

УДК 622.276.4

DOI: 10.15372/KhUR2024538

EDN: MENMUE

Применение принципов “зеленой химии” для создания твердых товарных форм нефтевытесняющих композиций

Л. К. АЛТУНИНА, В. А. КУВШИНОВ, Л. А. СТАСЬЕВА, И. В. КУВШИНОВ

*Институт химии нефти СО РАН,
Томск, Россия**E-mail: alk@ipc.tsc.ru*

(Поступила 15.12.2023; принята к печати 22.12.2023)

Аннотация

В рамках принципов “зеленой химии” использована концепция глубоких эвтектических растворителей (ГЭР) для создания твердых товарных форм нефтевытесняющих композиций. Показано, что эвтектический состав на фазовой диаграмме бинарной системы “соль аммония – карбамид” соответствует ГЭР в качестве основы твердых товарных форм нефтевытесняющей композиции с наилучшими физико-химическими и технологическими характеристиками. На основе тройной системы ГЭР “соль аммония – карбамид – вода” определены оптимальные концентрации твердых товарных форм в рабочем растворе композиции. Представлены результаты лабораторных исследований и промышленных испытаний рабочего раствора твердых товарных форм нефтевытесняющей композиции.

Ключевые слова: увеличение нефтеотдачи, глубокие эвтектические растворители, фазовые диаграммы, эвтектика, ПАВ, нефтевытесняющая композиция, твердая товарная форма, промышленные испытания

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в связи с возрастающими потребностями мировой экономики в углеводородах и ограниченностью традиционных запасов, все больше внимания уделяется трудноизвлекаемым запасам, которые в мире, по оценкам экспертов, превышают 1 трлн т. К ним относятся запасы нефти в низкопроницаемых коллекторах, высоковязкие нефти, остаточные запасы выработанных месторождений, а также месторождений в сложных для добычи условиях, в частности в Арктике. В ближайшие десятилетия Арктическая зона России будет стратегическим резервом развития минерально-сырьевой базы и добычи углеводородов [1–3]. Доля трудноизвлекаемых запасов нефти в России постоянно растет и в настоящее время превышает 65 %, включая высоковязкие нефти (13 %) и низкопроницаемые коллекторы (36 %). Освое-

ние трудноизвлекаемых запасов, в том числе в Арктической зоне, требует нестандартных подходов, создания и широкомасштабного промышленного применения новых научно обоснованных технологий добычи нефти, разработки новых химических реагентов для осуществления технологий, адаптированных к северным условиям [4–6].

В настоящее время методы “зеленой химии”, базирующиеся на использовании наноструктурированных полифункциональных материалов, в том числе глубоких эвтектических растворителей (ГЭР) – нового класса низкотемпературных систем, впервые описанных в 2001–2003 гг., – позволяют решать обширный круг практических задач [7–10]. Глубокие эвтектические растворители образуются из двух или трех компонентов за счет комплексообразования и делокализации заряда посредством водородных связей и имеют более низкую температуру плавления (эвтекти-

ку) 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. С помощью методов “зеленой химии” с применением ГЭР можно получать новые материалы и реагенты для увеличения нефтеотдачи трудноизвлекаемых запасов в мягких, экологически безопасных условиях. Использование ГЭР представляется перспективным для создания нефтевытесняющих и гелеобразующих композиций, их твердых и жидких товарных форм для увеличения нефтеотдачи месторождений, в том числе в северных регионах и Арктической зоне [11–13].

В Институте химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН) за последние годы созданы нефтевытесняющие композиции нового типа на основе поверхностно-активных веществ (ПАВ) и ГЭР – наноструктурированные кислотные и щелочные композиции, имеющие регулируемую вязкость и высокую нефтевытесняющую способность. Кроме того, созданные реагенты способны длительное время сохранять в пласте комплекс коллоидно-химических свойств, оптимальных для целей нефтевытеснения [3, 13–16]. Использование твердых товарных форм (ТТФ) и жидких товарных форм (ЖТФ) композиций с температурой застывания (–20)–(–60) °С обеспечит хорошую логистику и технологичность нефтевытесняющих композиций на месторождениях в северных регионах и Арктической зоне.

В настоящей работе представлены результаты лабораторных исследований по созданию на принципах “зеленой химии” нефтевытесняющей композиции на основе ПАВ, бинарной или тройной системы ГЭР (“соль аммония – карбамид” или “соль аммония – карбамид – вода”), генерирующей в пласте CO_2 и щелочную буферную систему за счет энергии пласта или закачиваемого теплоносителя, а также ТТФ композиции. Приведены результаты опытно-промышленных испытаний на месторождении Ляохэ (Китай) и промышленного использования технологии с применением ТТФ композиции на пермокарбонатной залежи высоковязкой нефти Усинского месторождения (Россия).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

С целью определения оптимального состава нефтевытесняющей композиции на основе ГЭР и ПАВ, а также ее ТТФ, изучены фазовые рав-

новесия и физико-химические свойства многокомпонентных систем “донор – акцептор”, являющихся основой для термотропных наноструктурированных нефтевытесняющих композиций. Проведены также лабораторные исследования физико-химических свойств, фильтрационных характеристик и нефтевытесняющей способности композиций на основе ГЭР и ПАВ в условиях, моделирующих геолого-физические условия месторождений северных регионов, в том числе Арктической зоны России.

