

УДК 622.276.4

DOI: 10.15372/KhUR2023448

EDN: GRALDI

## Кислотная нефтewытесняющая композиция продолгированного действия на основе глубоких эвтектических растворителей

Л. К. АЛТУНИНА, Л. А. СТАСЬЕВА, В. А. КУВШИНОВ, М. Р. ШОЛИДОДОВ, В. В. КОЗЛОВ, И. В. КУВШИНОВ

Институт химии нефти СО РАН,  
Томск (Россия)

E-mail: [alk@ipc.tsc.ru](mailto:alk@ipc.tsc.ru)

### Аннотация

Для увеличения нефтеотдачи и интенсификации разработки месторождений с трудноизвлекаемыми запасами, в том числе залежей высоковязких нефтей, на принципах “зеленой химии” с применением метода глубоких эвтектических растворителей (ГЭР) созданы кислотные нефтewытесняющие композиции продолгированного действия на основе поверхностно-активных веществ, аддукта неорганической кислоты, полиола и карбамида. В результате экспериментальных исследований кислотно-основных равновесий в трехкомпонентных системах с донорно-акцепторными взаимодействиями “борная кислота – карбамид – полиол (глицерин, пентаэритрит)”, являющихся ГЭР, определены оптимальные составы и области концентраций компонентов кислотных композиций. Представлены результаты лабораторных исследований и опытно-промышленных испытаний технологии увеличения нефтеотдачи с применением кислотных композиций. Данные композиции совместимы с минерализованными пластовыми водами, имеют низкую температуру замерзания ((–20)–(–50) °C) или твердую товарную форму, низкое межфазное натяжение на границе с нефтью, применимы в широком интервале температур (от 10 до 200 °C), обеспечивают эффективное нефтewытеснение и продолгированное воздействие на пласт. Кислотная композиция ГБК показала высокую эффективность в промысловых условиях при проведении опытно-промышленных работ на опытных участках пермокарбоновой залежи высоковязкой нефти Усинского месторождения, разрабатываемых на естественном режиме и с применением паротеплового воздействия, и была рекомендована для промышленного применения. Технология экологически безопасна и эффективна. Перспективно промышленное использование технологий увеличения нефтеотдачи и интенсификации добычи нефти. Это позволит продлить рентабельную эксплуатацию месторождений, находящихся на поздней стадии разработки, вовлечь в разработку месторождения с трудноизвлекаемыми запасами нефти, в том числе залежи высоковязких нефтей, в широком диапазоне климатических условий, включая северные регионы и Арктику.

**Ключевые слова:** увеличение нефтеотдачи, глубокие эвтектические растворители, фазовые диаграммы, эвтектика, кислотная композиция, поверхностно-активные вещества, нефтewытеснение, высоковязкие нефти, промысловые испытания

### ВВЕДЕНИЕ

Неуклонно 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 [1–3]. Россия входит в первую десятку стран с крупнейшими запасами нефти, уступая по этому показателю только государствам Ближнего Востока и Венесуэле. Основная масса углеводородных запасов, в том числе и высоковязких,

залегает в терригенных и карбонатных коллекторах. При этом объем промышленных запасов углеводородов в терригенных породах составляет около 4 млрд т (64 %), в карбонатных коллекторах – 2.3 млрд т (36 % от общих запасов). В настоящее время 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, т. е. их запасы относятся к категории трудноизвлекаемых. Доля трудноизвлекаемых запасов нефти в России постоянно растет и в настоящее время превышает 65 %, включая высоковязкие нефти (13 %) и низкопроницаемые коллекторы (36 %). Для эффективного освоения трудноизвлекаемых запасов, в том числе в Арктической зоне, необходимо создание и широкомасштабное применение научно обоснованных технологий увеличения нефтеотдачи, сочетающих базовое воздействие на пласт закачкой воды или пара с физико-химическими методами, увеличивающими охват пласта и коэффициент нефтевытеснения при одновременной интенсификации разработки, а также производство новых химических реагентов для осуществления технологий [3–6].

В химии и химической технологии в настоящее время сложилась общемировая тенденция применения методов “зеленой химии”, базирующихся на использовании новых наноструктурированных полифункциональных материалов, в том числе глубоких эвтектических растворителей (ГЭР) – нового класса низкотемпературных систем, впервые описанных в 2001–2003 гг., позволяющих реализовать процессы получения новых материалов в мягких, экологически безопасных условиях [7–9]. Глубокие эвтектические растворители имеют более низкую температуру плавления по сравнению с точками плавления отдельных компонентов (эвтектический состав) за счет комплексообразования и делокализации заряда, происходящих посредством водородных связей. Один из компонентов ГЭР выступает в роли акцептора водородных связей (кислоты Льюиса, четвертичные аммониевые соли и др.), другой компонент ГЭР – донор водородных связей (органические кислоты, многоатомные спирты, карбамид и другие соединения). Количество различных комбинаций веществ, составляющих ГЭР, достаточно велико. Физико-химические и кислотно-основные свойства ГЭР могут варьироваться в широких

диапазонах за счет изменения их состава, что открывает возможности решения обширного круга конкретных практических задач. Глубокие эвтектические растворители находят применение в таких областях, как электрохимия, органический синтез и ферментативные реакции, разделение биотоплива, ароматических углеводородов и различных природных компонентов.

Применительно к созданию реагентов и технологий для увеличения нефтеотдачи, на практике возможности использования ГЭР ни в мире, ни в России в промышленном масштабе пока еще не реализованы, работ в этом направлении явно недостаточно [10, 11]. 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 и арктических регионах, а также эвтектических криоматериалов для решения технических и экологических проблем. С точки зрения транспортировки, хранения и экологии предпочтительны твердые товарные формы реагентов либо низкотемпературные, с температурой застывания в области  $(-20)–(-50)$  °С. Поэтому актуальна разработка методов получения жидких и твердых товарных форм нефтевытесняющих и гелеобразующих композиций на основе ГЭР, неорганических соединений, поверхностно-активных веществ (ПАВ) и полимеров с указанными свойствами.

В последние годы растет заинтересованность нефтедобывающих компаний в применении технологий повышения нефтеотдачи и интенсификации нефтедобычи, так как они не только позволяют существенно увеличить добычу нефти, но и вовлечь в промышленную разработку запасы высоковязкой нефти, запасы в низкопроницаемых коллекторах и трудноизвлекаемые запасы на поздней стадии разработки месторождений. В Институте химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН, Томск) за последние годы созданы новые физико-химические методы увеличения нефтеотдачи, для их реализации предложены нефтевытесняющие композиции нового типа на основе ГЭР – наноструктурированные кислотные и щелочные композиции, включающие ПАВ, координирующие растворители и комплексные соединения, – имеющие регулируемую вязкость и высокую нефтевытесняющую способность, сохраняющие в пласте длительное время комплекс коллоидно-химических свойств, оптимальный для целей нефтевытеснения [12–14].

В настоящей работе представлены результаты лабораторных исследований по созданию на принципах “зеленой химии” кислотной нефтewытесняющей композиции пролонгированного действия на основе ПАВ, аддуктов неорганической многоосновной кислоты, полиола и карбамида, а также опытно-промышленных испытаний технологии с применением кислотной композиции на пермокарбоневой залежи высоковязкой нефти Усинского месторождения.

