствора золеобразующей нефтewытесняющей композиции НИНКА®-З с регулируемой вязкостью и щелочностью (2.5 мас. % соли алюминия) до и после 5 ч термостатирования при 150 °С [9].

как при площадной закачке пара (горячей воды), так и при пароциклическом воздействии.

Таким образом, загущенная нефтewытесняющая композиция НИНКА®-З с низким межфазным натяжением на границе с нефтью является одновременно потокоотклоняющей и нефтewытесняющей композицией и может использоваться для повышения эффективности разработки за счет увеличения коэффициента охвата пласта и коэффициента вытеснения нефти, закачиваться в нагнетательные, паронагнетательные и пароциклические скважины. Загущенная нефтewытесняющая композиция НИНКА®-З является маловязкой, низкозастывающей, пожаробезопасной жидкостью, что делает ее технологичной в применении в зимний период. Для приготовления и закачки загущенной композиции в промышленных условиях используется стандартное нефтепромысловое оборудование. Композиция НИНКА®-З применима как на ранней, так и на поздней стадиях разработки месторождений с ТРИЗ, в том числе залежей высоковязкой нефти.

Кислотные нефтewытесняющие композиции пролонгированного действия на основе ПАВ и ГЭР

Для увеличения нефтеотдачи и интенсификации разработки месторождений высоковязких нефтей на принципах “зеленой химии” созданы кислотные нефтewытесняющие композиции нового типа на основе ПАВ и ГЭР. Указанный ГЭР представлен координирующими растворителями и комплексными соединениями, в частности,

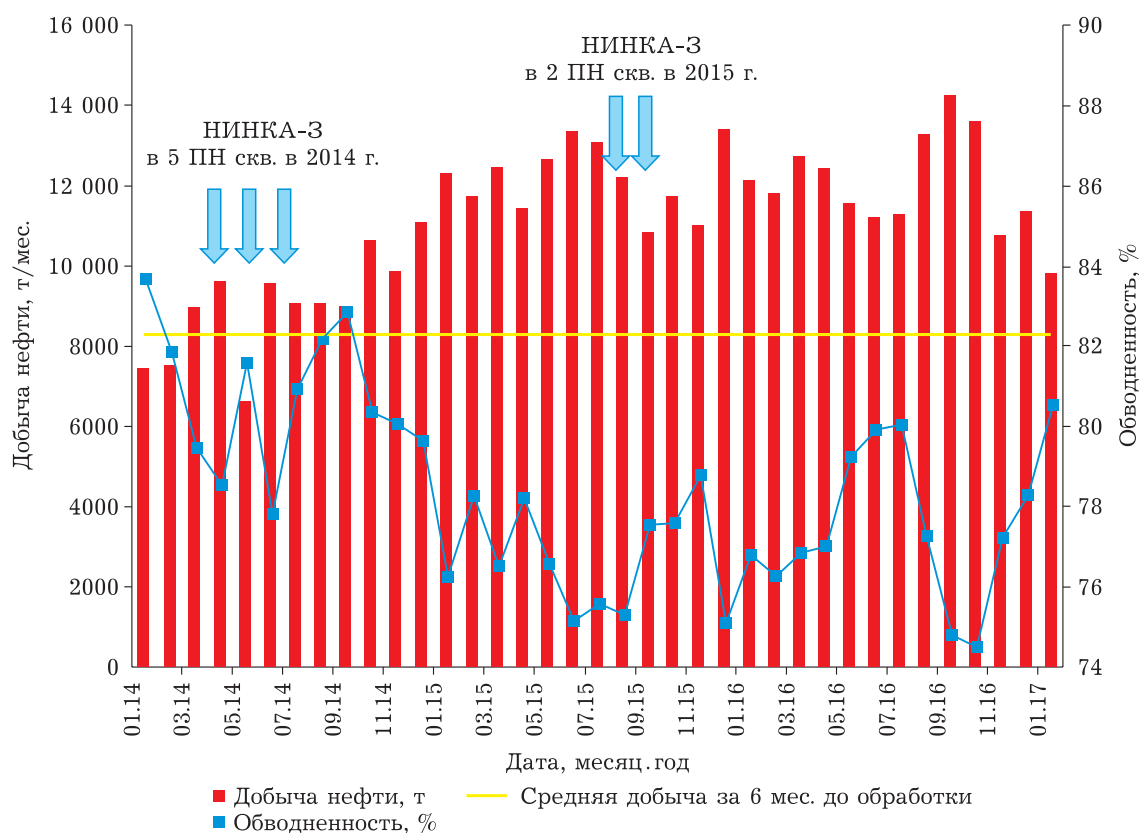


Рис. 5. Увеличение дебитов по нефти и снижение обводненности после закачки композиции “загущенная НИНКА®” (НИНКА-3) в паранагнетательные скважины (ПН скв.) пермокарбоновой залежи высоковязкой нефти Усинского месторождения [9].

координационными соединениями многоосновных неорганических кислот с многоатомными спиртами (полиолами), химически эволюционирующими непосредственно в пласте с приобретением коллоидно-химических свойств, оптимальных для целей нефтевытеснения. В результате экспериментальных исследований кислотно-основных равновесий в системах с донорно-акцепторными взаимодействиями – многоосновной неорганической кислоты и полиола, влияния на них электролитов, неэлектролитов и ПАВ были выбраны оптимальные составы и области концентраций компонентов кислотных композиций [35, 36, 50, 51].

Система “борная кислота – полиол – электролиты – вода” служит основой нового типа кислотных нефтевытесняющих жидкостей, эффективных при низких пластовых температурах, при которых традиционные нефтевытесняющие жидкости малоэффективны. Физико-химические свойства этой системы обусловлены донорно-акцепторным взаимодействием полиолов с борной кислотой, в котором анионы кислоты выступают в качестве тетрадендантного лиганда, являющегося кислотой Льюиса. В системах “неорганическая поликислота – полиол” за счет до-

норно-акцепторного взаимодействия образуются комплексные кислоты, намного более сильные, чем исходная кислота [52, 53]. Донорно-акцепторное взаимодействие позволяет усилить кислотность нефтевытесняющих композиций и увеличить продолжительность их действия в пласте за счет повышения буферной емкости и расширения диапазона буферного действия в кислой области pH. Донорно-акцепторное взаимодействие протекает в среде водного раствора полиола, например, глицерина, маннита, сорбита, пентаэритрита. Такой раствор является координирующим растворителем, полиол в нем – основание Льюиса, донор электронной пары. Растворенные в координирующем растворителе кислоты Льюиса, например, борная кислота, а также акваионы некоторых металлов (кальция, магния, железа и алюминия) являются акцепторами электронной пары донора. Химическая связь по донорно-акцепторному типу обладает свойствами поляризованной ковалентной связи и является координационной связью. Взаимодействие донора и акцептора приводит к образованию молекулярного комплекса, т. е. координационного соединения или аддукта. Комплекс яв-

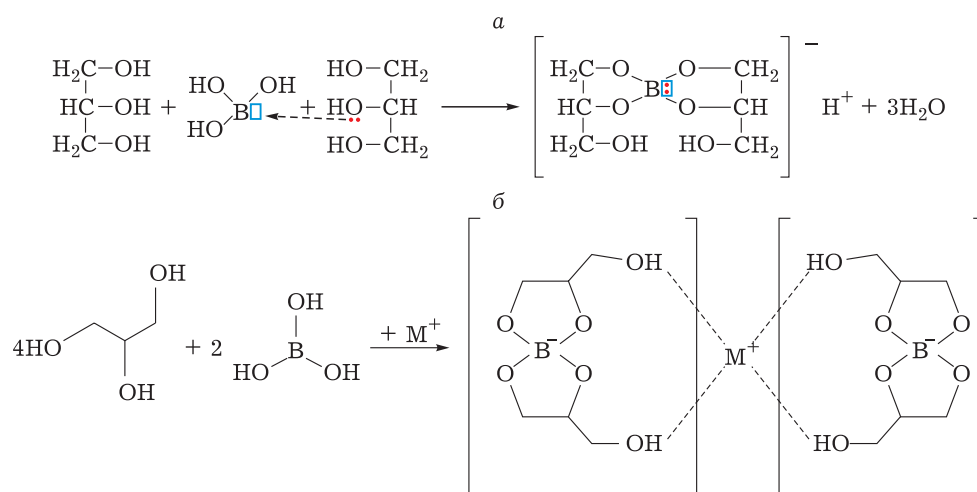


Рис. 6. Схема донорно-акцепторного взаимодействия борной кислоты и глицерина с образованием: комплексной глицеринборной кислоты (а) и растворимого внешнесферного циклического комплекса глицеринборной кислоты с катионом металла (б) [9].

ляется намного более сильной кислотой, чем исходная кислота Льюиса. Применение комплексных кислот в физико-химических технологиях повышения нефтеотдачи вызвало интерес в России и за рубежом.

Борная кислота является слабой кислотой (рК 9.2), но при растворении в водно-полиольном растворе она практически мгновенно образует достаточно сильную полиолборную кислоту. Например, с глицерином она образует достаточно сильную глицеринборную кислоту [54, 55], у которой рК в зависимости от концентрации глицерина находится в интервале 5.7–6.5 [56]. Атом кислорода гидроксильной группы в молекуле полиола – донор, отдает свою неподеленную электронную пару на свободную орбиталь акцептора – атома бора в молекуле борной кислоты. Так, из одной молекулы борной кислоты и двух молекул глицерина (рис. 6, а) образуется молекула координационного соединения – глицеринборная кислота, на четыре порядка более сильная, чем борная кислота [35, 36]. При донорно-акцепторном взаимодействии глицеринборной кислоты с катионом металла в растворе образуется растворимый внешнесферный циклический комплекс (см. рис. 6, б). Глицеринборная кислота и ее соли лучше растворимы в воде, чем соли борной кислоты. Это обусловлено большей гидрофильностью их молекул и насыщенностью координационных связей бора. Поэтому глицеринборная кислота и ее соли хорошо совместимы с минерализованными пластовыми водами. Аналогичные комплексные соединения образуются при взаимодействии борной кислоты с пентаэритритом, сорбитом [51].