Температуры плавления ГЭР на основе бинарных систем определяли капиллярным методом с помощью прибора для измерения температуры плавления Stuart SMP 30 (Великобритания). Температуры кристаллизации ГЭР на основе бинарных и тройных систем исследовали в циркуляционном термостате Thermo HAAKE DC 30 (Германия).

Исследование реологических свойств композиций и пластовых флюидов проводили методами вибрационной вискозиметрии с использованием вискозиметра “Реокинетика” (Россия) с камертонным датчиком [17], ротационной вискозиметрии с использованием вискозиметров HAAKE Viscotester iQ (Германия, измерительная система коаксиальных цилиндров CC25 DIN/Ti) и Rheotest-2.1.M (Германия, измерительная система коаксиальных цилиндров S/S1) при различных скоростях сдвига (изменения скорости сдвига $10\text{--}1200\text{ с}^{-1}$ и $3\text{--}1312\text{ с}^{-1}$).

Плотность растворов композиций и пластовых флюидов определяли пикнометрическим методом и плотномером EASYS40 (Швейцария). Значения pH композиций получали потенциометрическим методом с помощью стеклянного электрода с использованием микропроцессорного лабораторного pH-метра производства HANNA Instruments (Румыния). Содержание связанной воды в нефтяной фазе определяли методом протонного магнитного резонанса с применением ЯМР-Фурье-спектрометра Bruker AVANCE AV 300 (Германия).

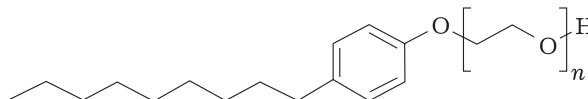
Лабораторные исследования фильтрационных характеристик и нефтевытесняющей способности композиций для увеличения нефтеотдачи проводили на установке (ООО “КАТАКОН”, Россия), состоящей из двух параллельных колонок объемом 125 см^3 . При исследовании фильтрационных характеристик и нефтевытесняющей способности композиций использовали образцы проб с Усинского месторождения – насыпные модели пласта, приготовленные из дезинтегрированного кернового материала, модель пласто-

вой воды с минерализацией 62.1–74.7 г/л и дегазированную нефть (термостабилизированная нефть с добавлением 30 % керосина). Проницаемость моделей находилась в пределах 0.072–1.918 мкм² (проницаемость параллельных колонок различалась в 1.7–5.1 раза), противодействие – 2 МПа.

Эффективность применения нефтевытесняющей композиции изучали в условиях доотмыва остаточной нефти после ее вытеснения водой или паром из двух параллельных колонок с различной проницаемостью, а также в условиях, моделирующих пароциклическую обработку добывающих скважин. Исследование проводили следующим образом. Сначала осуществляли вытеснение нефти водой до полной обводненности продукции из обеих колонок при заданной температуре. Каждые 5–15 мин замеряли температуру, давление на входе и выходе из колонок, объемы вытесненной нефти и воды из каждой колонки. По полученным данным рассчитывали градиент давления ($\text{grad } P$, атм/м), скорость фильтрации (V , м/сут), подвижность жидкостей (k/μ , мкм²/(мПа·с)) и коэффициент вытеснения нефти водой (K_v , %). После вытеснения нефти водой одновременно в обе колонки закачивали оторочку нефтевытесняющей композиции, продвигали на заданное расстояние водой и термостатировали определенное время. Затем продолжали нагнетание воды. Измерение указанных выше параметров (температуры, давления на входе и выходе, объемов вытесненной нефти и воды из каждой колонки) производили постоянно, каждые 5–15 минут. Кроме того, определяли pH жидкости на выходе из колонок и концентрацию карбамида, входящего в состав композиции. По полученным данным рассчитывали градиент давления, скорость фильтрации, подвижность жидкостей, абсолютный коэффициент вытеснения нефти (композицией и водой) и прирост коэффициента вытеснения нефти.

Для увеличения отмывающей способности нефтевытесняющих композиций и облегчения их доступа к породе-коллектору в состав композиций вводили ПАВ. Принципы подбора ПАВ для различных нефтевытесняющих композиций описаны ранее в ряде работ [3, 6, 18, 19]. В качестве совместимых с минерализованными пластовыми водами неионогенных ПАВ (НПАВ) использовали оксиэтилированные алкилфенолы с различной степенью оксиэтилирования общей формулы $R\text{ArO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$, где Ar – бензольное кольцо, R – длинный углеводородный радикал (обычно $\text{C}_9\text{--C}_{18}$), n – среднее число оксиэ-

тильных групп в молекуле НПАВ (степень оксиэтилирования), со структурной формулой:



В частности, НПАВ российского производства – неонолы АФ 9-12 – представляют собой оксиэтилированные изононилфенолы на основе тримеров пропилена со степенью оксиэтилирования 12.