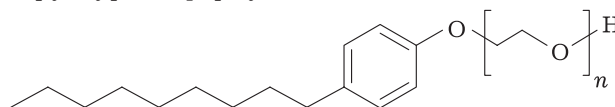
## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

С целью определения оптимального состава кислотной нефтewытесняющей композиции проведены исследования фазовых равновесий и физико-химических свойств многокомпонентных систем “донор – акцептор”, являющихся ГЭР, как основы для термотропных наноструктурированных нефтewытесняющих композиций. Изучены фазовые равновесия в трехкомпонентных системах “неорганическая многоосновная борная кислота ( $H_3BO_3$ ) – карбамид ( $(NH_2)_2CO$ ) – полиол”, являющихся ГЭР. В качестве полиола использовали трехатомный спирт глицерин ( $C_3H_8O_3$ ) и четырехатомный спирт пентаэритрит (ПЭР,  $C_5H_{12}O_4$ ). Для построения фазовых диаграмм трехкомпонентных систем исследованы фазовые равновесия в бинарных системах, входящих в их состав, и также являющихся ГЭР. Изучение диаграмм фазового состояния бинарных систем позволяет получить трехкомпонентные системы с заданными свойствами, в том числе с заданной температурой застывания.

Проведены лабораторные исследования физико-химических свойств, фильтрационных характеристик и нефтewытесняющей способности композиций на основе ГЭР и ПАВ в условиях, моделирующих геолого-физические условия месторождений северных регионов, в том числе Арктической зоны Российской Федерации (РФ).

В состав всех рассматриваемых нефтewытесняющих композиций входят ПАВ для увеличения отмывающей способности исследуемых растворов и облегчения их доступа к породекolleктору. Принципы подбора ПАВ для различных нефтewытесняющих композиций были описаны ранее в [3, 6, 15]. В кислотных нефтewытесняющих композициях в качестве совместимых с минерализованными пластовыми водами неионогенных ПАВ (НПАВ) использовали оксиэтилированные алкилфенолы с различной степенью оксиэтилирования общей формулы

$RArO(CH_2CH_2O)_nH$ , где Ar – бензольное кольцо, R – длинный углеводородный радикал (обычно  $C_9-C_{18}$ ),  $n$  – среднее число оксиэтильных групп в молекуле НПАВ (степень оксиэтилирования), структурная формула:



В частности, применялись НПАВ производства РФ – неололы АФ 9-12 – оксиэтилированные изононилфенолы на основе тримеров пропилена со степенью оксиэтилирования 12.

Для того, чтобы композиции НПАВ могли использоваться при высоких пластовых температурах – выше  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , в состав композиций вводили анионактивные ПАВ (АПАВ), повышающие температуру помутнения НПАВ. Для применения ПАВ в широком интервале температур использовали композиции НПАВ и АПАВ в соотношении (2 : 1)–(4 : 1). В качестве АПАВ применяли алкилсульфонат натрия волгонат (химическая формула  $R-O_2ONa$  с длиной цепи алкильного радикала  $C_{11}-C_{18}$ ), полученный из  $n$ -парафинов, или сульфенол – натрий алкилбензолсульфонат на основе керосина  $C_nH_{2n+1}C_6H_4SO_3Na$ , где  $n = 12-18$ . Использовали также комплексный ПАВ – Нефтенол ВВД марки ЗТ – частично сульфозтоксилированный неолол АФ 9-12, состоящий из смеси НПАВ (неолол АФ 9-12) и АПАВ – его сульфозтоксилата (29–35 %) с этиленгликолем (25–30 %).

Температуры плавления ГЭР на основе бинарных систем исследовали капиллярным методом с помощью прибора для измерения температуры плавления Stuart SMP 30 (Великобритания). Температуры кристаллизации ГЭР на основе бинарных и тройных систем определяли в циркуляционном термостате Thermo HAAKE DC 30 (Германия). Структурные формулы донорно-акцепторного взаимодействия компонентов в ГЭР получены с помощью программы 2D Sketching (Usual Names and SMILES).

Исследование реологических свойств композиций и пластовых флюидов проводили методами вибрационной вискозиметрии с использованием вискозиметра “Реокинетика” с камертонным датчиком [16], 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 от  $10\text{ до }1200\text{ с}^{-1}$  и от  $3\text{ до }1312\text{ с}^{-1}$ ).

Плотность растворов композиций и пластовых флюидов определяли пикнометрическим методом с помощью плотномера EASY D40 (Швейцария). Значения кислотности (рН) композиций получали потенциометрическим методом с применением стеклянного электрода с использованием микропроцессорного лабораторного рН-метра производства HANNA Instruments (Румыния). Содержание связанной воды в нефтяной фазе определяли методом протонного магнитного резонанса (ПМР) с использованием ЯМР-Фурье-спектрометр Bruker AVANCE AV 300 (Германия).

Лабораторные исследования фильтрационных характеристик и нефтевытесняющей способности композиций для увеличения нефтеотдачи и ограничения водопритока проводили на установке (ООО «КАТАКОН», Россия), состоящей из двух параллельных колонок (1 и 2) объемом 125 см<sup>3</sup> каждая. При исследовании фильтрационных характеристик и нефтевытесняющей способности композиций использовали насыпные модели пласта, приготовленные из дезинтегрированного кернового материала Усинского месторождения, модель пластовой воды Усинского месторождения с минерализацией 62.1–74.7 г/л и дегазированную нефть Усинского месторождения (термостабилизированная нефть с добавлением 30 % керосина). Проницаемость моделей находилась в пределах от 0.34 до 2.3 мкм<sup>2</sup>, проницаемость параллельных колонок различалась в 1.7–4.0 раза. Противодавление составляло 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 измеряли температуру, давления 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 ( $k/\mu$ , мкм<sup>2</sup>/(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 мин. Кроме того, определяли рН 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.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для создания термотропных наноструктурированных нефтевытесняющих композиций с регулируемыми физико-химическими, поверхностно-активными и реологическими свойствами с целью их применения в нефтедобывающей отрасли, в широком диапазоне климатических условий, включая северные регионы и Арктику, разработаны новые ГЭР с использованием комплексов многоосновных кислот и кислот Льюиса с координирующими растворителями (полиолами), карбамидом и полициклическим амином. Исследованы фазовые равновесия в трехкомпонентных системах “многоосновная борная кислота – карбамид – полиол”, где в качестве полиола использовали глицерин и пентаэритрит (ПЭР), а также фазовые равновесия в бинарных системах, составляющих тройную систему и являющихся ГЭР.

### Фазовые равновесия в бинарных системах

Бинарные системы “неорганическая поликислота – полиол” также являются ГЭР, за счет донорно-акцепторного взаимодействия в них образуются комплексные кислоты, намного более сильные, чем исходная кислота [17, 18]. Борная кислота выступает акцептором электронной пары донора, а полиолы (глицерин и ПЭР) – основания Льюиса – донором электронной пары, координирующим растворителем. 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 рН. Донорно-акцепторное взаимодействие протекает в среде водного раствора полиола – глицерина и ПЭР.