В системе “борная кислота – полиол – электролиты – вода” в зависимости от рН и природы присутствующих электролитов образуются различные координационные комплексы полиола и анионов борной кислоты. При увеличении концентрации акваионов металла в растворе такое структурообразование приводит к значительному возрастанию вязкости. В результате исследования влияния электролитов на кислотно-основное равновесие растворов в системе “вода – глицерин – борная кислота” (рис. 7) установлено, что наиболее сильное влияние на кислотное равновесие оказывают хлориды алюминия (AlCl₃), железа (FeCl₃, FeCl₂) и магния (MgCl₂). Так, при увеличении концентрации AlCl₃ в растворе до 20 мас. % значения рН снижаются до –0.54, значения вязкости растворов увеличиваются до 17.5 Па · с [51].

Способ регулирования вязкости и плотности добавками солей указанных металлов может быть полезным для регулирования физико-химических и реологических свойств композиций. Указанные координационные комплексы при взаимодействии с водорастворимыми ПАВ образуют эффективные нефтewытесняющие жидкости с высокой смачивающей и моющей способностью [35, 36, 51].

Для определения оптимальных составов и области концентраций компонентов кислотных композиций проведены исследования фазовых равновесий и физико-химических свойств многокомпонентных систем “донор – акцептор”, являющихся ГЭР, как основы для термотропных наноструктурированных нефтewытесняющих ком-

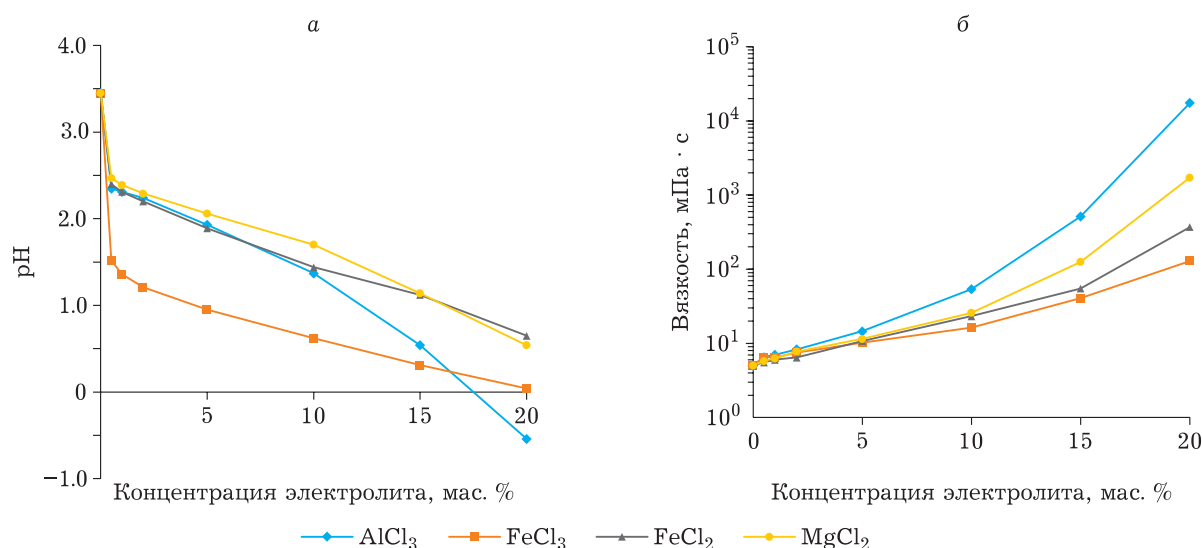


Рис. 7. Зависимость pH (а) и вязкости (б) растворов, содержащих 5 мас. % борной кислоты и 50 мас. % глицерина от концентрации электролитов.

позиций. Изучены фазовые равновесия в трехкомпонентных системах “неорганическая многоосновная борная кислота (H_3BO_3) – карбамид – полиол”, являющихся ГЭР. В качестве полиола использовали трехатомный спирт глицерин ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$) и четырехатомный спирт пентаэритрит (ПЭР) – $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_4$. Для построения фазовых диаграмм трехкомпонентных систем исследованы фазовые равновесия в бинарных системах, входящих в их состав, и также являющихся ГЭР. Исследование диаграмм фазового состояния бинарных систем позволило получить трехкомпонентные системы с заданными свойствами, в том числе температурой застывания.

При исследовании фазовых равновесий борной кислоты с полиолами установлено, что на фазовых диаграммах плавкости бинарных систем эвтектические точки составляют: -26.5°C для состава 30 мол. % H_3BO_3 и 70 мол. % $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$; 58°C для состава 50 мол. % H_3BO_3 и 50 мол. % ПЭР. Система “борная кислота – карбамид” имеет точку эвтектики 67°C при соотношении 60 мол. % $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ и 40 мол. % H_3BO_3 ; фазовые диаграммы плавкости “карбамид – полиол” соответствуют -26.8°C для состава 40 мол. % $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ и 60 мол. % $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ и 96°C для 40 мол. % $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ и 60 мол. % ПЭР.

Исходя из данных диаграмм плавкости бинарных систем, были построены диаграммы трехкомпонентных систем “борная кислота – карбамид – полиол”, являющихся ГЭР. На рис. 8 представлены пространственная и плоскостная диаграммы состояния трехкомпонентного ГЭР “борная кислота – карбамид – глицерин”. Для

указанной системы при соотношениях компонентов: 18 мол. % борной кислоты, 38 мол. % карбамида и 44 мол. % глицерина, температура кристаллизации существенно ниже температур эвтектик в бинарных системах и равна -38.9°C . На ее основе была создана низкозастывающая жидкая товарная форма (ЖТФ) нефтewытесняющей кислотной композиции.

В результате построения диаграмм фазового состояния бинарных систем “борная кислота – ПЭР”, “карбамид – ПЭР” и “борная кислота – карбамид” установлено, что все эвтектические точки лежат в области температур от 58 до 96°C . Для тройной системы “борная кислота – карбамид – ПЭР” при соотношениях компонентов, соответствующих эвтектическим в бинарных системах, температура кристаллизации составляет 19°C . На основе данной тройной системы можно создать ТТФ нефтewытесняющей кислотной композиции.

С использованием трехкомпонентных ГЭР созданы кислотные нефтewытесняющие композиции пролонгированного действия на основе ПАВ, аддуктов неорганической многоосновной кислоты, полиола и карбамида. С применением ПАВ и тройной системы “борная кислота – карбамид – глицерин” при соотношениях компонентов, отвечающих эвтектическим составам, создана нефтewытесняющая композиция (ГБК) и ее ЖТФ, имеющая низкую температуру замерзания (от -20 до -50°C); с применением ПАВ и системы “борная кислота – карбамид – ПЭР” – нефтewытесняющая композиция (ПБК) и ее ТТФ. Композиции имеют низкое меж-

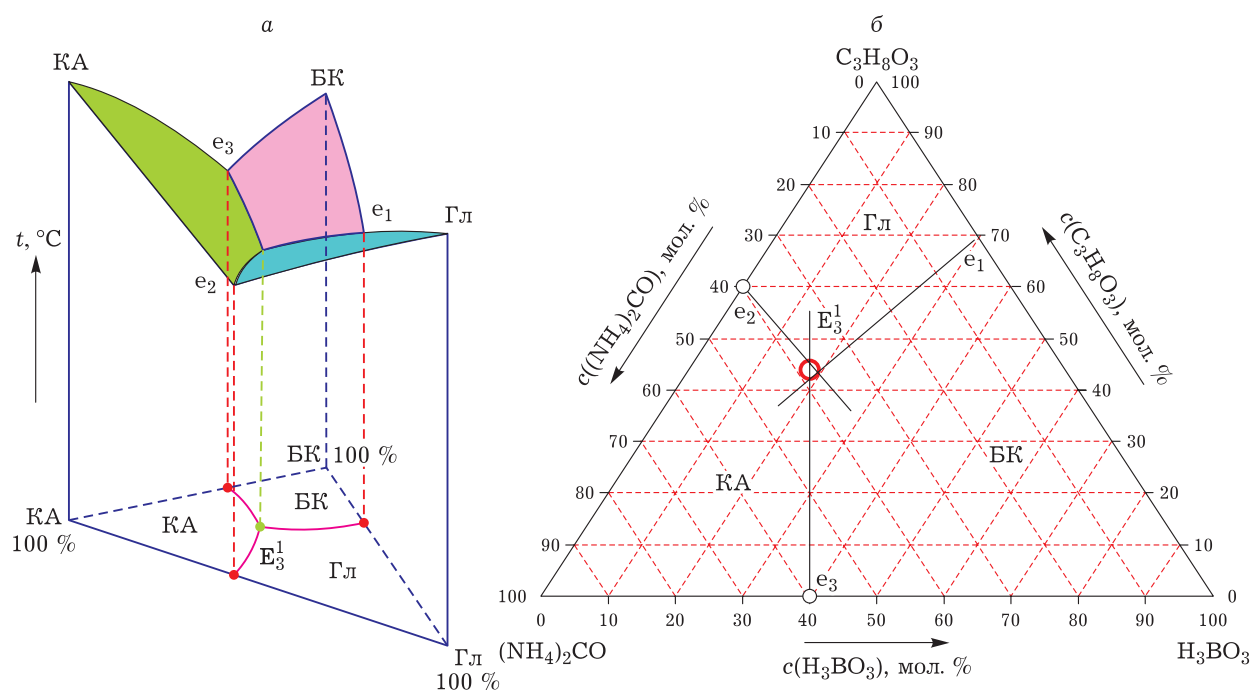


Рис. 8. Пространственная (а) и плоскостная (б) фазовые диаграммы состояния трехкомпонентного глубокого эвтектического растворителя “борная кислота (БК, H_3BO_3) – глицерин (ГЛ, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$) – карбамид (КА, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}$)”: e_1 , e_2 и e_3 – эвтектики бинарных систем, E_3^1 – тройная эвтектика [36].