Для того чтобы композиции НПАВ могли использоваться при высоких пластовых температурах (выше 100 °С), они должны быть стабилизированы анионноактивными ПАВ (АПАВ), повышающими температуру помутнения первых. Для применения ПАВ в широком интервале температур использовали композиции НПАВ и АПАВ в соотношении 2 : 1. В качестве АПАВ использовали алкилсульфонат натрия волгонат (химическая формула $\text{R-SO}_2\text{ONa}$ с длиной цепи алкильного радикала $\text{C}_{11}\text{--C}_{18}$), полученного из n -парафинов. Также применяли комплексное ПАВ – Нефтенол ВВД марки ЗТ, состоящее из смеси неонла АФ 9-12 и его сульфозтоксилата (29–35 %) с этиленгликолем (25–30 %).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате изучения экспериментально полученных диаграмм фазового состояния бинарных и тройных систем ГЭР установлено, что при соотношениях компонентов, соответствующих эвтектическим в бинарных и тройных системах, их температура кристаллизации существенно ниже, чем у отдельных компонентов ГЭР. Исследование диаграмм фазового равновесия бинарных и трехкомпонентных систем ГЭР и их эвтектических точек позволяет получить ГЭР с заданными свойствами, в частности температурой застывания. Если температура застывания ГЭР находится в области отрицательных температур, то на ее основе можно получить низкозастывающую ЖТФ нефтевытесняющей композиции. Если же температура застывания ГЭР находится в области положительных температур, то на ее основе можно получить ТТФ нефтевытесняющей композиции.

Твердую товарную форму нефтевытесняющих композиций можно готовить различными способами: либо смешением компонентов, либо их сплавлением. При приготовлении ТТФ методом смешения компоненты ГЭР в соотношениях, соответствующих эвтектическим, тщательно сме-

шивают, добавляют ПАВ, снова тщательно перемешивают и получившуюся ТТФ композиции помещают в герметичную тару. Методом сплавления готовят ТТФ обычно следующим образом: исходные компоненты эвтектического состава бинарной или тройной системы ГЭР расплавляют при постоянном перемешивании до образования прозрачного расплава. В приготовленный жидкий расплав добавляют смесь ПАВ, затем закрывают емкость и охлаждают при постоянном перемешивании до комнатной температуры. После этого емкость открывают и оставляют в вытяжном шкафу до полной кристаллизации ТТФ нефтевытесняющей композиции.

На диаграмме фазового равновесия бинарной системы ГЭР “карбамид ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$) – нитрат аммония (NH_4NO_3)” эвтектическая точка имеет температуру плавления 44.6°C . На основе этой системы можно получить ТТФ нефтевытесняющей композиции. На основе ПАВ и бинарной системы ГЭР “карбамид – нитрат аммония”, а также трехкомпонентной системы “карбамид – нитрат аммония – вода” [20–26] в ИХН СО РАН были разработаны нефтевытесняющая композиция (композиция НИНКА[®]), генерирующая в пласте CO_2 и щелочную буферную систему за счет энергии пласта или закачиваемого теплоносителя [6, 20], и ее ТТФ. Диаграммы фазовых равновесий в этих системах приведены на рис. 1 и 2 [24]. Видно, что эвтектическая точка бинарной системы ГЭР “карбамид – нитрат аммония”, содержащей 53.5 мас. % нитрата аммония (аммиачной селитры), имеет температуру плавления 44.6°C . В указанной системе могут образовываться соединения $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_2)_2\text{CO}$ и $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ при 40 и 57.1 мас. % NH_4NO_3 соответственно (т. е. химические соединения, плавящиеся инконгруэнтно, с разложением) [22]. На основе бинарной системы ГЭР и ПАВ была получена ТТФ нефтевытесняющей композиции НИНКА[®] методом смешения компонентов ГЭР в соотношениях, соответствующих эвтектическим, с добавлением ПАВ.

Для того чтобы выбрать оптимальную концентрацию рабочего раствора композиции НИНКА[®] для закачки в скважины, были рассмотрены фазовые диаграммы тройной системы ГЭР “карбамид – нитрат аммония – вода” (см. рис. 2, 3) [23, 24], позволяющие при добавлении воды к эвтектическим составам в системах “ $(\text{NH}_2)_2\text{CO} - \text{H}_2\text{O}$ ” и “ $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ” определить эвтектический состав трехкомпонентного варианта ГЭР для рабочего раствора композиции НИНКА[®]. Тем-

пература эвтектического состава тройной системы равна -23.5°C , содержание основных компонентов: карбамид – до 30.5 мас. %, нитрат аммония – до 13 мас. %, вода – остальное.

