

Введение В международной практике роль воспроизводства сырьевой базы нефтедобычи за счет внедрения современных методов увеличения нефтеотдачи (гидродинамических, тепловых, газовых, химических и т.д.) на основе инновационной техники и технологий быстро растет и становится все более приоритетной. В настоящее время перспективным направлением прироста запасов нефти в мировой нефтедобыче является развитие и промышленное применение современных интегрированных методов увеличения нефтеотдачи (МУН), которые способны обеспечить синергетический эффект в освоении новых и разрабатываемых нефтяных месторождений. Известные методы увеличения нефтеотдачи пластов в основном характеризуются направленным эффектом и воздействуют максимум на одну-две причины, влияющие на состояние остаточных запасов. Классификация методов увеличения нефтеотдачи пластов выглядит следующим образом: 1. Гидродинамические методы: •барьерное заводнение на газонефтяных залежах; •нестационарное (циклическое) заводнение; •форсированный отбор жидкости; •ступенчато-термальное заводнение. 2. Тепловые методы: •паротепловое воздействие на пласт; •внутрипластовое горение; •вытеснение нефти горячей водой; •пароциклические обработки скважин. 3. Газовые методы: •закачка воздуха в пласт; •воздействие на пласт углеводородным газом (в том числе ШФЛУ); •воздействие на пласт двуокисью углерода; •воздействие на пласт азотом, дымовыми газами и др. 4. Химические методы: •методы увеличения коэффициента вытеснения; •методы потокоотклонения и выравнивания профиля приемистости (увеличения коэффициента охвата воздействия); •методы комплексного действия, направленные на увеличение коэффициента вытеснения и охвата пласта воздействием. 5. Группа комбинированных методов С точки зрения воздействия на пластовую систему в большинстве случаев реализуется именно комбинированный принцип воздействия, при котором сочетаются гидродинамический и тепловой методы, гидродинамический и физико-химический методы, тепловой и физико-химический методы и так далее. 6. Методы увеличения дебита скважин Одним из новых и перспективных способов является метод потокоотклонения и выравнивания профиля приемистости. Основные методы потокоотклонения и выравнивания профиля приемистости Такое подразделение носит условный характер. В технологиях выравнивания профиля приемистости реагент закачивается в объеме 5 - 40 м³ на 1 м толщины пласта, а в потокоотклоняющих технологиях - значительно больше. Эти методы наиболее широко начали применяться на поздней стадии разработки месторождений, что связано со снижением эффективности гидродинамических и ряда физико-химических методов на основе ПАВ, кислот и щелочей. Потокоотклоняющие технологии (ПОТ) основаны на закачке в нагнетательные скважины ограниченных объемов специальных реагентов, предназначенных для

снижения проницаемости высокопроницаемых прослоев пласта (вплоть до их блокирования), с целью выравнивания приемистости скважины по разрезу пласта и, тем самым, создания более равномерного фронта вытеснения и уменьшения прорывов воды в добывающие скважины. Данные технологии активно используются в России с 80-х годов прошлого века и в настоящее время значительная часть методов химического заводнения в России связана именно с этими технологиями. В стране применяется около 100 разновидностей ПОТ. К потокоотклоняющим технологиям закачки в пласт относят: - полимеры, полимеры со сшивателями; - полимердисперсные системы (ПДС), коллоидно-дисперсионные системы (КДС), волокнисто-дисперсные системы (ВДС); - вязкоупругие системы (ВУС); - другие осадкогелеобразующие композиции. Применение полимеров Полимерное заводнение заключается в том, что в воде растворяется высокомолекулярный химический реагент - полимер, обладающий способностью даже при малых концентрациях существенно повышать вязкость воды, снижать ее подвижность и за счет этого повышать охват пластов заводнением. Для полимерного заводнения применяют водные растворы полиакриламида, а также полиэтиленоксидов, вязкость которых не снижается в минерализованных водах в отличие от растворов полиакриламида. Основное и самое простое свойство полимеров заключается в загущении воды. Это приводит к такому же уменьшению соотношения вязкостей нефти и воды в пласте и сокращению условий прорыва воды, обусловленных различием вязкостей или неоднородностью пласта. Кроме того, полимерные растворы, обладая повышенной вязкостью, лучше вытесняют не только нефть, но и связанную пластовую воду из пористой среды. Поэтому они вступают во взаимодействие со скелетом пористой среды, то есть породой и цементирующим веществом. Это вызывает адсорбцию молекул полимеров, которые выпадают из раствора на поверхность пористой среды и перекрывают каналы или ухудшают фильтрацию в них воды. Полимерный раствор предпочтительно поступает в высокопроницаемые слои, и за счет этих двух эффектов - повышения вязкости раствора и снижения проводимости среды - происходит существенное уменьшение динамической неоднородности потоков жидкости и, как следствие, повышение охвата пластов заводнением [1,2]. Применение биополимеров Бурное развитие биотехнологии, происходящее в последние годы, привело к появлению возможности использования в нефтяной промышленности биополимеров, которые являются полисахаридами как растительного, так и микробного происхождения [3]. Практическая ценность биополимеров определяется, прежде всего, их способностью в малых концентрациях резко менять реологические свойства водных систем - повышать вязкость, образовывать гели. Эти свойства привлекли внимание нефтедобытчиков, и биополимеры в последние два десятилетия стали применять в практике повышения нефтеотдачи пластов - модификация профиля проницаемости и селективная закупорка [4, 5]. По