фазное натяжение на границе с нефтью (ниже 0.001 мН/м на границе с нефтью Усинского месторождения), совместимы с минерализованными пластовыми водами, так как комплексные соединения, образуемые композициями, дают растворимые соли с катионами Ca^{2+} , Mg^{2+} и другими, что предотвращает образование в пористой среде нерастворимых продуктов реакции кислоты. Плотность композиций можно регулировать от 1100 до 1300 кг/м³, вязкость – от десятков до сотен мПа·с. Композиции применимы в широком интервале температур (10–200 °С) и наиболее эффективны в карбонатных коллекторах. Композиции обладают замедленной реакцией с карбонатными породами, предотвращают образование в пористой среде нерастворимых продуктов реакции кислоты ГЭР с породой, оказывают обезвреживающее действие, восстанавливают исходную проницаемость.

Практически важным является высокая эффективность воздействия на призабойные зоны нефтяных скважин кислотных композиций на основе ПАВ и ГЭР в сочетании с тепловыми методами – достигается существенный прирост добычи вязкой нефти, коэффициент нефтевытеснения составил 95–96 % (рис. 9), т. е. композиции на основе ПАВ и ГЭР вытесняют нефть из коллектора практически полностью.

Далее приведены результаты проведенных в 2014–2018 гг. опытно-промышленных работ (ОПР) по применению кислотной композиции ГБК, которая была первой в ряду разрабатываемых в настоящее время кислотных композиций с применением ГЭР и ПАВ. Композиция ГБК предназначена преимущественно для применения на карбонатных коллекторах. Успешно проведенные ОПР на пермокарбоневой залежи Усинского месторождения, результаты которых приведены ниже, послужили основой для дальнейшей разработки новых композиций, описываемых в данной работе, для расширения их применимости на различных объектах, в том числе на терригенных коллекторах.

Всего за период 2014–2019 гг. были проведены следующие виды ОПР:

- произведена закачка кислотной композиции ГБК в десять низкопродуктивных добывающих скважин, с целью увеличения нефтеотдачи и интенсификации добычи, обработка произведена в 2014 г.;

- кислотную композицию ГБК на основе ГЭР и ПАВ применяли для обработки холодной малодобитной добывающей скважины также с целью интенсификации добычи. Обработка произведена в декабре 2019 г. и результат отслеживался в течение 2020 г.;



Рис. 9. Прирост коэффициента вытеснения (K_v) в модели пласта пермокарбоневой залежи высоковязкой нефти Усинского месторождения после закачки кислотной нефтewытесняющей композиции ГБК на основе ПАВ и ГЭР при 150 °C. Исходная газовая проницаемость (k) моделей пласта: 1 колонка – 1.87 мкм²; 2 колонка – 0.97 мкм² [36]. ГЭР – глубокий эвтектический растворитель; ПАВ – поверхностно-активные вещества; k/μ – подвижность, где k – проницаемость, мкм², μ – динамическая вязкость, мПа·с; P – давление.

– кислотную композицию ГБК применяли при подготовке добывающей скважины к очередному циклу пароциклической обработки (ПЦО) в июле 2018 г., закачку композиции проводили перед закачкой пара, для увеличения приемистости и радиуса дренирования перед и после пароциклической обработки с последующим мониторингом работы скважины;

– кислотную композицию ГБК применяли для восстановления приемистости по жидкости и увеличения нефтеотдачи на горячей нагнетательной горизонтальной скважине в январе 2018 г. в качестве дополнительной обработки в составе комплексного воздействия на экспериментальный участок [40].

Для примера приводим первые ОНР с использованием технологии увеличения нефтеотдачи с помощью кислотной композиции ГБК, проведенные на пермокарбоневой залежи высоковязкой нефти Усинского месторождения нефтяной компанией «ЛУКОЙЛ» в 2014 г. Предприятием ООО «ОСК» была произведена закачка композиции в десять низкопродуктивных добывающих скважин. Объем закачки составлял 30–

50 м³, объем ЖТФ композиции – 9–15 м³. На рис. 10 представлен обобщенный график увеличения дебитов по нефти и по жидкости суммарно по всем десяти скважинам и средние значения месячных дебитов по нефти для отдельных скважин до и после обработки композицией ГБК за период 19 мес. после обработки.

После закачки кислотной композиции ГБК наблюдалось увеличение дебитов по нефти на 5.5–14.8 т/сут, увеличение дебитов по жидкости на 15–25 м³/сут. Средний дебит по нефти для одной скважины до обработки составлял 80 т/мес., по результатам 19 месяцев после обработки – 185 т/мес., т. е. прирост дебита по нефти составил в среднем 104 т/мес. на скважину. Дополнительно добытая нефть за весь период наблюдения (19 месяцев) составила ~20 000 т по 10 скважинам, ~ 2000 т/скв. По результатам проведенных работ технология была рекомендована к промышленному применению.

По результатам лабораторных исследований кислотные нефтewытесняющие композиции ГБК и ПБК пролонгированного действия эффективны и для месторождений с терригенным кол-

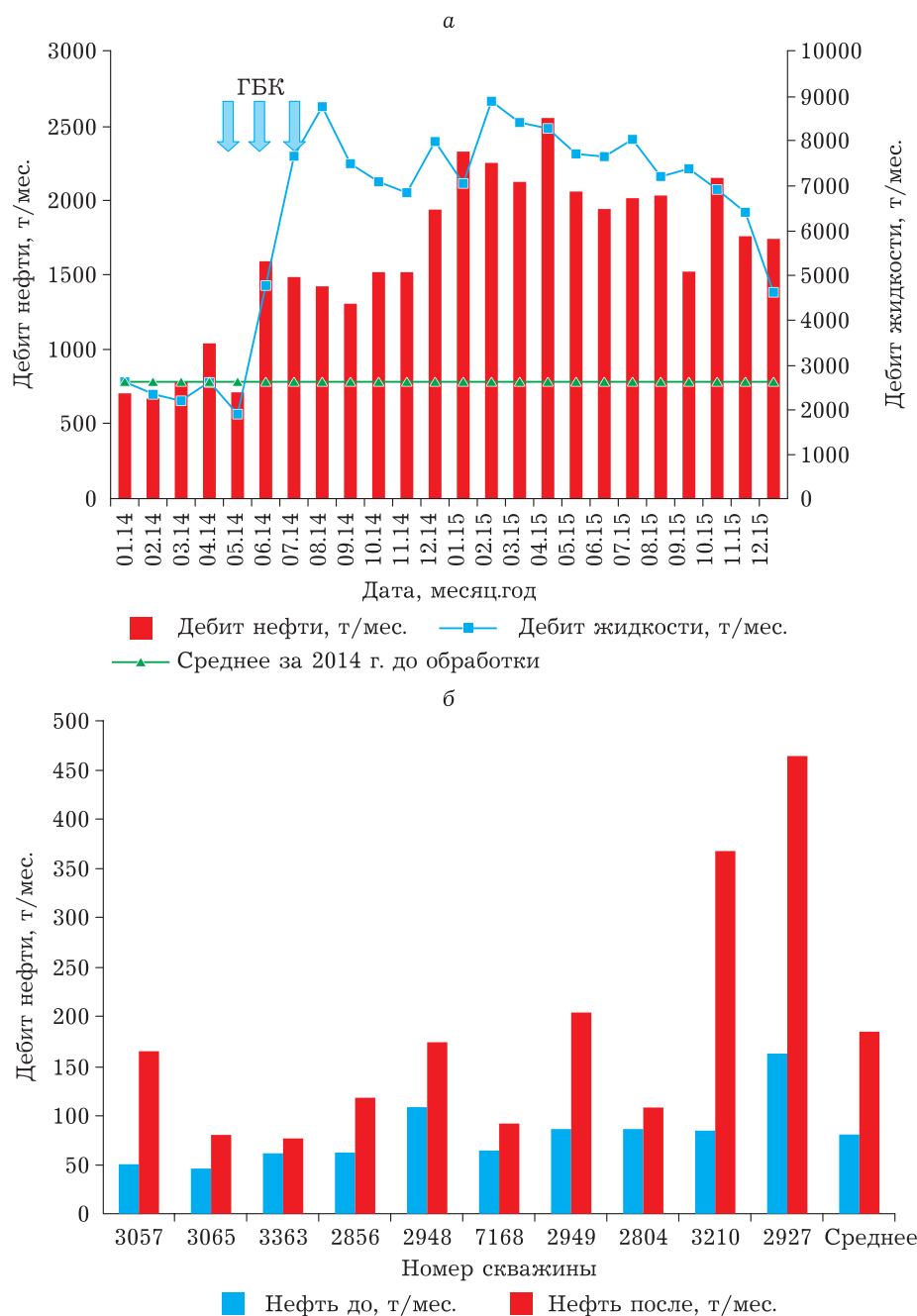


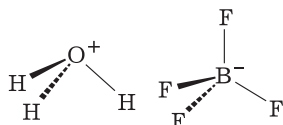
Рис. 10. Результаты опытно-промышленных работ с применением кислотной композиции ГБК пролонгированного действия на низкопродуктивных добывающих скважинах пермокарбоновой залежи Усинского месторождения: а — увеличение дебитов по нефти и жидкости суммарно по десяти добывающим скважинам; б — среднее значение месячных дебитов по нефти для отдельных скважин за весь период наблюдения (19 мес.) до и после обработки композицией ГБК [36].

лектором, однако прирост коэффициента нефтывытеснения для терригенного коллектора ниже, чем для карбонатного коллектора. Для усиления действия композиций на терригенный коллектор в состав композиции было предложено ввести фториды — плавиковую кислоту (HF) и/или фторид бифторид аммония ($\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$).

Введение фторидов в состав кислотной композиции усиливает их способность увеличивать проницаемость терригенного коллектора.