Нефтевытесняющая композиция НИНКА[®] на основе бинарной системы ГЭР “карбамид – нитрат аммония” и ПАВ является мицеллярным раствором с размером мицелл порядка десятков нанометров. В пласте под действием высокой температуры самого пласта или закачиваемого теплоносителя карбамид гидролизуетсся с образованием углекислого газа и аммиака. Углекислый газ, в отличие от аммиака, намного более растворим в нефти, чем в воде. Поэтому в системе “нефть – вода” нефтяная фаза будет обогащена CO_2 , а водная – аммиаком. Растворение CO_2 в нефти приводит к уменьшению ее вязкости. Аммиак с солью аммония образует щелочную буферную систему с максимальной буферной емкостью в интервале pH 9–10 [25], обеспечивающую комплекс коллоидно-химических свойств ПАВ, оптимальных для нефтевытеснения и сохраняющихся в широком интервале концентраций, минерализации пластовых вод и температуры. В результате снижаются вязкость нефти, межфазное натяжение и набухаемость глин, увеличивается подвижность пластовых флюидов, что приводит к увеличению коэффициента нефтевытеснения [6, 20]. Методами вибрационной и ротационной вискозиметрии установлено, что после термостатирования при $100\text{--}250^\circ\text{C}$ в течение 3–48 ч в системе “нефть – композиция НИНКА[®]” при соотношении нефть / композиция от 4 : 1 до 1 : 1 наблюдается снижение вязкости нефти в области температур $20\text{--}50^\circ\text{C}$ в 3–10 раз [3].

Проведены лабораторные исследования фильтрационных характеристик и нефтевытесняющей



Рис. 1. Фазовая диаграмма двухкомпонентной системы глубоких эвтектических растворителей “карбамид – нитрат аммония”.

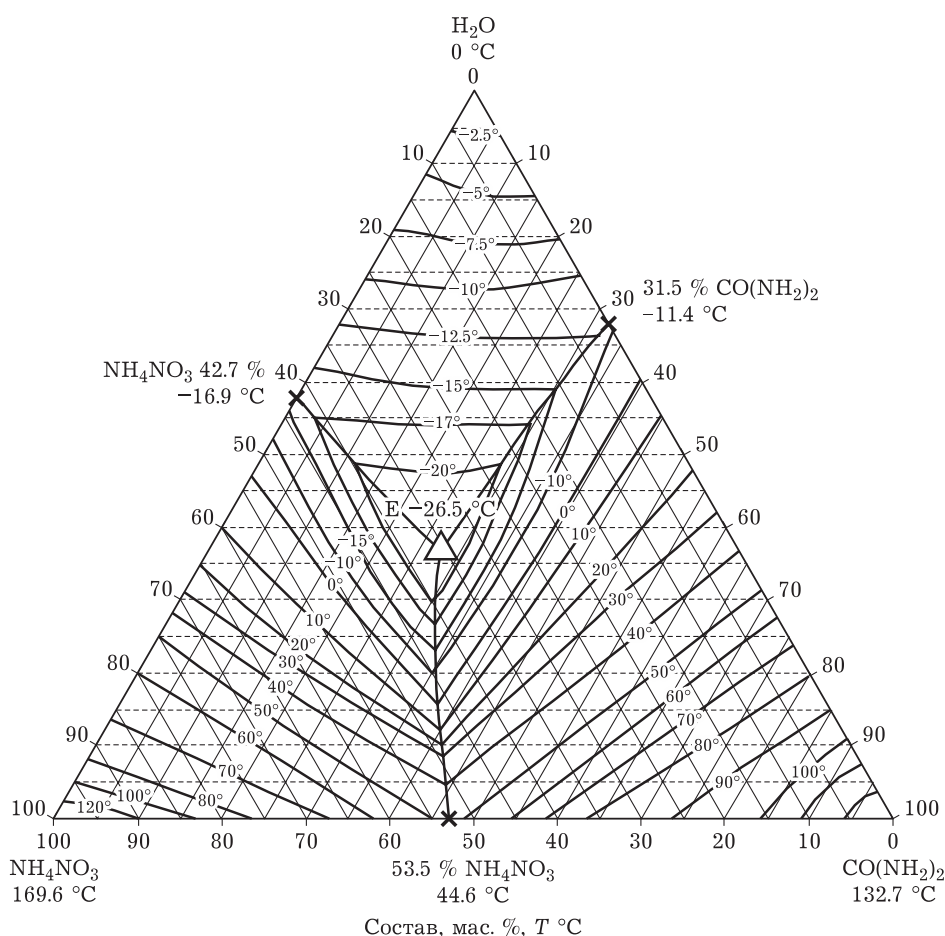


Рис. 2. Политермическая фазовая диаграмма трехкомпонентной системы глубоких эвтектических растворителей “карбамид – нитрат аммония – вода” [24]. Е – эвтектическая точка.