Борная кислота при растворении в водно-полиольном растворе практически мгновенно об-

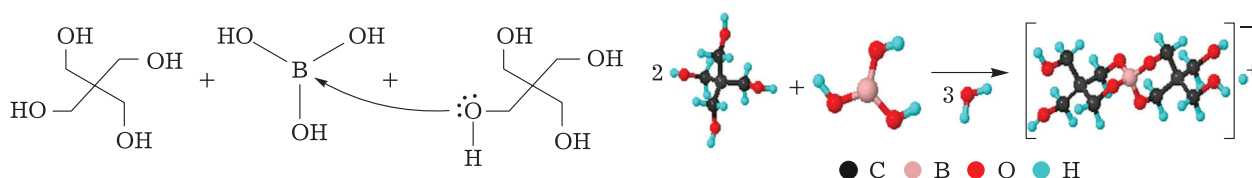
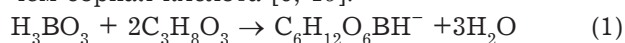
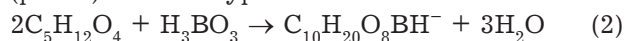


Рис. 1. Схема донорно-акцепторного взаимодействия борной кислоты и пентаэритрита с образованием комплексной пентаэритритборной кислоты.

разует полиолборную кислоту, диссоциирующую на ионы по типу одноосновной кислоты. 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 образуется молекула координационного соединения – глицеринборная кислота, на четыре порядка более сильная, чем борная кислота [6, 19]:



Борная кислота при растворении в водно-глицериновом растворе практически мгновенно образует глицеринборную кислоту, диссоциирующую на ионы по типу одноосновной кислоты [6, 20]. При донорно-акцепторном взаимодействии глицеринборной кислоты с катионом металла в растворе образуется растворимый внешнесферный циклический комплекс [6]. Аналогичные комплексные соединения получают при взаимодействии борной кислоты с ПЭР (рис. 1) согласно уравнения:



Исследование фазовых равновесий борной кислоты с полиолами показало, что на фазовых диаграммах плавкости бинарных систем “борная кислота – полиол” имеется одна точка эвтектики, имеющая более низкую температуру плавления, чем отдельные компоненты [21]. Образование химических соединений не наблюдалось.

При исследовании фазовых равновесий борной кислоты с полиолами установлено, что на фазовых диаграммах плавкости бинарных систем эвтектические точки соответствуют: для состава 30 мол. % борной кислоты и 70 мол. % глицерина – (–26.5) °C; для состава 50 мол. % борной кислоты и 50 мол. % ПЭР – 58 °C [21].

Бинарная система “борная кислота – карбамид” является ГЭР, в котором борная кислота выступает акцептором электронной пары донора, а карбамид – донором электронной пары (основанием Льюиса) [21]. Фазовая диаграмма плавкости бинарной системы “борная кислота – карбамид” [21] имеет точку эвтектики при 67 °C

при соотношении 60 мол. % карбамида и 40 мол. % борной кислоты.

Бинарные системы “карбамид – полиол” также являются ГЭР, в которых карбамид служит акцептором электронной пары донора, а полиолы – по-прежнему основаниями Льюиса, донорами электронной пары.

Исследование фазовых равновесий карбамида с полиолами показало, что на фазовых диаграммах плавкости бинарных систем “карбамид – полиол” [21] присутствует одна точка эвтектики, имеющая более низкую температуру плавления, чем отдельные компоненты. Образование химических соединений не наблюдалось. Установлено, что фазовые диаграммы плавкости “карбамид – полиол” имеют следующие точки эвтектики: для состава 40 мол. % карбамида и 60 мол. % глицерина – (–26.8) °C; для состава 40 мол. % карбамида и 60 мол. % ПЭР – 96 °C.

#### Фазовые равновесия в трехкомпонентных системах

Исходя из данных диаграмм плавкости бинарных систем, были построены диаграммы состояния трехкомпонентных систем “борная кислота – карбамид – полиол”, являющихся ГЭР. После определения состава и температур плавления эвтектических точек бинарных систем определяли тройную эвтектическую точку трехкомпонентной системы графическим способом, проводя от состава эвтектических точек бинарных систем перпендикуляры до их пересечения. Также состав и температуру плавления эвтектической точки трехкомпонентной системы рассчитывали методом, описанным в [22].

На рис. 2 представлены пространственная и плоскостная диаграммы состояния трехкомпонентной системы “борная кислота – карбамид – глицерин”. Для этой системы при соотношениях компонентов 18 мол. % борной кислоты, 38 мол. % карбамида и 44 мол. % глицерина, соответствующих эвтектическим составам в бинарных системах, температура кристаллизации существенно

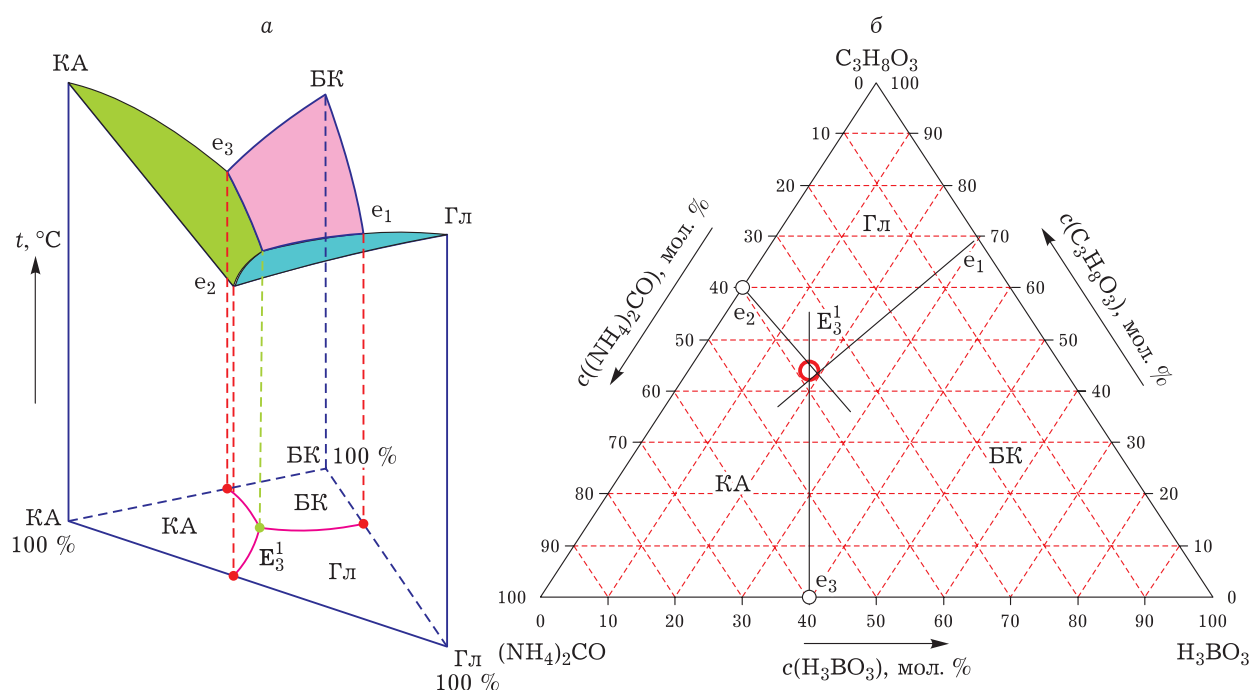


Рис. 2. Пространственная (а) и плоскостная (б) диаграммы состояния трехкомпонентной системы “борная кислота (БК,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) – глицерин (Гл,  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ ) – карбамид (КА,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}$ )”.