Плавиковая кислота — кислота средней силы, константа диссоциации составляет $6.8 \cdot 10^{-4}$, степень диссоциации 0.1 М раствора — 9 %, однако она разъедает стекло и другие силикатные ма-

териалы, поэтому плавиковую кислоту хранят и транспортируют в полиэтиленовой таре [57]. При добавлении 40%-го раствора HF к тройной системе ГЭР “полиол – борная кислота – карбамид” образуется тетрафторборная кислота ($\text{H}[\text{BF}_4]$) по реакции H_3BO_3 с HF в водных растворах. Три эквивалента HF реагируют с образованием промежуточного трифторида бора, а четвертый дает тетрафторборную кислоту [58]: $\text{B}(\text{OH})_3 + 4\text{HF} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{BF}_4^- + 2\text{H}_2\text{O}$



Тетрафторборная кислота (тетрафторборат водорода) – неорганическое соединение, очень сильная кислота с формулой $\text{H}[\text{BF}_4]$ существует только в растворе в виде соединения $\text{H}^+[\text{BF}_4]^-$, где H^+ – сольватированный протон. Растворителем может быть любое подходящее основное соединение Льюиса. Так, в водных растворах она существует в виде катиона гидроксония (H_3O^+) и аниона $[\text{BF}_4]^-$ – $\text{H}_3\text{O}^+[\text{BF}_4]^-$. Водные растворы представляют собой бесцветную жидкость со слабым запахом, показатель $\text{pK}_a = -0.44$.

Таким образом, в четверной системе “полиол – борная кислота – карбамид – HF” борная кислота образует с полиолами комплексные полиолборные кислоты на 4 порядка более сильные, чем сама борная кислота, и с HF образует очень сильную тетрафторборную кислоту. В результате при добавлении плавиковой кислоты pH композиций на основе тройного ГЭР и ПАВ снижается, так как ионы фтора образуют с тройной системой ГЭР комплексы с pH в интервале 0.2–1.2, что приводит к увеличению проницаемости терригенной породы коллектора и ее растворимости в 2.5–3.0 раза.

По результатам лабораторных исследований были созданы фторсодержащие нефтewытесняющие кислотные композиции (ГБК-Ф и ПБК-Ф) пролонгированного действия на основе ПАВ, аддукта неорганической кислоты, многоатомного спирта и фторидов. Композиции представлены в жидкой товарной форме (ГБК-Ф) с низкой температурой замерзания ((–20)–(–60) °C) или в твердой товарной форме (ПБК-Ф). Обе формы характеризуются низким межфазным натяжением на границе с нефтью и регулируемые физико-химическими и реологическими свойствами, применимы в широком интервале температур от 10 до 200 °C. Композиции ГБК-Ф и ПБК-Ф, как и композиции ГБК и ПБК совме-

составлены с минерализованными пластовыми водами, так как комплексные соединения, образующиеся в композициях, дают растворимые соли с катионами кальция, магния и др. Сама плавиковая кислота HF и составы, содержащие соляную кислоту HCl с добавлением HF, образуют с ионами Ca^{2+} минерализованных пластовых вод нерастворимые осадки CaF_2 , коагулирующие коллектор. Установлена высокая растворяющая способность композиций по отношению к карбонатным и терригенным коллекторам и их отдельным компонентам. Преимуществом композиций является технологичность применения в северных регионах и Арктике [59, 60]. Физико-химические свойства кислотных композиций ГБК-Ф, ПБК-Ф и жидкой товарной формы композиции ГБК-Ф приведены в табл. 2.

Проведены лабораторные исследования кислотных нефтewытесняющих композиций пролонгированного действия ГБК-Ф и ПБК-Ф на основе ПАВ, координирующих растворителей, комплексных соединений и фторидов для интенсификации добычи нефти применительно к условиям ряда конкретных месторождений с терригенным коллектором. Во всех экспериментах по физическому моделированию вытеснения нефти из неоднородных моделей пласта с терригенным коллектором кислотными нефтewытесняющими композициями ГБК-Ф и ПБК-Ф наблюдается прирост коэффициента нефтewытеснения от 5 до 26 % и выравнивание фильтрационных потоков. Эксперименты по оценке влияния композиции на проницаемость линейных моделей пласта показали существенное увеличение коэффициента проницаемости по нефти (с 0.013 до 0.357 мкм²).

В научно-техническом центре АО “Геологика” (Новосибирск) на параллельных керновых моделях, составленных из цилиндрических образцов керна различной проницаемости, моделирующих высоко неоднородный терригенный коллектор, проведены лабораторные испытания кислотных составов ГБК-Ф и ПБК-Ф на основе ПАВ, координирующих растворителей, комплексных соединений и фторсодержащих продуктов из АО “СХК” (Северск). Испытания проводились применительно к термобарическим условиям продуктивного пласта типичного месторождения Западной Сибири: температура – 72 °C, начальное пластовое давление – 14.6 МПа, горное давление – 40 МПа, модель нефти с вязкостью 7.77 мПа·с в пластовых условиях (при пластовой температуре).

ТАБЛИЦА 2

Физико-химические свойства кислотных композиций ГБК-Ф, ПБК-Ф и жидкой товарной формы композиции ГБК-Ф

Композиция	Концентрация HF, мас. %	pH	Плотность, кг/м ³	Вязкость, мПа · с	Температура застывания, °C
Раствор композиций					
ГБК-1-Ф	0	3.10	1175	10.1	-50.0
	2	0.82	1185	10.3	-53.5
	3	0.24	1187	10.3	-52.6
ГБК-2-Ф	0	2.63	1245	117.6	-36.8
	1	1.20	1253	138.0	-34.0
	2	0.91	1259	169.3	-36.0
	3	0.72	1262	151.9	-33.6
ПБК-Ф	0	3.92	1059	1.48	-6.1
	2	1.10	1067	1.35	-6.2
	3	1.02	1068	1.34	-6.4
Жидкая товарная форма композиций					
ГБК-Ф (10–40 °C)	3	-0.55	1256	41.7	-55.7
ГБК-Ф (20–250 °C)	3	-0.52	1253	56.7	-52.9

Проведенные лабораторные испытания кислотных составов ГБК-Ф и ПБК-Ф пролонгированного действия, разработанные с использованием метода глубоких эвтектических растворителей, показали их высокую эффективность для интенсификации добычи нефти и увеличения нефтеотдачи месторождений с терригенными коллекторами.

Композиция ГБК-Ф обеспечивает прирост коэффициента нефтевытеснения в интервале 20–25 % и из высокопроницаемой, и из низкопроницаемой модели высоконеоднородного пласта не только за счет высоких нефтеотмывающих свойств, но и за счет выравнивания профиля приемистости, увеличения коэффициента охвата пласта физико-химическим воздействием (в высоконеоднородной модели пласта отношение проницаемостей пропластков различалось в 8 раз). Композиция может применяться на месторождениях как с легкой, так и с высоковязкой нефтью, в том числе при паротепловом и пароциклическом воздействии. Низкая температура застывания (-50 °C) ЖТФ композиции ГБК-Ф делает ее технологичной к применению в северных регионах и Арктике.

Композиция ПБК-Ф обеспечивает прирост коэффициента нефтевытеснения в интервале 12–26 % за счет высоких нефтеотмывающих свойств, даже при небольшом объеме оторочки, она имеет низкую вязкость, оказывает меньшее сопротивление при фильтрации (перепад дав-

ления при закачке меньше в 10 раз по сравнению с композицией ГБК-Ф) и эффективна для однородных низкопроницаемых коллекторов. Твердая товарная форма композиции обеспечивает хорошую логистику и технологичность применения в северных регионах и Арктике.

Технологии увеличения нефтеотдачи с применением нефтевытесняющих кислотных композиций ГБК-Ф и ПБК-Ф пролонгированного действия, разработанных ИХН СО РАН, направлены на интенсификацию добычи нефти и повышение нефтеотдачи за счет увеличения приемистости нагнетательных скважин и дебитов по нефти добывающих скважин путем закачки композиции в нагнетательные и/или добывающие скважины. Областью применения технологий являются трудноизвлекаемые запасы, в том числе высоковязкой нефти, с полимиктовым или карбонатным коллектором, разрабатываемые на естественном режиме, а также методами заводнения, паротеплового или пароциклического воздействия, с низкой или невысокой эффективностью процесса и относительно низкими отборами запасов нефти. Композиции ГБК-Ф и ПБК-Ф могут применяться совместно с физическими методами воздействия на пласт, в частности, с сонохимическим комплексом в целях увеличения его эффективности.

На базе проведенных лабораторных экспериментов проведено компьютерное моделирование поведения нефтевытесняющих композиций

ПАВ на основе ГЭР, комплексов многоосновных кислот и кислот Льюиса с полиолами в пластовых условиях для геолого-физических условий нефтяных месторождений в северных регионах и Арктической зоне России. На основе исследования механизма действия композиций на основе ГЭР и ПАВ, на примере кислотных нефтевытесняющих композиций пролонгированного действия – ГБК и ГБК-Ф, сделан вывод о характере проникновения композиции в пласт и растворения породы пласта. Эффект воздействия аналогичен перфорации или образованию каналов и трещин, что оказывает большее влияние на изменение проницаемости в призабойной зоне и повышение продуктивности скважины, чем непосредственное увеличение размеров поровых каналов и пористости при реагировании композиции с породой пласта.

Проведен анализ лабораторных и промысловых экспериментов по применению композиций ГБК и ГБК-Ф, сформированы рекомендации по подбору подходящих скважин для максимизации эффекта обработки. Основными критериями являются высокая неоднородность пласта и наличие невыработанных запасов нефти (последнее описывается через текущую обводненность, дебит по нефти и пластовое давление). Сделан общий прогноз по эффективности таких обработок, выраженный в приросте коэффициента извлечения нефти на 9–18 % в области воздействия. Средний ожидаемый эффект – порядка 1000 т дополнительной нефти на одну обработку добывающей скважины, или 20 т нефти на 1 т закачиваемой композиции. Представлена экспресс-методика для расчета необходимого объема композиции на основе базовых характеристик скважины: вскрытой толщины пласта и дебита по жидкости. Методика была уточнена по результатам промысловых экспериментов.