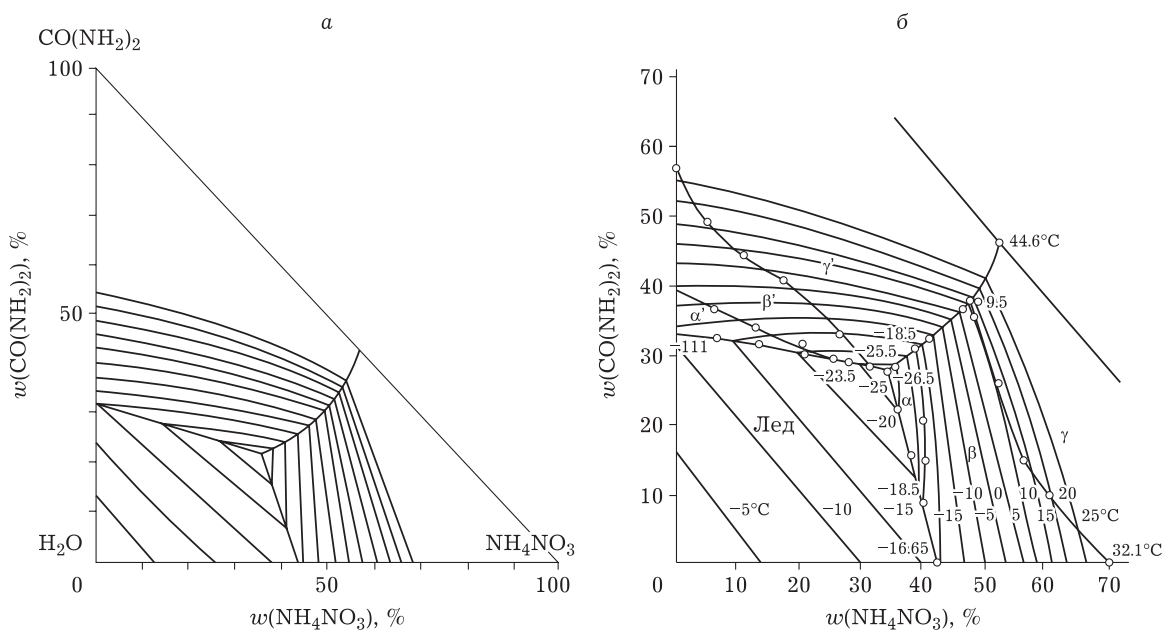


Рис. 3. Политермическая фазовая диаграмма (а) [23] и ее увеличенный фрагмент (б) для трехкомпонентной системы глубоких эвтектических растворителей “карбамид – нитрат аммония – вода”: изотермы в области $(-25) - 25$ °C с интервалом 5 °C, w – концентрация, %.

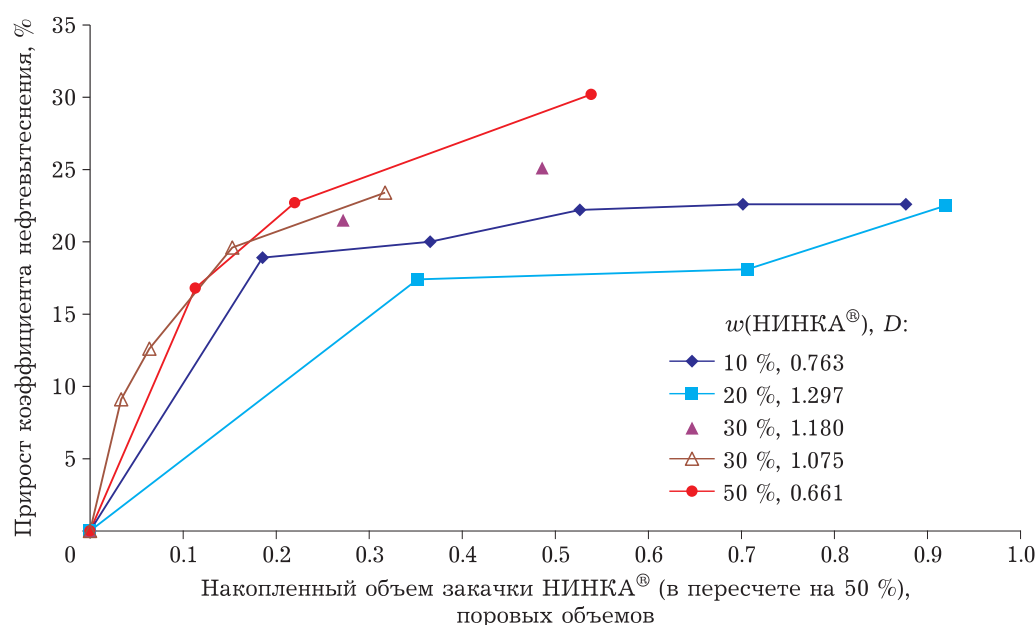


Рис. 4. Зависимость прироста коэффициента вытеснения нефти пермокарбоновой залежи Усинского месторождения от накопленного объема закачки твердой товарной формы композиции НИНКА® с концентрацией 10–50 мас. % при 200 °С. D – проницаемость, мкм²; w – концентрация, %.

способности композиций НИНКА® на основе ГЭР и ПАВ в условиях, моделирующих геолого-физические условия месторождений северных регионов, в том числе Арктической зоны России. На фильтрационной установке высокого давления при 150–200 °С применительно к условиям пермокарбоновой залежи высоковязкой нефти Усинского и Ярегского месторождений (Россия), месторождения Ляохэ (Китай), проведены исследования влияния концентрации ТТФ нефтевытесняющих композиций НИНКА® (в интервале 10–50 мас. %) и величины оторочек (от 0.1 до 1 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 1.7–5.1 раза.