ниже температур эвтектик в бинарных системах и равна  $-38.9^\circ\text{C}$ .

В результате построения диаграмм фазового состояния бинарных систем “борная кислота – глицерин”, “борная кислота – карбамид” и “глицерин – карбамид” установлено, что самую низкую эвтектическую температуру плавления ( $-26.8^\circ\text{C}$ ) имеет система “карбамид – глицерин”. Для тройной системы “борная кислота – карбамид – глицерин” при соотношениях компонентов, соответствующих эвтектическим в бинарных системах, температура кристаллизации существенно ниже и составляет  $-38.9^\circ\text{C}$ . На ее основе можно создать жидкую низкозастывающую товарную форму нефтевытесняющей кислотной композиции, используя методы ГЭР.

Фазовая диаграмма плавкости трехкомпонентной системы “борная кислота – карбамид – ПЭР” представлена на рис. 3. Для этой системы при соотношениях компонентов, соответствующих эвтектическим составам в бинарных системах (32 мол. % борной кислоты, 48 мол. % карбамида и 20 мол. % ПЭР), температура кристаллизации существенно ниже эвтектических точек в бинарных системах “борная кислота – ПЭР”, “карбамид – ПЭР” и “борная кислота – карбамид” (58, 96 и  $67^\circ\text{C}$  соответственно) и составляет  $19^\circ\text{C}$ .

Исходя из данных диаграмм плавкости бинарных систем, можно корректировать соотно-

шение компонентов нефтевытесняющих композиций и регулировать температуру их застывания. Так как в состав композиции на основе ПЭР входят только твердые реагенты, представляется перспективным создать твердую товарную форму кислотной нефтевытесняющей композиции, используя методы синтеза ГЭР. Твердые товарные формы композиций особенно важны при разработке месторождений в северных регионах и Арктике. В результате построения диаграмм фазового состояния бинарных систем “борная кислота – ПЭР”, “карбамид – ПЭР” и “борная кислота – карбамид” установлено, что все эвтектические температуры лежат в области от 58 до  $96^\circ\text{C}$ . Для тройной системы “борная кислота – карбамид – ПЭР” при соотношениях компонентов, соответствующих эвтектическим в бинарных системах, температура кристаллизации равна  $19^\circ\text{C}$ . На основе данной тройной системы можно создать твердую товарную форму кислотной нефтевытесняющей композиции, используя методы ГЭР.

#### Свойства кислотных нефтевытесняющих композиций на основе ПАВ и ГЭР

С использованием трехкомпонентных ГЭР созданы кислотные нефтевытесняющие композиции пролонгированного действия на основе

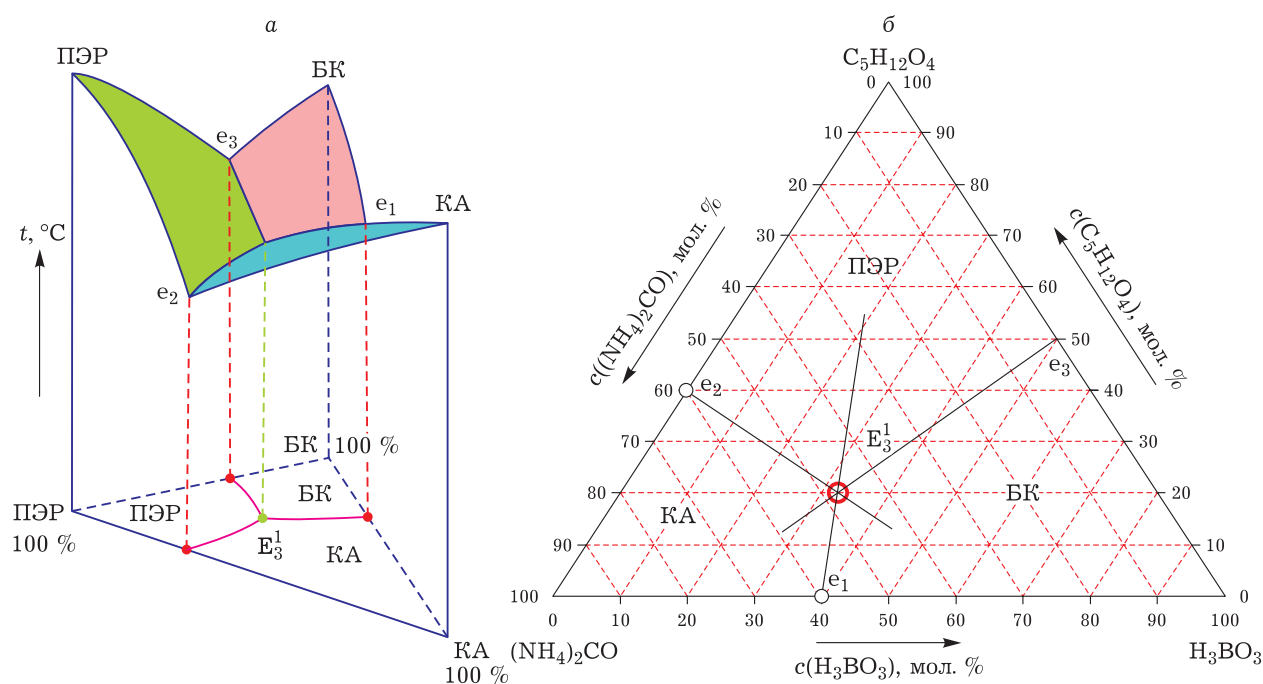


Рис. 3. Пространственная (а) и плоскостная (б) диаграммы состояния трехкомпонентной системы “борная кислота (БК,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) – карбамид (КА,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}$ ) – пентаэритрит (ПЭР,  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_4$ )”.

ПАВ, аддуктов неорганической многоосновной кислоты, полиола и карбамида. С применением тройной системы “борная кислота – карбамид – глицерин” при соотношениях компонентов, соответствующих эвтектическим составам, создана нефтewытесняющая композиция ПАВ (ГБК) и ее жидкая товарная форма, имеющая низкую температуру замерзания (от  $-20$  до  $-50$   $^\circ\text{C}$ ); с применением системы “борная кислота – карбамид – ПЭР” – нефтewытесняющая композиция ПАВ (ПБК) и ее твердая товарная форма. Композиции имеют низкое межфазное на-

тяжение 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  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и другими, что предотвращает образование в пористой среде нерастворимых продуктов реакции кислоты. Плотность композиций можно регулировать от  $1100$  до  $1300$   $\text{кг/м}^3$ , вязкость – от десятков до сотен  $\text{мПа} \cdot \text{с}$ .

В результате взаимодействия кислотной композиции с карбонатным коллектором или кар-

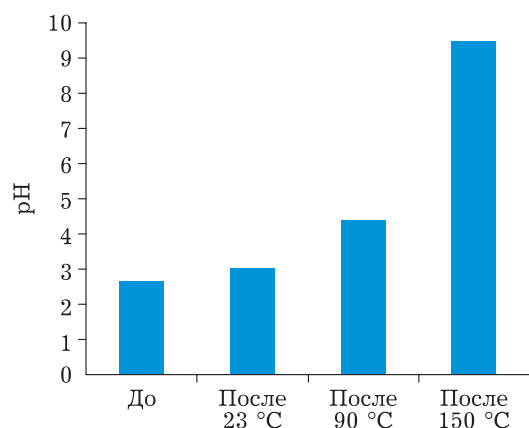


Рис. 4. Значения pH композиции ГБК до и после термостатирования с карбонатным коллектором при различных температурах.