В 2024–2025 гг. планируется провести опытно-промышленные испытания композиций ГБК-Ф и ПБК-Ф на 5–10 скважинах месторождений с терригенным коллектором. При успешном проведении испытаний планируется организация опытно-промышленного производства новых кислотных составов на базе АО “СХК”.

Проведенные лабораторные исследования показали высокую эффективность нефтевытесняющих кислотных композиций ГБК-Ф и ПБК-Ф для интенсификации разработки и увеличения нефтеотдачи применительно к различным геолого-физическим условиям месторождений с ТРИЗ нефти. Основные отличительные особенности кислотных нефтевытесняющих компо-

зиций пролонгированного действия ГБК-Ф и ПБК-Ф на основе ПАВ, координирующих растворителей, комплексных соединений и фторидов [60]:

- композиции имеют низкое межфазное натяжение на границе с нефтью и высокую нефтевытесняющую и нефтеотмывающую способность;
- значение pH композиций находится в пределах 0.2–1.2, в их состав входят фториды, поэтому их можно использовать для увеличения проницаемости как терригенного, так и карбонатного коллектора пласта;
- плотность композиций можно регулировать в пределах от 1.06 до 1.3 кг/м³;
- композиции совместимы с минерализованными пластовыми водами, не дают осадков при разбавлении, снижают набухание глинистых минералов породы-коллектора и восстанавливают начальную проницаемость пласта;
- вязкость композиций можно регулировать от единиц до сотен мПа · с;
- композиции могут перераспределять фильтрационные потоки в неоднородном пласте и увеличивать охват пласта заводнением;
- композиции являются низкотазывающими, с температурой застывания от (–6) до (–60) °С, что позволяет работать в северных регионах в зимних условиях;
- композиции ГБК-Ф и ПБК-Ф малоопасны для человека и окружающей среды, с ними легко и удобно работать в условиях нефтепромыслов с использованием стандартного оборудования.

Институт химии нефти СО РАН совместно с АО “СХК” в качестве перспективы указанных исследований прорабатывает вопрос об использовании разработанных кислотных составов для технологии кислотного гидроразрыва пласта на месторождениях с низкопроницаемыми карбонатными и терригенными коллекторами, а также о разработке новых фторсодержащих кислотных составов на основе ПАВ и комплексных соединений для технологии кислотного гидроразрыва пласта.

Многофункциональная композиция на основе ПАВ и комплексных буферных систем ГЭР для увеличения нефтеотдачи залежей высоковязких нефтей

В развитие указанных выше работ для увеличения нефтеотдачи залежей высоковязких нефтей создана многофункциональная композиция (МФК) с регулируемой вязкостью и вы-

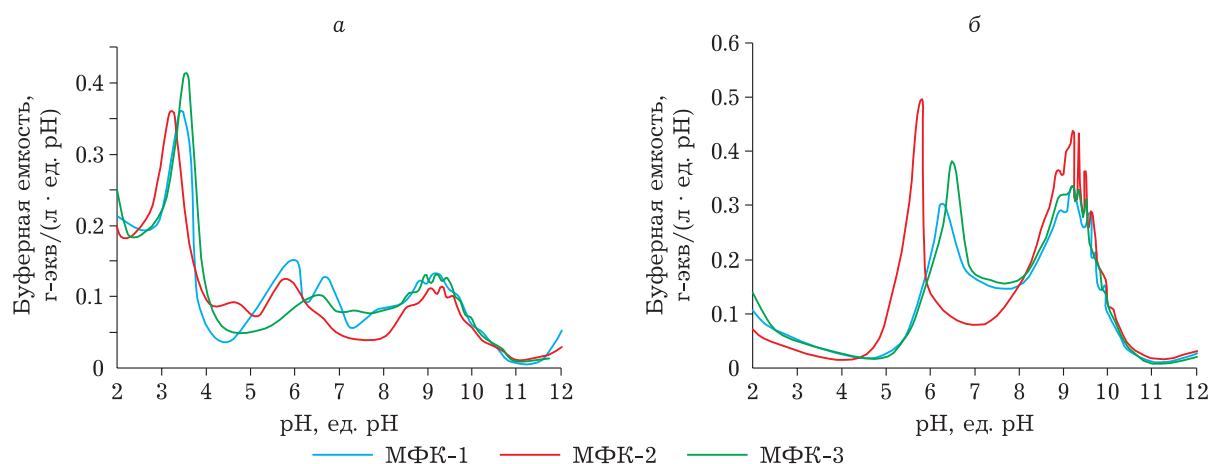


Рис. 11. Зависимость буферной емкости многофункциональных композиций (МФК) от pH до (а) и после термостатирования (б) при температуре 90 °С в течение 24 ч [61].

сокой нефтewытесняющей способностью в области температур 20–210 °С на основе системы “ПАВ – многоосновная кислота – полиол – карбамид – соль алюминия – соль аммония – вода”, состоящей из ПАВ и двух ГЭР: трехкомпонентного – “борная кислота – глицерин – карбамид”, в котором качестве многоосновной кислоты использовали борную кислоту, в качестве полиола – глицерин; и четырехкомпонентного ГЭР – “карбамид – соль алюминия – соль аммония – вода” [61, 62].

Композиция имеет высокую буферную емкость в широком диапазоне pH (2.5–10.5), которая обеспечивается комплексом буферных систем: в кислой области (pH 2.5–4.0) работает буферная система, образованная глицеринборной кислотой и ее солью, в щелочной области – аммиачно-боратная буферная система. При температурах 20–70 °С МФК является кислотной, аналогичной композиции ГБК, но более эффективной, так как имеет более низкое значение pH за счет влияния соли алюминия. Высокая буферная емкость в кислой области pH (рис. 11) и регулируемая вязкость обеспечиваются наличием комплексов полиола и соли алюминия с ионами многоосновной кислоты, в частности борат-ионами. В области температур 70 °С и выше, где вязкость полиола снижается, регулируемая вязкость композиции и высокая буферная емкость в щелочной области pH обеспечиваются по другому механизму. Карбамид, входящий в состав композиции, при тепловом воздействии гидролизруется с образованием CO_2 , который растворяется в нефти и снижает ее вязкость, и аммиака, который с полиолборной кислотой и солью аммония дает щелочную боратно-аммиачную

буферную систему (см. рис. 11) оптимальную для целей нефтewытеснения. При этом обеспечивается максимальное нефтewытеснение и минимальная адсорбция ПАВ на породе пласта.

Многофункциональная композиция имеет низкое межфазное натяжение, низкую температуру замерзания ((–20)–(–50) °С) и пролонгированную реакцию с карбонатными породами, совместима с минерализованными пластовыми водами, предотвращает образование нерастворимых продуктов реакции, увеличивает проницаемость пластов-коллекторов. В качестве базовых определены три состава МФК: МФК-1, МФК-2 и МФК-3. Композиция МФК-2 содержит повышенное количество полиола и рекомендуется для низких пластовых температур, МФК-3 – повышенное количество карбамида и рекомендуется для высоких температур, МФК-1 – наиболее универсальная [13, 61, 62].

Повышение pH вызывает также гидролиз соли алюминия с образованием золя гидроксида алюминия, как и в композиции “загущенная НИНКА-З”, при этом вязкость МФК увеличится на 1–2 порядка, но композиция остается подвижной. Величина вязкости композиции регулируется концентрацией соли алюминия. Увеличение вязкости МФК приводит к увеличению охвата пласта тепловым воздействием, подключению низкопроницаемых пропластков, снижению вязкости нефти и ее доотмыву.

Исследование реологических свойств МФК до и после термостатирования при 90 и 150 °С, проведенное при 20 °С и различных скоростях сдвига от 1 до 1200 с^{-1} методом ротационной вискозиметрии с помощью ротационного вискозиметра Реометра HAAKE Viscotester iQ (Thermo

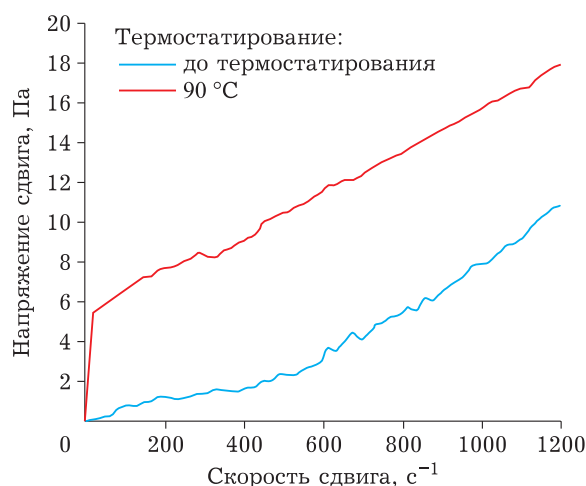


Рис. 12. Кривые течения многофункциональной композиции (МФК-1) до и после термостатирования при температуре 90 °С.

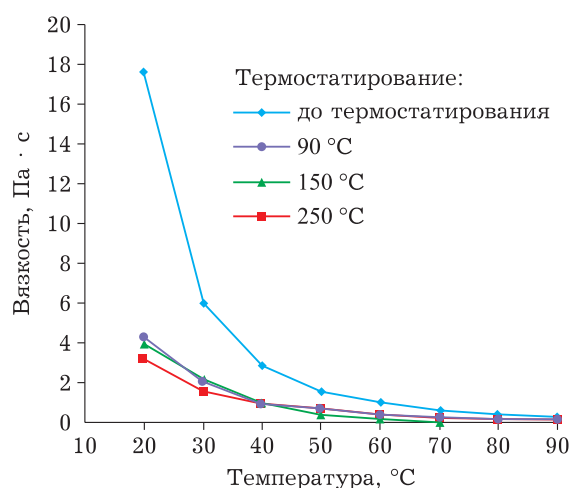


Рис. 13. Температурная зависимость вязкости нефти Усинского месторождения, измеренной вибрационным методом, до и после термостатирования при 90–250 °С с водой и многофункциональной композицией МФК-1 в соотношении 2 : 1 [61].