Установлено, что чередование оторочек пара и нефтевытесняющей композиции НИНКА® позволяет достичь более высокого коэффициента нефтевытеснения по сравнению с паротепловым воздействием. Основной вклад в прирост коэффициента вытеснения нефти дает закачка первой оторочки композиции. В низкопроницаемых моделях пласта после закачки композиции наблюдается увеличение подвижности жидкости в 2–2.5 раза. Доотмыв нефти сопровождается увеличением pH 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 НИНКА® 30–50 мас. %, при этом достигаются высокие абсолютные коэффициенты вытеснения нефти – до 75–78 % (рис. 4). При концентрации ТТФ композиции НИНКА® 10–20 мас. % прирост коэффициента нефтевытеснения не превышает 20 %. Рабочий раствор композиции НИНКА® с

ТАБЛИЦА 1

Физико-химические показатели рабочего раствора композиции НИНКА®

Наименование показателя	Норма
Внешний вид	Прозрачная жидкость светло-желтого или желтого цвета
Температура помутнения, °С, не менее	100
Температура замерзания, °С, не менее	–20
pH	6.0–8.0
Плотность, кг/м ³ , при:	
20 °С	1160–1170
50 °С	1145–1155
90 °С	1120–1130
Вязкость, мПа · с, при:	
20 °С	1.5–1.9
50 °С	1.0–1.3
90 °С	0.8–1.1

концентрацией ТТФ 50 мас. % соответствует эвтектическому составу трехкомпонентной системы ГЭР “карбамид – нитрат аммония – вода”. Поэтому в промысловых условиях использовали композицию НИНКА® (рабочий раствор) с концентрацией ТТФ 50 мас. %, учитывая ее возможное разбавление.

Композиция НИНКА® является маловязкой, низкозастывающей, пожаробезопасной жидкостью. Физико-химические показатели композиции приведены в табл. 1.

Установлены обобщающие зависимости коэффициента вытеснения нефти и прироста коэффициента вытеснения нефти от накопленного объема закачки композиции НИНКА®. На их основе с помощью среды Borland Delphi создана программа компьютерного моделирования процесса чередующегося паротеплового и физико-химического воздействия – SteamODC_v2. Также создана компьютерная программа NINKA_calc для расчета объемов композиции НИНКА® при планировании обработки призабойных зон па-