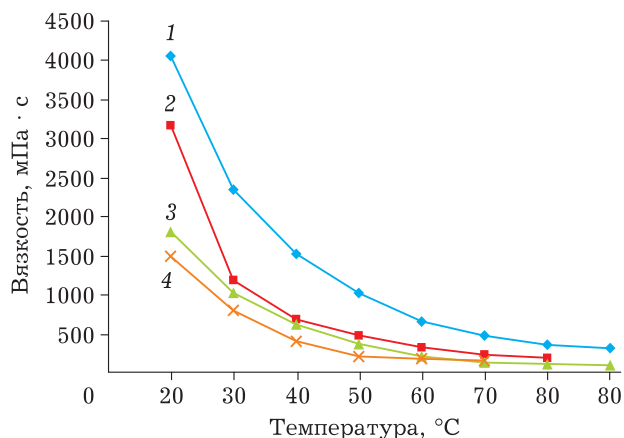


Рис. 5. Температурная зависимость вязкости нефти Усинского месторождения до (1) и после термостатирования с композицией ГБК при температурах: 70 (2), 90 (3) и 120  $^\circ\text{C}$  (4).

ТАБЛИЦА 1

Результаты исследования фильтрационных характеристик модели пласта Усинского месторождения при использовании композиции ГБК

| Модель | Номер колонки | Газопроницаемость колонки, мкм <sup>2</sup> | Отношение подвижностей: до закачки композиции / при фильтрации композиции | Коэффициент нефтевытеснения                 |                               | Максимальный градиент давления при прокачке композиции, МПа/м |
|--------|---------------|---------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------------------------------|
|        |               |                                             |                                                                           | водой / водой и композицией, %              | Прирост за счет композиции, % |                                                               |
| 1      | 1             | 1.505                                       | 1.64 : 1 / 1.45 : 1                                                       | 38.3 / 92                                   | 53.7                          | 8.85                                                          |
|        | 2             | 0.562                                       |                                                                           | 42.4 / 86.8                                 | 44.4                          |                                                               |
| 2      | 1             | 1.870                                       | 2.81 : 1 / 1 : 1.17                                                       | 63.5 <sup>a</sup> + 8.0 <sup>b</sup> / 95   | 23.3                          | 1.95                                                          |
|        | 2             | 0.969                                       |                                                                           | 39.4 <sup>a</sup> + 8.1 <sup>b</sup> / 96.1 | 48.8                          |                                                               |

<sup>a</sup> Коэффициент вытеснения нефти водой при 22 °С.

<sup>b</sup> Коэффициент вытеснения нефти водой при 150 °С.

бонатным цементом терригенного коллектора выделяется CO<sub>2</sub>, который растворяется в нефти и снижает ее вязкость, что способствует увеличению степени извлечения нефти. Кроме того, при высоких температурах (больше 70 °С) в результате взаимодействия с карбонатным коллектором и гидролиза карбамида, входящего в состав композиции, рН композиции повышается с 2.8–3.1 до 8.8–10.0 (рис. 4), и она химически эволюционирует, превращаясь в щелочную нефтевытесняющую композицию, обеспечивающую эффективное нефтевытеснение и пролонгированное воздействие на пласт. После термостатирования с композицией и карбонатным коллектором при температуре выше 70 °С вязкость нефти снижается в 1.2–2.7 раза (рис. 5).

Методом ротационной вискозиметрии исследовали реологические свойства высоковязкой нефти Усинского месторождения до и после термостатирования исходной нефти с кислотной нефтевытесняющей композицией ГБК при температурах 70, 90 и 120 °С. Термостатирование с этой композицией значительно снижает вязкость нефти. Нефть теряет неньютоновские свойства и становится классической ньютоновской жидкостью, т. е. зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига приобретает линейный характер. Кроме того, методом ПМР установлено, что кислотные нефтевытесняющие композиции ГБК имеют деэмульгирующие свойства. Из ПМР-спектров следует, что в результате термообработки нефти с композициями ГБК при различных температурах содержание связанной воды в нефтяной фазе системы “нефть – композиция” снижается, причем чем выше температура термообработки, тем меньше воды остается в нефтяной фазе.

Проведена серия лабораторных экспериментов по изучению фильтрационных характеристик моделей неоднородного пласта и оценке нефтевытесняющей способности кислотной композиции ГБК пролонгированного действия применительно к геолого-физическим условиям пермокарбоневой залежи высоковязкой нефти Усинского месторождения с карбонатным коллектором.

Оценить максимальную эффективность композиций можно при моделировании обработки призабойной зоны нефтенасыщенного пласта, где объем закачиваемых составов многократно превышает поровый объем самой призабойной зоны, т. е. при непрерывной фильтрации композиции. Проведено два эксперимента по обработке композицией ГБК призабойной зоны для тяжелой высоковязкой нефти пермокарбоневой залежи Усинского месторождения при 22 °С (для режима естественных условий разработки) и при 150 °С (для условий пароциклической обработки) для моделей неоднородного пласта с проницаемостью колонок 1.505 и 0.562 мкм<sup>2</sup> (модель 1) и 1.870 и 0.969 мкм<sup>2</sup> (модель 2). Результаты экспериментов приведены в табл. 1 и на рис. 6 (для модели 2).

Эксперименты по моделированию обработки призабойной зоны непрерывной фильтрацией композиции ГБК при температуре 20–150 °С показали ее высокую отмывающую (растворяющую) способность: прирост коэффициента нефтевытеснения составил 54 и 47 % для низкотемпературной обработки колонок 1 и 2 модели 1 соответственно; 31.3 и 56.6 % – для высокотемпературной обработки колонок 1 и 2 модели 2. Суммарный коэффициент нефтевытеснения при обработке призабойной зоны нефтенасыщенного пласта с карбонатным коллектором композицией ГБК (см. табл. 1) по модели 1 неоднородно-