Fisher Scientific, США), показало (рис. 12), что до термостатирования композиции являются ньютоновскими жидкостями, а после образования золя при 90–150 °С становятся вязко-пластическими жидкостями при увеличении вязкости с 3–50 до 130–350 мПа · с [61, 62].

Экспериментально установлено, что после термостатирования нефти с композицией при 90–250 °С температура застывания нефти снижается на 11–16 °С и в 2–5 раз уменьшается вязкость нефти (рис. 13).

Серия экспериментов по изучению фильтрационных характеристик моделей неоднородного пласта и оценке нефтевытесняющей способности МФК для условий пермокарбоновой залежи Усинского месторождения при 20–210 °С показала, что наблюдается выравнивание фильтрационных потоков и прирост коэффициента нефтевытеснения (от 5.4 до 43.4 %), который зависит от соотношения проницаемостей моделей и величины оторочки композиции.

Фильтрационные исследования на керновом материале Усинского месторождения, проведенные в Центре исследования керна и пластовых флюидов ООО «ЛУКОЙЛ-Инжиниринг» с целью определения коэффициента вытеснения (K_v) нефти при комбинированной закачке горячей воды и композиции МФК-1 на составных керновых моделях пласта из стандартных керновых образцов показали (для условий $P = 12$ МПа, $T = 35$ и 200 °С), что закачка МФК-1 совместно с горячей водой способствует дополнительному вытеснению нефти: при температуре 35 °С (моделирующей условия в отдаленной зоне нагнета-

тельной скважины) прирост K_v составил 6.37 %; при температуре 200 °С (моделирующей условия в призабойной зоне нагнетательной скважины) – 5.75 %.

Фильтрационные исследования на составных моделях пласта из полноразмерных керновых образцов при ступенчатом увеличении температуры от 35 до 200 °С показали, что суммарный прирост K_v за счет закачки МФК-1 составил 8.98 %, что свидетельствует о способности дополнительно вытеснять нефть. Приросты K_v нефти и динамика перепадов давления (при 35 и 90 °С) указывают на перераспределение фильтрационных потоков и увеличение охвата пласта процессом теплового воздействия. Наличие эмульсии на выходе из модели свидетельствует об отмывающей способности композиции (снижение поверхностного натяжения), что позволило снизить величину остаточной нефтенасыщенности в керновой модели.

В результате фильтрационных исследований на керновом материале подтверждена эффективность (увеличение степени выработки пласта) и возможность применения МФК в условиях пермокарбоновой залежи Усинского месторождения.

Физические основы процессов, происходящих в пласте при воздействии МФК:

- снижается межфазное натяжение, нефть становится подвижной;
- снижается вязкость нефти за счет растворения CO_2 , выделенного в результате взаимодействия с коллектором и гидролиза карбамида;
- при низкой температуре увеличивается проницаемость низкопроницаемых зон пласта

за счет взаимодействия с карбонатной породой с выделением CO_2 ;

- при высокой температуре образуется щелочная боратно-аммиачная буферная система, оптимальная для целей нефтевытеснения, что увеличивает коэффициент вытеснения;

- увеличивается вязкость МФК, образуется золь за счет гидролиза соли алюминия;

- при загущении агента закачки происходит выравнивание фронта вытеснения по площади и разрезу, что увеличивает коэффициент охвата и способствует повышению коэффициента извлечения нефти;

- происходит частичная блокировка высокопроницаемых, обводнившихся каналов, снижение скорости прорыва воды (увеличение охвата пласта).

На пермокарбонатной залежи Усинского месторождения в 2020–2021 гг. проведен масштабный промышленный эксперимент по комплексному физико-химическому воздействию на трещиноватый пласт с высоковязкой нефтью с помощью закачки горячей воды (210 °С) и нефтевытесняющей многофункциональной химической композиции МФК-1 (МФК МИКА) на участке ОНР-3 с 11 нагнетательными и 115 добывающими скважинами. Работы проведены по заказу ООО «ЛУКОЙЛ-Коми», закачка выполнялась ООО «ОСК» при содействии ИХН СО РАН и филиалом ООО «ЛУКОЙЛ-Инжиниринг» (ПермНИПИнефть,

Пермь). Первые 8 месяцев работ на участке закачивалась только горячая вода, средний темп закачки 2100 т/сут суммарно по всем скважинам. Затем в ноябре–декабре 2020 г. была проведена закачка композиции МФК МИКА в 7 нагнетательных скважин, суммарный объем закачки 690 м³. Дополнительно добытая нефть по участку за год составила 41,5 тыс. т или 5,8–8,4 % от общей добычи. Дополнительная добыча нефти за счет композиции оценивается как 7,5 тыс. т (7–10 т дополнительной нефти на 1 т композиции). Таким образом, в целом по участку закачка композиции дала ~17 % прироста дополнительно добытой нефти. На рис. 14 представлена динамика работы 115 добывающих скважин опытного участка с выделением характерных периодов [63, 64].

Специалистами ООО «ЛУКОЙЛ-Инжиниринг» проведен сравнительный анализ технологической и экономической эффективности закачки горячей воды (с композицией и без нее) и пароциклических обработок (ПЦО). Результаты приведены в табл. 3, где эффект от горячей воды принят за единицу как базовый, и с ним сравниваются эффекты от горячей воды в совокупности с МФК МИКА и от масштабного применения ПЦО.

Закачка горячей воды без композиции признана недостаточно эффективной, в том числе из-за прорывов воды в добывающие скважины, что наблюдалось на участках вокруг контрольных нагнетательных скважин, где закачка ком-

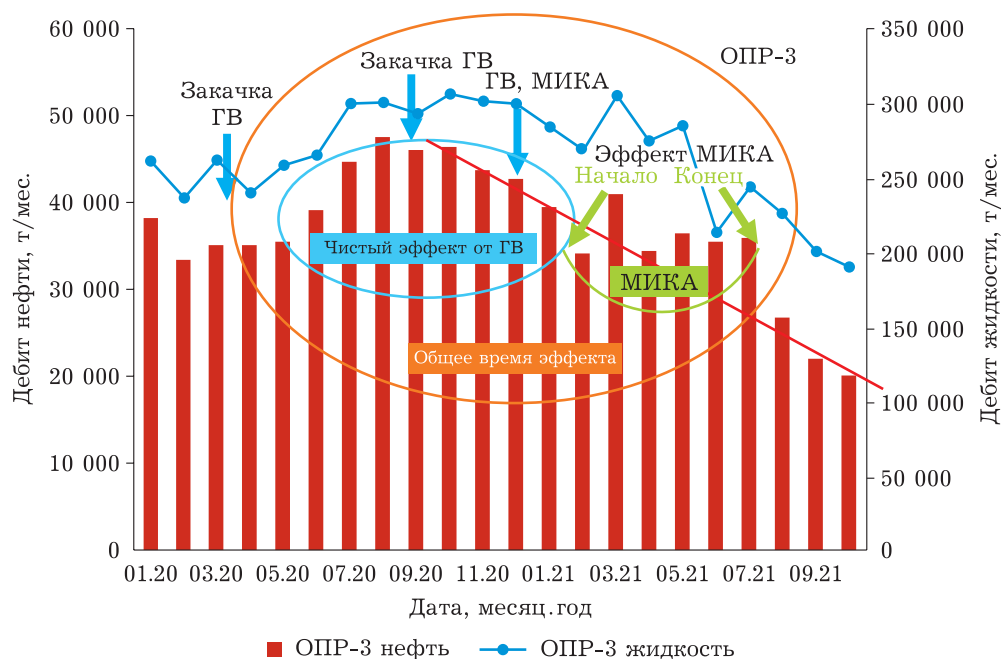


Рис. 14. Динамика работы участка ОНР-3 при закачке горячей воды (ГВ) и многофункциональной композиции МФК МИКА [64].

ТАБЛИЦА 3

Сравнение технологической и экономической эффективности от применения горячей воды (ГВ), многофункциональной композиции (МФК МИКА) и пароциклической обработки (ПЦО) на пермокарбоневой залежи Усинского месторождения [64]

Метод\Композиция	Технологический эффект, дополнительная добыча нефти	Экономический эффект, дополнительный доход
ГВ\–	1.00	1.00
ГВ\МФК МИКА	1.09	1.14
ПЦО\–	1.02	1.28

Примечание. Прочерк – композицию не использовали.

позиции не проводилась. Максимальная добыча нефти достигается при комбинированной закачке горячей воды и МФК МИКА, однако это также и более затратный метод из-за необходимости применения стационарных нагревательных установок, закачки большого объема воды и реагентов. По экономической эффективности ПЦО выигрывает, поскольку позволяет адресно воздействовать на добывающие скважины небольшим количеством пара, а также выбирать объекты воздействия, что особенно важно при сильном обводнении всего фонда скважин. Отдельно следует отметить возможность использования химических композиций и при ПЦО, что позволяет продлить эффективный период эксплуатации таких скважин [30].