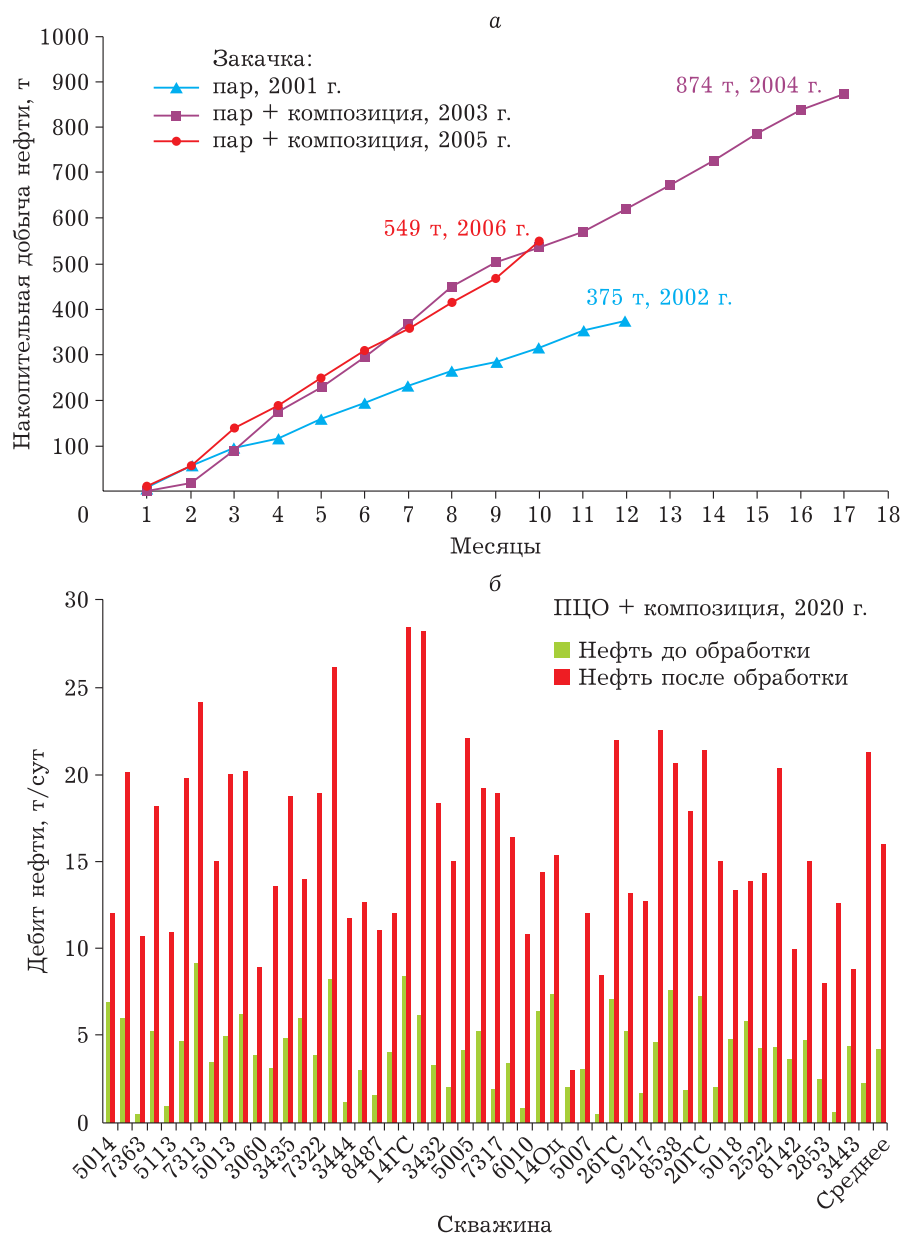


Рис. 5. Результаты применения твердой товарной формы композиции НИНКА® при пароциклическом воздействии: при опытно-промышленных испытаниях на месторождении Ляохэ (Китай, скважина 3-2) (а); при промышленном использовании на пермокарбонатной залежи высоковязкой нефти Усинского месторождения (Россия) в 2020 г. (б). ПЦО – пароциклическая обработка.

роциклических скважин залежей высоковязкой нефти, для ряда скважин произведен расчет рекомендуемых объемов композиции.

Успешно проведены промысловые испытания технологий с применением ТТФ композиции НИНКА® на основе ПАВ и ГЭР “карбамид – нитрат аммония” для увеличения нефтеотдачи залежей высоковязких нефтей на поздней стадии разработки в северном регионе России (Усинское месторождение, Республика Коми) и на месторождении Ляохэ, залежь Гаошен (Китай). Испытания проводились в 2003–2007 гг. при стационарной закачке пара и пароциклическом воздействии. Применение композиции НИНКА® при стационарной закачке пара 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 раза, уменьшение вязкости нефти в 2–3 раза. Технологии рекомендованы к промышленному использованию. В настоящее время технологии с применением композиций НИНКА® применяются в промышленном масштабе. В Китае, в г. Ляоян провинции Ляонин, на заводе Liaoyang Oxiranchem Co., Ltd организовано промышленное производство ТТФ нефтевытесняющей композиции НИНКА-1. В качестве примера на рис. 5 приведены результаты опытно-промышленных испытаний и промышленного использования композиции НИНКА® при пароциклическом воздействии на месторождении Ляохэ (Китай) в 2004–2006 гг. и на пермокарбоновой залежи высоковязкой нефти Усинского месторождения (Россия) в 2020 г.

Технологии с применением ТТФ композиции НИНКА® экологически безопасны и эффективны как на ранней, так и на поздней стадии разработки месторождений с терригенным и карбонатным коллекторами в северных регионах и Арктике, в том числе для месторождений высоковязких нефтей [19]. В композициях используются многотоннажные продукты промышленного производства, для приготовления и закачки которых применяется стандартное нефтепромысловое оборудование.

Новые экологически безопасные технологии увеличения нефтеотдачи и интенсификации добычи нефти позволят продлить рентабельную эксплуатацию месторождений, находящихся на поздней стадии разработки, вовлечь в разработку месторождения с трудно извлекаемыми запасами нефти, в том числе залежи высоковязких нефтей в северных регионах и Арктике. Промышленное применение технологий будет

способствовать развитию нефтедобывающей промышленности России, расширению ее топливно-энергетической базы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование ГЭР перспективно для создания нефтевытесняющих композиций, их твердых и жидких товарных форм, для увеличения нефтеотдачи. Применение ТТФ и ЖТФ композиций с температурой застывания (–20)–(–60) °С обеспечивает хорошую логистику и технологичность их использования на месторождениях в северных регионах и Арктической зоне. В ИХН СО РАН на основе ГЭР, неорганических соединений и ПАВ были разработаны ТТФ и ЖТФ нефтевытесняющих композиций для интенсификации разработки и увеличения нефтеотдачи месторождений с карбонатным и терригенным коллекторами. Исследованы их физико-химические и реологические характеристики в области температур 20–200 °С, а также изменения этих характеристик при разбавлении ТТФ и ЖТФ композиций.

Твердая товарная форма нефтевытесняющей композиции НИНКА®, генерирующей CO₂ и щелочную буферную систему в пласте за счет энергии пласта или закачиваемого теплоносителя, разработана на основе ПАВ и бинарной системы ГЭР “карбамид – нитрат аммония”, имеющей эвтектическую точку с температурой плавления 44.6 °С. Твердая товарная форма была получена методом смешения компонентов ГЭР в соотношениях, соответствующих эвтектическим. На основе ПАВ и трехкомпонентной системы ГЭР “карбамид – нитрат аммония – вода” установлены оптимальные концентрации ТТФ в рабочем растворе композиции НИНКА® для закачки в пласт. Рабочий раствор композиции с концентрацией ТТФ 50 мас. % соответствует эвтектическому составу трехкомпонентного варианта ГЭР, имеет температуру застывания (–23.5) °С. Рабочий раствор с концентрацией ТТФ 30–50 мас. % является маловязкой, низкозастывающей, пожаробезопасной жидкостью и оптимален для условий пермокарбоновой залежи Усинского месторождения. При паротепловом воздействии (200 °С) раствор дает наибольшие приросты коэффициента нефтевытеснения – до 30–32 % и высокие абсолютные коэффициенты вытеснения – до 75–78 %.