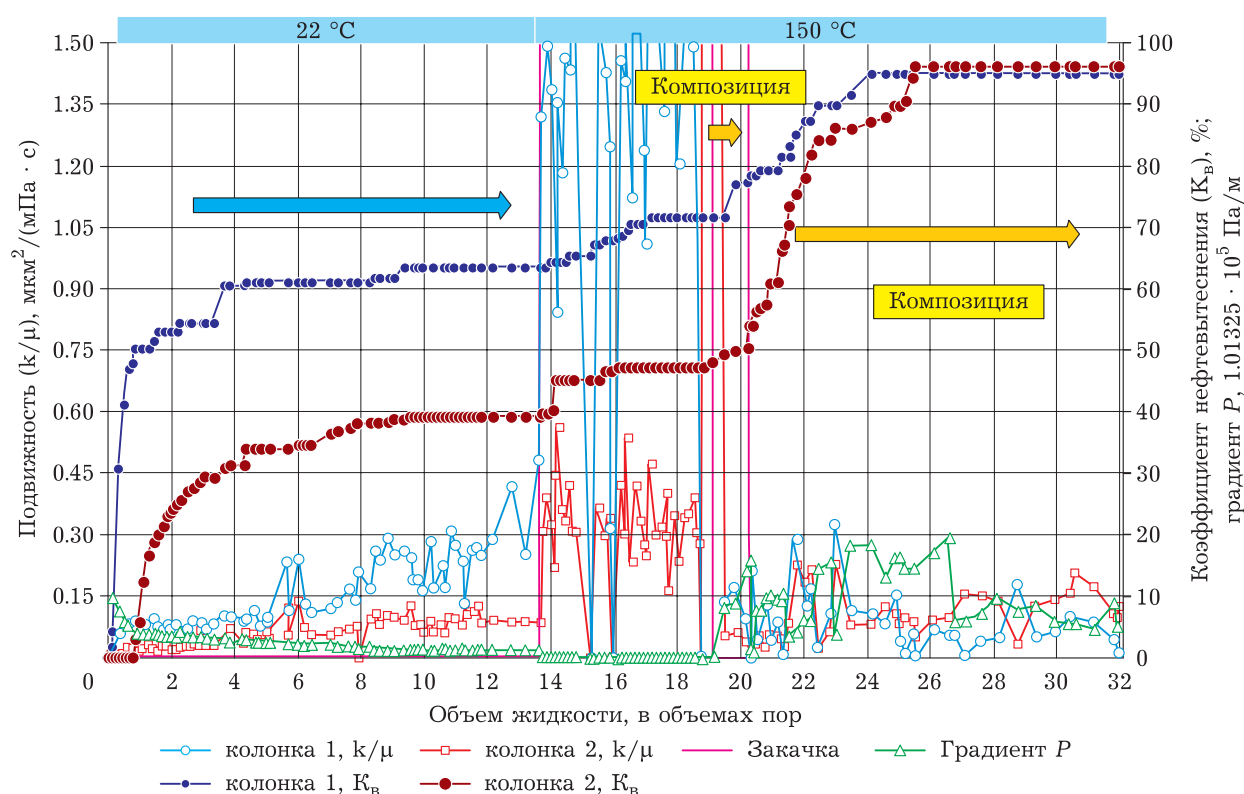


Рис. 6. Фильтрационные характеристики модели пласта Усинского месторождения: изменение подвижности при обработке композицией ГБК при 150 °С. Исходная газовая проницаемость модели: колонка 1 – 1,870 мкм<sup>2</sup>; колонка 2 – 0,969 мкм<sup>2</sup>.

го пласта при моделировании естественного режима разработки и паротеплового воздействия на пласт составил 92,0 % для колонки 1 и 86,8 % для колонки 2, по модели 2 пласта – 95,0 и 96,1 % для колонок 1 и 2 соответственно. Моделирование обработки призабойной зоны карбонатного нефтенасыщенного пласта композицией ГБК на различных стадиях разработки (при низкой и высокой температуре) показало, что обработка объемом композиции, многократно превышающим поровый объем модели, приводит к очень высокому коэффициенту нефтевытеснения – до 92,0–96,1 %. Это свидетельствует о высокой нефтевытесняющей способности композиции ГБК на основе ПАВ и ГЭР, т. е. композиции при непрерывной закачке ведут себя как растворители, практически полностью вытесняя нефть из модели пласта.

При вытеснении нефти оторочками композиции ГБК из неоднородной модели пласта перм-карбонной залежи Усинского месторождения с карбонатным коллектором наблюдался высокий прирост коэффициентов нефтевытеснения (от 24,6 до 60,9 % по отдельным колонкам), суммарный коэффициент нефтевытеснения находился в интервале 66,9–81,5 % в зависимости от проницаемости моделей пласта, остаточной нефте-

насыщенности, величины оторочки и температуры пласта. При этом во всех проведенных экспериментах по моделированию нефтевытеснения с помощью композиций ГБК наблюдался их выравнивающий эффект: подвижности жидкости в различающихся по проницаемости колонках выравнивались после обработок композициями, что в условиях реального пласта может приводить к увеличению его охвата заводнением, за счет вовлечения в разработку менее проницаемых пропластков. Это указывает на применимость композиций для различных по проницаемости коллекторов. Анализ проб воды, отобранных в процессе физического моделирования, позволил проследить эволюцию закачиваемых композиций ГБК. Значения водородного показателя смещались из кислой области (рН 2,8–3,2) в щелочную (при повышении температуры экспериментов) до рН 8,5–8,8; гидролиз карбамида, входящего в состав всех композиций ГБК, с образованием аммиачно-боратной буферной системы высокой емкости приводит к созданию оптимальных условий для работы ПАВ, также входящего в состав композиций.

Таким образом, в результате проведенных экспериментальных исследований установлено, что воздействие на пласт композицией приво-

дит к существенному приросту коэффициента нефтевытеснения. При низких температурах кислотная композиция взаимодействует с карбонатной породой или с карбонатным цементом терригенного коллектора, увеличивая их проницаемость, что способствует дополнительному нефтевытеснению. Кроме того, увеличение коэффициента нефтевытеснения происходит за счет снижения вязкости нефти, вызванного растворением  $\text{CO}_2$ , образующегося при взаимодействии композиции с карбонатным коллектором, а при высоких температурах и при тепловом воздействии происходит реакция гидролиза карбамида с образованием  $\text{CO}_2$  и щелочной буферной системы с высокой емкостью в области значений pH 8.5–8.8. Сочетание влияния кислотной нефтевытесняющей композиции и тепловых методов увеличения нефтеотдачи позволяет эффективно воздействовать на призабойную зону пласта, очищая ее от нефти, приводит к повышению дебита нефти за счет создания новых высокопроницаемых каналов в карбонатном коллекторе. В результате суммарный коэффициент нефтевытеснения в неоднородной модели пласта достигал 92.0–96.1 %.

Кислотные нефтевытесняющие композиции пролонгированного действия на основе ПАВ, аддуктов неорганической многоосновной кислоты, полиола и карбамида применимы для повышения нефтеотдачи и интенсификации добычи нефти за счет увеличения проницаемости пород коллектора и продуктивности добывающих скважин (в широком интервале температур от 10 до 200 °C), наиболее эффективны в карбонатных коллекторах, в частности, пермокарбоновой залежи Усинского месторождения. Композиции обладают замедленной реакцией с карбонатными породами. Совместимость с минерализованными пластовыми водами, снижение набухаемости глин, высокая нефтевытесняющая способность приводят к доотмыву остаточной нефти как из высоко-, так и из низкопроницаемых зон пласта.

В 2014–2018 гг. успешно проведены промышленные испытания технологии увеличения нефтеотдачи и интенсификации добычи нефти с применением кислотной нефтевытесняющей композиции ГБК на основе ПАВ, координирующих растворителей и комплексных соединений на опытных участках пермокарбоновой залежи высоковязкой нефти Усинского месторождения, разрабатываемых на естественном режиме и с применением паротеплового воздействия. Кислотная композиция ГБК на основе ПАВ, координирующих растворителей и комплексных со-

единений показала высокую эффективность в промысловых условиях (рис. 7) и была рекомендована для промышленного применения [2, 6, 23]. Так, после закачки композиции ГБК в десять низкопродуктивных добывающих скважинах пермокарбоновой залежи Усинского месторождения наблюдалось увеличение дебитов по нефти на 5.5–14.8 т/сут, увеличение дебитов по жидкости на 15–25 м<sup>3</sup>/сут (см. рис. 7). 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 период наблюдения 19 месяцев составила ~20 000 т по десяти скважинам (~ 2000 т на скважину).