Таким образом, на принципах “зеленой химии” создана новая МФК на основе ПАВ и многокомпонентного ГЭР, состоящего из аддукта неорганической кислоты, полиола, карбамида, солей аммония и алюминия, с регулируемой вязкостью и высокой нефтевытесняющей способностью в области температур 20–210 °С. Композиция является и нефтевытесняющей, и потокоотклоняющей, обеспечивает увеличение коэффициента извлечения нефти за счет прироста коэффициентов вытеснения и охвата пласта заводнением или паротепловым воздействием. Успешно проведены широкомасштабные опытно-промышленные работы на участке с 11 нагнетательными и 115 добывающими скважинами с целью увеличения коэффициента извлечения нефти в комбинации МФК с закачкой горячей воды для условий пермокарбоневой залежи Усинского месторождения. В состав композиции входят доступные (на рынке России) и экологически безопасные продукты промышленного производства.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для увеличения нефтеотдачи месторождений с трудноизвлекаемыми запасами нефти, в том числе с низкопроницаемыми коллекторами, залежами высоковязких нефтей, залежами в Арктической зоне (с учетом ее экстремальных природно-климатических условий и высокой чувствительности экологических систем к внешним воздействиям), на принципах “зеленой химии” в ИХН СО РАН созданы физико-химические и комплексные технологии с применением “интеллектуальных” композиций на основе ПАВ и ГЭР. Композиции являются буферными саморегулирующимися системами с максимумом буферной емкости в нужном интервале pH для обеспечения отрицательной обратной связи в нефтевытесняющих композициях, химически эволюционирующих непосредственно в пласте с приобретением и длительным сохранением коллоидно-химических свойств, оптимальных для целей нефтевытеснения. К факторам, вызывающим химическую эволюцию, относятся термобарические пластовые условия, взаимодействие с породой коллектора и пластовыми флюидами.

На базе указанных принципов созданы технологии с применением нефтевытесняющих композиций:

- ИХН на основе ПАВ и аммиачной буферной системы,
- композиций НИНКА® и “загущенная НИНКА-З”, генерирующих в пласте CO₂ и щелочную буферную систему для увеличения нефтеотдачи залежей высоковязких нефтей,
- ГБК, ПБК, ГБК-Ф, ПБК-Ф – кислотных нефтевытесняющих композиций пролонгированного действия на основе ПАВ, координирующих растворителей и комплексных соединений,
- МФК МИКА на основе ПАВ и ГЭР – комплексных буферных систем, с регулируемой вязкостью и высокой нефтевытесняющей способностью.

Разработанные композиции характеризуются:

- низким межфазным натяжением на границе с пластовой нефтью;
- высокой нефтевытесняющей способностью, в том числе за счет гидрофилизации карбонатных пород;
- высокой совместимостью с горячей водой, а также пластовой водой и пластовой нефтью;
- регулируемой вязкостью для достижения оптимального соотношения вязкостей пластовой нефти и вытесняющего ее рабочего агента,

чтобы увеличить коэффициент охвата пластов воздействием;

– регулируемой щелочностью для достижения оптимального уровня pH, обеспечивающего максимальное действие и минимальную адсорбцию ПАВ;

– использованием в составе композиций доступных на рынке Российской Федерации и экологически безопасных продуктов промышленного производства.

Технологии с применением созданных на принципах “зеленой химии” композиций на основе ПАВ и ГЭР – ИХН, НИНКА® и “загущенная НИНКА-З”, ГБК и МФК МИКА – успешно прошли опытно-промышленные испытания и используются в промышленном масштабе для увеличения нефтеотдачи месторождений с ТРИЗ, в том числе залежей высоковязких нефтей при естественном режиме разработки и при паротепловом воздействии. Технологии реализуются с применением стандартного нефтепромыслового оборудования, для приготовления композиций используются экологически безопасные продукты промышленного производства. Промышленное применение созданных технологий имеет важное значение для освоения месторождений с ТРИЗ, в том числе для Арктики, так как позволяет продлить рентабельную эксплуатацию существующих нефтяных месторождений и вовлечь в разработку новые месторождения с трудноизвлекаемыми запасами углеводородного сырья, включая залежи высоковязких нефтей.

СПИСОК ИСТОЧНИК

1. Зуев А. Мировые запасы и ресурсы // ТЭК России: электрон. журн. 2022. № 3. URL: https://www.cdu.ru/tek_russia/issue/2022/3/1002/ (дата обращения: 29.04.2024).
2. Рейтинг стран по запасам нефти: на каком месте Россия. Страны с крупнейшими запасами нефти в 2023 году // Нефть и капитал: сайт. URL: <https://oilcapital.ru/news/2023-11-24/rejting-stran-po-zapasam-nefti-na-kakom-meste-rossiya-3088899> (дата обращения: 29.04.2024).
3. Трудноизвлекаемые запасы (нормативно-правовые акты, формы, статьи, консультации экспертов и многое другое) [Электронный ресурс]. Доступ из справ. правовой системы “КонсультантПлюс”. URL: https://www.consultant.ru/law/podborki/trudnoizvlekaemye_zapasy/ (дата обращения: 29.04.2024).
4. Сколько стоят трудноизвлекаемые запасы нефти в России? // Нефть и капитал: сайт. URL: <https://oilcapital.ru/news/2024-02-20/skolko-stoyat-trudnoizvlekaemye-zapasy-nefti-v-rossii-5004012> (дата обращения: 29.04.2024).
5. Гончар Г. Разработка трудной нефти: почему это важно для России // Ведомости: сетевое изд. 2023, 10 сент. URL: <https://www.vedomosti.ru/industry/infrastructure-development/articles/2023/09/11/994397-razrabotka-trudnoi-nefti-pochemu-eto-vazhno-dlya-rossii> (дата обращения: 29.04.2024).
6. Новак предупредил о росте доли трудноизвлекаемой нефти в России до 70 % // РБК: сетевое изд. 2023, 21 нояб. URL: <https://www.rbc.ru/rbcfreenews/655c88359a794711b99d4b1c> (дата обращения: 29.04.2024).
7. Zolotukhin A. V., Gudmestad O. T., Yarlshbyu E. T. Resources of Oil and Gas, Development of Offshore Deposits. Great Britain, Southampton: WIT press, 2011. 279 p.
8. Тарасюк В. М. Высоковязкие нефти и природные битумы: проблемы и повышение эффективности разведки и разработки месторождений // Берегиня. 777. Сова: Общество. Политика. Экономика. 2014. № 2 (21). С. 121–125.
9. Алтунина Л. К., Кувшинов В. А., Стасьева Л. А., Кувшинов И. В. Тенденции и перспективы развития физико-химических методов увеличения нефтеотдачи месторождений тяжелой нефти // Химия в интересах устойчивого развития. 2018. Т. 26, № 3. С. 261–277.
10. Romero-Zeron L. Chemical Enhanced Oil Recovery (cEOR) – A Practical Overview. London: InTechOpen Limited, 2016. 202 p.
11. Dong X., Liu H., Chen Z., Wu K., Lu N., Zhang Q. Enhanced oil recovery techniques for heavy oil and oilsands reservoirs after steam injection // Appl. Energy. 2019. Vol. 239. P. 1190–1211.
12. О Стратегии развития Арктической зоны Российской Федерации и обеспечения национальной безопасности на период до 2035 года (с изменениями и дополнениями) [Электронный ресурс]: Указ Президента РФ от 26 окт. 2020 г. № 645. Доступ из информ.-правового портала “ГАРАНТ.РУ”. URL: <https://base.garant.ru/74810556/> (дата обращения: 29.04.2024).
13. Алтунина Л. К., Кувшинов В. А., Кувшинов И. А., Стасьева Л. А. Композиции на основе поверхностно-активных веществ для увеличения нефтеотдачи месторождений высоковязких нефтей в Арктической зоне // Петролеумика. 2022. Т. 2, № 1. С. 49–63.
14. Altunina L. K., Kuvshinov V. A., Kuvshinov I. V., Chertentkov M. V., Ursegov S. O. Pilot tests of new EOR technologies for heavy oil reservoirs // SPE Russian Petroleum Technology Conference, Moscow, 26–28 Oct. 2015. Art. 176703-MS.
15. Алтунина Л. К., Кувшинов В. А. Физико-химические методы увеличения нефтеотдачи пластов нефтяных месторождений // Успехи химии. 2007. Т. 76, № 10. С. 1034–1052.
16. Altunina L. K., Kuvshinov V. A. Improved oil recovery of high-viscosity oil pools with physicochemical methods at thermal-steam treatments // Oil Gas Sci. Technol. 2008. Vol. 63, No. 1. P. 37–48.
17. Smith E. L., Abbott A. P., Ryder K. S. Deep eutectic solvents (DESs) and their applications // Chem. Rev. 2014. Vol. 114, No. 21. P. 11060–11082.
18. Marcus Y. Deep Eutectic Solvents. Cham: Springer, 2019. 200 p.
19. Qin H., Hu X., Wang J., Cheng H., Chen L., Qi Z. Overview of acidic deep eutectic solvents on synthesis, properties and applications // Green Energy Environ. 2020. Vol. 5, No. 1. P. 8–21.
20. Морозова О. В., Васильева И. С., Шумакович Г. П., Зайцева Е. А., Ярополов А. И. Глубокие эвтектические растворители в биотехнологии // Успехи биол. химии. 2023. Т. 63. С. 301–348.
21. Al-Rujaibi O., Al-Wahaibi Y., Pourafshary P., Al-Hajri R. Simulation study of wettability alteration by deep eutectic solvent injection as an EOR agent for heavy oil reservoirs // J. Pet. Sci. Eng. 2016. Vol. 144. P. 66–75.
22. El-hoshoudy A. N., Soliman F. S., Mansour E. M., Zaki T. A., Desouky S. M. Experimental and theoretical investigation of quaternary ammonium-based deep eutectic solvent for