Успешно проведены промысловые испытания технологий с применением ТТФ композиции

НИНКА® для увеличения нефтеотдачи залежей высоковязких нефтей на поздней стадии разработки на Усинском месторождении (Россия) и на месторождении Ляохэ (Китай). Технологии рекомендованы к промышленному использованию. В настоящее время технологии с применением ТТФ композиций НИНКА® используются в промышленном масштабе. В Китае (г. Ляоян) организовано промышленное производство ТТФ нефтewытесняющей композиции НИНКА-1. Технологии применимы как на ранней, так и на поздней стадии разработки месторождений с карбонатным и терригенным коллекторами.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zolotukhin A. V., Gudmestad O. T., Yarlabyu E. T. Resources of Oil and Gas, Development of Offshore Deposits. Southampton, Great Britain: WIT Press, 2011. 279 p.
- 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.
- Алтунина Л. К., Кувшинов В. А., Кувшинов И. В., 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.
- Romero-Zeron L. Chemical Enhanced Oil Recovery (cEOR) – A Practical Overview. London: IntechOpen, 2016. 202 p.
- Dong X., Liu H., Chen Z., Wu K., Lu N., Zhang Q. Enhanced oil recovery techniques for heavy oil and oil sands reservoirs after steam injection // Applied Energy. 2019. Vol. 239. P. 1190–1211.
- 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.
- 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.
- Marcus Y. Deep Eutectic Solvents. Cham: Springer, 2019. 200 p.
- 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.
- 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.
- 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.
- El-hoshoudy A. N., Soliman F. S., Mansour E. M., Zaki T., 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.
- 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.
- Алтунина Л. К., Стасьева Л. А., Кувшинов В. А., Шолитодов М. Р., Козлов В. В., Кувшинов И. В. Кислотная нефтewытесняющая композиция пролонгированного действия на основе глубоких эвтектических растворителей // Химия в интересах устойчивого развития. 2023. Т. 31, № 2. С. 140–152.
- 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. Химия. 2022. Т. 15, № 2. С. 186–196.
- Алтунина Л. К., Кувшинов В. А., Кувшинов И. В., Стасьева Л. А., Козлов В. В., Шолитодов М. Р. Новые композиции и технологии для увеличения нефтеотдачи месторождений с трудноизвлекаемыми запасами нефти // Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа: материалы 10-й Междунар. конф., Томск, 2–6 октября 2023. Екатеринбург, 2023. С. 5–6.
- Богословский А. В., Кожевников И. С. Архитектура камертонных датчиков вязкости // Башкирский хим. журн. 2023. Т. 30, № 1. С. 129–133.
- Алтунина Л. К., Кувшинов В. А. Физико-химические методы увеличения нефтеотдачи пластов нефтяных месторождений // Успехи химии. 2007. Т. 76, № 10. С. 1034–1052.
- Алтунина Л. К., Кувшинов В. А., Кувшинов И. В., Стасьева Л. А., Чертенков М. В., Андреев Д. В., Карманов А. Ю. Увеличение нефтеотдачи пермо-карбонной залежи высоковязкой нефти Усинского месторождения физико-химическими и комплексными технологиями (обзор) // Журн. Сибирского федер. ун-та. Химия. 2018. Т. 11, № 4. С. 462–476.
- 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.
- Горловский Д. М., Альтшулер Л. Н., Кучерявый В. И. Технология карбамида. Л.: Химия, 1981. 320 с.
- Кучерявый В. И., Лебедев В. В. Синтез и применение карбамида. Л.: Химия, 1970. 447с.
- Fellner P., Horsák I., Kořtenská I., Žúžiová A., Michalíková A. Thermodynamic analysis and calculation of the ternary phase diagram of the system water–urea–ammonium nitrate // Chem. Pap. 1988. Vol. 42, No. 6. P. 721–730.
- Трунин А. С., Юлина И. В., Моргунова О. Е., Макаров А. Ф. Политерма кристаллизации системы $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ // Актуальные проблемы современной науки: тр. 3-го Междунар. форума молодых учен. Часть 9. Физико-химический анализ: к 110-летию со дня рождения проф. А. Г. Бергмана, Самара, 2007. С. 28–31.
- Юлина И. В. Физико-химический анализ систем с ингредентами альтернативных энергоносителей: дис. канд. хим. наук. Саратов, 2007. 175 с.
- Копнина А. Ю., Милова С. Н., Гаркушин И. К., Кондрачук И. М. Тройная водная система на основе мочевины и аммиачной селитры и использование данной смеси в качестве антигололедного средства // Журн. неорган. химии. 2004. Т. 49, № 12. С. 2101–2102.