Опытно-промышленные работы показали высокую эффективность технологии, получены значимые эффекты по увеличению дебита нефти, снижению обводненности и интенсификации разработки. Технология экологически безопасна и эффективна. Для применения на предприятиях нефтедобывающей отрасли получены “Сертификат на применение химпродукта в технологических процессах добычи и транспорта нефти”, выданный АНО ГЦСС “Нефтепромхим”, и “Сертификат соответствия”, выданный ОС ООО “ТехСерт”, а также “Паспорт безопасности”. Следует отметить высокую технологичность данных композиций, их эффективность для разработки месторождений высоковязких нефтей в Арктической зоне, так как они имеют низкую температуру замерзания ((–20)–(–50) °C), экологически безопасны, для их приготовления и закачки используется стандартное нефтепромысловое оборудование. Перспективно промышленное использование технологии для залежей высоковязких нефтей.

Для геолого-физических условий нефтяных месторождений в северных регионах и Арктике на базе проведенных лабораторных экспериментов выполнено компьютерное моделирование поведения кислотных нефтевытесняющих композиций пролонгированного действия на основе ПАВ, аддуктов неорганической многоосновной кислоты, полиола и карбамида в пластовых условиях, создана компьютерная модель и расчетная методика для планирования обработок скважин с применением кислотных композиций на основе ГЭР и ПАВ. На основании исследования механизма действия кислотных нефтевытесняющих композиций пролонгированного действия сделан вывод о характере проникновения композиции в пласт и растворения породы пла-

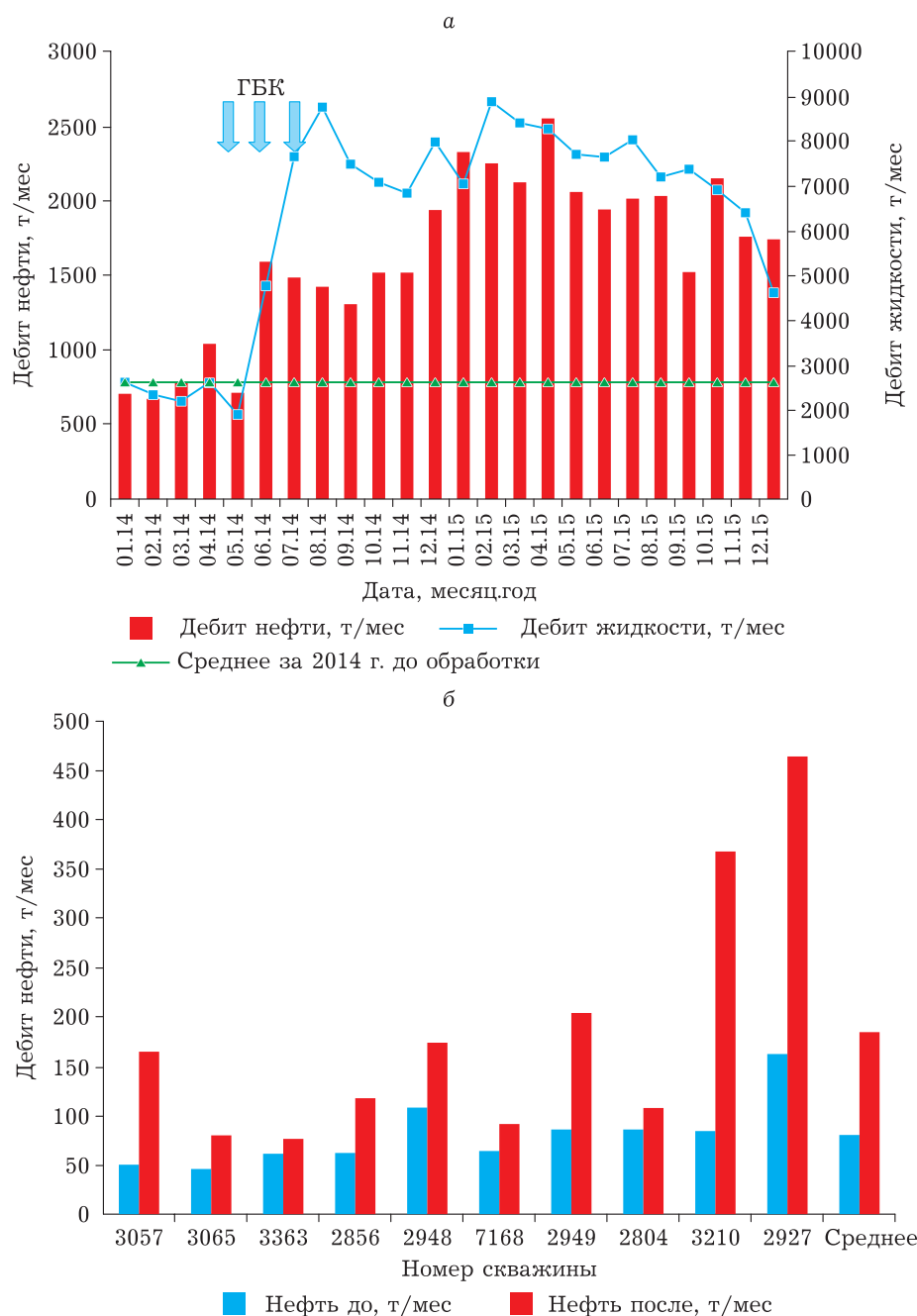


Рис. 7. Результаты опытно-промышленных работ с применением кислотной композиции ГБК на низкопродуктивных добывающих скважинах пермокарбоновой залежи Усинского месторождения: *а* — увеличение дебитов по нефти и снижение обводненности суммарно по десяти добывающим скважинам; *б* — среднее значение месячных дебитов по нефти для отдельных скважин за весь период наблюдения (19 мес.) по отдельным скважинам до и после обработки композицией ГБК.

ста, аналогичного перфорации или образования 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 кислотных композиций на основе ПАВ, координирующих растворителей и комплексных соединений и сформированы рекомендации по подбору скважин-кандидатов для максимизации эффекта обработки. Основными критериями являются

высокая неоднородность пласта и наличие невыработанных запасов нефти, описываемое 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. Создана 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.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Созданы кислотные наноструктурированные нефтевытесняющие композиции для увеличения нефтеотдачи месторождений, в том числе в северных регионах и Арктике. Основой композиций являются новые ГЭР – перспективный класс низкотемпературных систем на принципах “зеленой химии”. В состав ГЭР 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.

Исследованы фазовые равновесия в трехкомпонентных системах “неорганическая многоосновная борная кислота – карбамид – полиол (глицерин, ПЭР)”, являющихся ГЭР. Фазовые диаграммы бинарных систем позволили получить трехкомпонентные системы с заданными свойствами, в частности температурой застывания. В тройных системах “борная кислота – карбамид – глицерин” и “борная кислота – карбамид – ПЭР” при соотношениях компонентов, соответствующих эвтектическим составам, температура потери текучести существенно ниже, чем в бинарных системах, и составляет (–36,8) и 19 °С соответственно. На их основе предложены жидкая низкозастывающая товарная форма и твердая товарная форма нефтевытесняющих композиций.