- secondary water flooding // *J. Mol. Liq.* 2019. Vol. 294. Art. 111621.
23. Altunina L. K., Kuvshinov V. A., Stasyeva L. A., Kuvshinov I. V., Kozlov V. V., Sholidodov M. R. Advanced compositions for increasing oil recovery on the principles of "green chemistry" // *AIP Conf. Proc.* 2022. Vol. 2509, No. 1. Art. 020015.
24. Sholidodov M. R., Kozlov V. V., Altunina L. K., Kuvshinov V. A., Stas'eva L. A. Laboratory testing of acidic EOR oil-displacing compositions based on surfactants, inorganic acid adduct and polyols // *Журн. Сибирского федер. ун-та. Сер.: Химия.* 2022. Т. 15, № 2. С. 186–196.
25. Алтунина Л. К., Кувшинов В. А. Увеличение нефтеотдачи пластов композициями ПАВ. Новосибирск: Наука, 1995. 197 с.
26. Алтунина Л., Кувшинов В. Увеличение нефтеотдачи залежей высоковязких нефтей физико-химическими методами // *Технологии ТЭК.* 2007. № 1. С. 46–53.
27. Алтунина Л., Кувшинов В. Термотропные неорганические гели для увеличения нефтеотдачи // *Oil & Gas Journal Russia.* 2008. № 5. С. 60–68.
28. Алтунина Л. К., Кувшинов В. А., Стасьева Л. А. Термообратимые полимерные гели для увеличения нефтеотдачи // *Химия в интересах устойчивого развития.* 2011. Т. 19, № 2. С. 127–136.
29. Алтунина Л., Кувшинов В., Кувшинов И. Увеличение эффективности паротеплового воздействия композициями ПАВ // *Oil & Gas Journal Russia.* 2010. № 6. С. 34–40.
30. Altunina L., Kuvshinov V., Kuvshinov I., Stasyeva L. Enhanced oil recovery from high-viscosity oil deposits by chemically evolving systems // *IOR 2019 – 20th European Symposium on Improved Oil Recovery*, Pau, 8–11 April, 2019. Vol. 2019. Art. 00175.
31. Кувшинов И. В., Алтунина Л. К., Кувшинов В. А. Комбинированная обработка скважин химическими композициями различного назначения в сочетании с термическим воздействием // *Журн. Сибирского федер. ун-та. Сер.: Химия.* 2019. Т. 12, № 4. С. 473–482.
32. Altunina L. K., Kuvshinov V. A., Stasyeva L. A., Kuvshinov I. V. Enhanced oil recovery for deposits of high viscosity oils using multifunctional systems based on surfactants // *J. Phys. Conf. Ser.* 2020. Vol. 1611. Art. 012033.
33. Altunina L., Kuvshinov V., Kuvshinov I. Promising physical-chemical IOR technologies for Arctic oilfields // *SPE Arctic and Extreme Env. Conf. Exhibition, AEE, Moscow*, 15–17 October 2013. P. 1057–1082.
34. Алтунина Л. К., Кувшинов В. А., Стасьева Л. А., Кувшинов И. В., Козлов В. В. Нефтьвытесняющая композиция ПАВ с регулируемой вязкостью для увеличения нефтеотдачи залежей высоковязких нефтей // *Георесурсы.* 2016. Т. 18, № 4-1. С. 281–288.
35. Алтунина Л. К., Кувшинов В. А., Стасьева Л. А., Кувшинов И. В. Увеличение нефтеотдачи залежей высоковязких нефтей кислотными композициями на основе поверхностно-активных веществ, координирующих растворителей и комплексных соединений // *Георесурсы.* 2019. Т. 21, № 4. С. 103–113.
36. Алтунина Л. К., Стасьева Л. А., Кувшинов В. А., Шolidodov M. P., Козлов В. В., Кувшинов И. В. Кислотная нефтьвытесняющая композиция пролонгированного действия на основе глубоких эвтектических растворителей // *Химия в интересах устойчивого развития.* 2023. Т. 31, № 2. С. 140–152.
37. Sholidodov M. R., Altunina L. K., Kozlov V. V., Kuvshinov V. A., Stas'eva L. A., Saidentsal A. R. Acidic oil-displacing system based on deep eutectic solvents and surfactants: development, physical and chemical studies, evaluation of its effect on the composition and properties of oil // *Журн. Сибирского федер. ун-та. Сер.: Химия.* 2023. Т. 16, № 3. С. 337–349.
38. Алтунина Л. К., Кувшинов В. А., Стасьева Л. А., Кувшинов И. В. Применение принципов "зеленой химии" для создания твердых товарных форм нефтьвытесняющих композиций // *Химия в интересах устойчивого развития.* 2024. Т. 32, № 2. С. 122–130.
39. Mukherjee S., Skrettingland K., Stavland A., Altunina L., Reimann S., Dillen M., Robøle B. Validation and benchmarking of an inorganic aluminium-carbamide gel system for in-depth and near wellbore conformance control // *SPE Improved Oil Recovery Conference*, Tulsa, Oklahoma, USA, 31 August – 4 September 2020. Art. SPE-200416-MS.
40. Алтунина Л. К., Кувшинов В. А. Физико-химические методы увеличения нефтеотдачи пластов // *Вестн. Санкт-Петербургского ун-та. Физика и химия.* 2013. № 2. С. 46–76.
41. Алтунина Л. К., Кувшинов В. А., Кувшинов И. В., Стасьева Л. А., Урсегов С. О. Технология повышения нефтеотдачи с применением кислотной композиции ГБК // *Нефть. Газ. Новации.* 2014. № 10 (189). С. 21–29.
42. Адамс Дж. Р., Андерсон М. С., Халберт У. К. Жидкие азотные удобрения и их использование. М.: Колос, 1965. 112 с.
43. Киргинцев А. Н., Трушникова Л. Н., Лаврентьева В. Г. Растворимость неорганических веществ в воде: справочник. Л.: Химия, 1972. 245 с.
44. Клевке В. А., Левин И. А., Петряева Д. А., Тощее А. Ф. Жидкие азотные удобрения. М.: Химия, 1973. 142 с.
45. Бурже Ж., Сурио П., Комбарну М. Термические методы повышения нефтеотдачи пластов. М.: Недра, 1988. 422 с.
46. Сургучев М. Л. Вторичные и третичные методы увеличения нефтеотдачи пластов. М.: Недра, 1985. 308 с.
47. Байбаков Н. К., Гарушев А. Р., Антониади Д. Г., Ишханов В. Г. Термические методы добычи нефти в России и за рубежом. М.: ВНИИОЭНГ, 1995. 181 с.
48. Антониади Д. Г. Увеличение нефтеотдачи пластов газовыми и парогазовыми методами. М.: Недра, 1998. 303 с.
49. Metwally M. Effect of gaseous additives on steam processes for Lindbergh Field, Alberta // *J. Can. Pet. Technol.* 1990. Vol. 29, No. 6. P. 26–30.
50. Алтунина Л. К., Кувшинов В. А., Кувшинов И. В., Стасьева Л. А., Чертенков М. В., Андреев Д. В., Карманов А. Ю. Увеличение нефтеотдачи пермо-карбоновой залежи высоковязкой нефти Усинского месторождения физико-химическими и комплексными технологиями (обзор) // *Журн. Сибирского федер. ун-та. Сер.: Химия.* 2018. Т. 11, № 4. С. 462–476.
51. Кувшинов В. А., Алтунина Л. К., Стасьева Л. А., Кувшинов И. В. Исследование кислотности донорно-акцепторных комплексов борной кислоты с полиолами для нефтьвытесняющих композиций // *Журн. Сибирского федер. ун-та. Сер.: Химия.* 2019. Т. 12, № 3. С. 364–373.
52. Шварц Е. М. Взаимодействие борной кислоты со спиртами и оксикислотами. Рига: Зинатне, 1990. 410 с.
53. Шварц Е. М., Игнаш Р. Т., Белоусова Р. Г. Взаимодействие полиолов с борной кислотой и моноборатом натрия // *Журн. общ. химии.* 2005. Т. 75, № 11. С. 1768–1774.
54. Рахманкулов Д. Л., Кимсанов Б. Х., Чанышев Р. Р. Физические и химические свойства глицерина. М.: Химия, 2003. 199 с.
55. Крешков А. П. Основы аналитической химии. Кн. 3. Физические и физико-химические (инструментальные) методы анализа. 2-е изд., перераб. М.: Химия, 1977. 488 с.
56. Шарло Г. Методы аналитической химии: количественный анализ неорганических соединений. М.; Л.: Химия, 1965. 975 с.

57. Плави́ковая кислота // Википедия: [сайт]. URL: https://ru.wikipedia.org/wiki/Плави́ковая_кислота (дата обращения: 29.04.2024).
58. Тетрафтороборная кислота // Википедия: [сайт]. URL: https://ru.wikipedia.org/wiki/Тетрафтороборная_кислота (дата обращения: 29.04.2024).
59. Алтунина Л. К., Кувшинов В. А., Кувшинов И. В., Стасьева Л. А., Козлов В. В., Шолитов М. Р. Новые композиции и технологии для увеличения нефтеотдачи месторождений с трудноизвлекаемыми запасами нефти // Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа: материалы X Междунар. конф., Томск, 2–6 октября 2023 г. Екатеринбург, 2023. С. 5–6.
60. Алтунина Л. К., Кувшинов В. А., Кувшинов И. В., Стасьева Л. А., Козлов В. В., Шолитов М. Р. Перспективные композиции на основе глубоких эвтектических растворителей для увеличения нефтеотдачи месторождений с ТРИЗ // Деловой журн. Neftegaz.RU. 2024. № 2 (146). С. 42–52.
61. Altunina L. K., Kuvshinov V. A., Kuvshinov I. V., Stasyeva L. A. Multifunctional composition based on surfactants and a complex of buffer systems to enhance oil recovery of high-viscosity oil deposits // Журн. Сибирского федер. ун-та. Сер.: Химия. 2021. Т. 14, № 1. С. 30–37.
62. Altunina L. K., Kuvshinov V. A., Kuvshinov I. V., Stasyeva L. A., Kozlov V. V. Multifunctional chemical oil-displacing composition: from laboratory to field // AIP Conf. Proc. 2022. Vol. 2509, No. 1. Art. 020014.
63. Kuvshinov I. V., Kuvshinov V. A., Altunina L. K. Analysis of oil-displacing composition components as tracers in a fractured reservoir // AIP Conf. Proc. 2022. Vol. 2509, No. 1. Art. 020122.
64. Кувшинов И. В., Алтунина Л. К., Кувшинов В. А. Многофункциональная нефтewытесняющая композиция при площадной закачке горячей воды // Химия нефти и газа: материалы XII Междунар. конф., Томск, 26–30 сент. 2022 г. Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2022. С. 112–113.

Поступила в редакцию 15.05.2024

Одобрена после рецензирования 17.06.2024

Принята к публикации 12.07.2024