С использованием трехкомпонентных ГЭР созданы кислотные нефтевытесняющие композиции пролонгированного действия на основе ПАВ, аддуктов неорганической многоосновной кислоты, полиола и карбамида. Композиции имеют низкую температуру замерзания (от –20

до –50 °С) или твердую товарную форму, низкое межфазное натяжение на границе с нефтью, совместимы с минерализованными пластовыми водами. Плотность композиций можно регулировать от 1100 до 1300 кг/м<sup>3</sup>, вязкость – от десятков до сотен мПа·с. Композиции применимы для повышения нефтеотдачи и интенсификации добычи нефти за счет увеличения проницаемости пород коллектора и продуктивности добывающих скважин в широком интервале температур (от 10 до 200 °С), наиболее эффективны в карбонатных коллекторах, в частности, пермокарбоновой залежи Усинского месторождения. Композиции обладают замедленной реакцией с карбонатными породами, что обеспечивает их пролонгированное действие.

В серии лабораторных экспериментов при вытеснении нефти оторочками композиции ГБК из неоднородной модели пласта пермокарбоновой залежи Усинского месторождения с карбонатным коллектором суммарный коэффициент нефтевытеснения находился в интервале 66,9–81,5 % в зависимости от проницаемости моделей пласта, остаточной нефтенасыщенности, величины оторочки и температуры пласта, при этом наблюдался высокий прирост коэффициентов вытеснения нефти по отдельным колонкам (от 24,6 до 60,9 %) и выравнивание фильтрационных потоков. Моделирование обработки призабойной зоны карбонатного нефтенасыщенного пласта композицией ГБК при низкой и высокой температурах показало, что обработка объемом композиции, многократно превышающим поровый объем модели, приводит к очень высокому коэффициенту вытеснения нефти (до 92,0–96,1), что существенно превышает эффект, получаемый от обработки отдельными оторочками, т. е. композиции при непрерывной закачке ведут себя как растворители с высокой отмывающей (растворяющей) способностью, практически полностью вытесняя нефть из модели пласта.

Кислотная нефтевытесняющая композиция ГБК пролонгированного действия на основе ПАВ, координирующих растворителей и комплексных соединений показала высокую эффективность в промысловых условиях при проведении опытно-промышленных работ и была рекомендована для промышленного применения. Так, на десяти низкопродуктивных добывающих скважинах пермокарбоновой залежи высоковязкой нефти Усинского месторождения после закачки композиции ГБК наблюдалось увеличение дебитов по нефти на 5,5–14,8 т/сут, увеличение дебитов по жидкости на 15–25 м<sup>3</sup>/сут. За период наблюде-

ния 19 месяцев прирост дебита по нефти составил в среднем 104 т/мес на скважину, дополнительно добытая нефть ~20 000 т по десяти скважинам (~ 2000 т на одну скважину).

С использованием методов “зеленой химии”, на базе ГЭР, содержащих комплексы многоосновных кислот и кислот Льюиса с координирующими растворителями (полиолами), карбамидом и полициклическим амином, перспективно получение нефтewытесняющих композиций ПАВ с регулируемыми физико-химическими, поверхностно-активными и реологическими свойствами для увеличения нефтеотдачи, а также их твердых и жидких низкозастывающих товарных форм для применения в широком диапазоне климатических условий, включая северные регионы и Арктику.

Применение новых экологически безопасных технологий увеличения нефтеотдачи и интенсификации добычи нефти позволит продлить рентабельную эксплуатацию месторождений, находящихся на поздней стадии разработки, вовлечь в разработку месторождения с трудноизвлекаемыми запасами нефти, в том числе залежи высоковязких нефтей. Масштабное промышленное применение технологий будет способствовать развитию нефтедобывающей промышленности России, расширению ее топливно-энергетической базы.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН 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: WIT press, 2011. 279 p.
- Тарасюк В. М. Высоковязкие нефти и природные битумы // Экологический вестник России. 2014. № 6. С. 22–27.
- Altunina L. K., Kuvshinov V. A., Kuvshinov I. V., Stasyeva L. A. Surfactant-based compositions for enhanced oil recovery in arctic high-viscosity oil fields // Petroleum Chemistry. 2022. Vol. 62, No. 2. P. 169–182.
- Romero-Zeron L. Chemical Enhanced Oil Recovery (cEOR) – A Practical Overview. London: InTechOpen Limited, 2016. 200 p.
- Dong X., Liu H., Chen Z., Keliu W., Ning L., Qichen Z. Enhanced oil recovery techniques for heavy oil and oilsands reservoirs after steam injection (review) // 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 (обзор) // Химия уст. разв. 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, Switzerland: Springer Nature Switzerland AG, 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.
- 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. Petr. 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 Conference Proceedings. 2022. Vol. 2509. Art. 020015.
- Козлов В. В., Шолитодов М. Р., Алтунина Л. К., Стасьева Л. А. Исследование эффективности применения кислотной химической нефтewытесняющей композиции ГБК // Химия уст. разв. 2021. Т. 29, № 2. С. 148–152.
- Алтунина Л. К., Кувшинов В. А., Стасьева Л. А., Кувшинов И. В., Козлов В. В., Шолитодов М. Р. Кислотные композиции для увеличения нефтеотдачи на принципах “зеленой химии” // Сб. докл. III Междунар. научно-практ. конф. “Интегрированное научное сопровождение нефтегазовых активов: опыт, инновации, перспективы”, Пермь, 20–22 окт. 2021 г. С. 216–223.
- Алтунина Л. К., Кувшинов В. А. Физико-химические методы увеличения нефтеотдачи пластов нефтяных месторождений (обзор) // Успехи химии. 2007. Т. 76, № 10. С. 1034–1052.
- Пат. SU 1229647 A1, 1986.
- Шварц Е. М. Взаимодействие борной кислоты со спиртами и оксикислотами. Рига: Зинатне, 1990. 414 с.
- Шварц Е. М., Игнаш Р. Т., Белоусова Р. Г. Взаимодействие полиолов с борной кислотой и моноборатом натрия // Журнал общей химии. 2005. Т. 75, № 11. С. 1768–1774.
- Кувшинов В. А., Алтунина Л. К., Стасьева Л. А., Кувшинов И. В. Исследование кислотности донорно-акцепторных комплексов борной кислоты с полиолами для нефтewытесняющих композиций // Журн. Сибирского федер. ун-та. Сер.: Химия. 2019. Т. 12, № 3. С. 364–373.
- Safaei H. R., Shafiee M. S. V., Davoodi M. Glycerol based ionic liquid with a boron core: A new highly efficient and reusable promoting medium for the synthesis of quinaldines // J. Mol. Liq. 2013. Vol. 180. P. 139–144.
- Шолитодов М. Р. Композиции поверхностно-активных веществ и аддукта неорганической кислоты на основе глубоких эвтектических растворителей (ГЭР) для увеличения нефтеотдачи высоковязких нефтей и их влияние на состав и свойства нефтей. Дис.... канд. хим. наук. Томск, 2022. 169 с.
- Маринчев А. Н., Турбович М. Л., Зенкевич И. Г. Физико-химические расчеты на микро-ЭВМ: Справочник. Л.: Химия, 1990. 252 с.
- 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.