сравнению с традиционно применяемыми при добыче нефти водорастворимыми синтетическими полимерами, биополимеры обладают рядом существенных преимуществ, в том числе такими, которые позволяют применять их в очень жестких условиях, где использование синтетических полимеров неэффективно [6]. Биополимеры устойчивы при температурах до 100-120°C, а некоторые представители даже до 150°C, что перекрывает весь температурный диапазон разрабатываемых месторождений. Биополимеры устойчивы в широком интервале pH, как в кислой, так и в щелочной среде. Кроме того, к преимуществам биополимеров по сравнению с другими реагентами можно отнести их безопасность, как для человека, так и для окружающей среды. Важным свойством биополимеров является устойчивость к механической, химической деструкции. Распространенный вид деструкции биополимеров - это разрушение их микроорганизмами, как при хранении, так и при практическом использовании. Таким образом, биологическая деструкция полисахаридов является препятствием для эффективного их применения. Микробные полисахариды имеют ряд преимуществ перед полисахаридами растительного происхождения. Так, эти биополимеры можно получать в необходимых объемах независимо от времени года и климатических условий. Однако микробные экзополисахариды имеют высокую себестоимость из-за значительных затрат на научные исследования, связанные с поиском новых продуцентов, новых технологических решений, из-за высокой стоимости используемых субстратов, энергии и рабочей силы. Растительные полисахариды гораздо дешевле микробных, однако, значительно уступают им по свойствам. Рассмотрим более подробно основных представителей биополимеров. Ксантан(C₃₅H₄₉O₂₉)_n - известный микробный полисахарид, используемый для повышения нефтедобычи [7]. Ксантан является кислым гетерополисахаридом. В состав ксантана входят остатки D-глюкозы, D-глюкуроновой кислоты, D-маннозы в соотношении 2,8:2,0:2,0 соответственно. Структура микробного экзополисахарида ксантана представлена на рисунке 1. Кроме того, он содержит около 4,7% ацетильных групп и около 3% остатков пировиноградной кислоты, связанных с остатками глюкозы в боковых цепях в виде циклического кетала. Ксантан может применяться для извлечения нефти из иссякающих месторождений, в которых остаточная нефть адсорбируется на различных породах, содержащихся в нефтеносных пластах и не вымывается из них водой. Он термостабилен, устойчив к действию электролитов, сохраняет вязкость в засоленных растворах, не адсорбируется твердыми частицами. Рис. 1 - Структура микробного экзополисахарида ксантана В этом направлении разработана технология применения композиционных систем на основе ксантановых биополимеров - технология «Ксантан», которая впоследствии успешно прошла промысловые испытания на месторождениях ОАО «Татнефть» и в данный момент имеет статус промышленно внедряемых работ [8] Назначение технологии «Ксантан»:

повышение охвата пластов заводнением, путём создания в промытых зонах пласта высокопрочных гелевых блоков из ксантановых биополимеров. Условия применения: неоднородные терригенные или карбонатные коллекторы порового или трещиновато-порового типа; проницаемость - не менее 0,1 мкм²; температура пласта - от 15 до 50°С; вязкость нефти - от 4 до 300 мПа·с; приемистость нагнетательных скважин - не менее 150 м³/сут; закачиваемая вода - пресная или сточная; обводненность добываемой продукции по участку составляет до 98%. Соотношения компонентов, мас. %: ксантан 0,05-0,3; ацетат хрома и/или хромкалиевые квасцы 0,005-0,2; вода остальное. Причем после закачки заданного объема состава осуществляют технологическую выдержку продолжительностью от 3 до 10 суток. Технология «Ксантан» позволила дополнительно добыть 560 тыс. т нефти в среднем, 1040 т на одну скважино-обработку [9].

Склероглюкан - нейтральный гомополисахарид, в котором остатки глюкопиранозы связаны β-(1,3)-связями. Склерглюкан синтезируется в среде на основе глюкозы. Склерглюкан легко растворяется в воде, образуя псевдопластичные растворы, pH и концентрации солей. Трехвалентные катионы (Cr³⁺, Al³⁺, Fe³⁺) могут вызывать гелеобразование, отмечена нечувствительность склероглюкана к действию одно- и двухвалентных катионов, а также то, что склероглюкан термостабильнее, чем ксантан. Продукт БП-92 - полисахарид, который является результатом процесса жизнедеятельности микроорганизмов *Azotobacter vinelandii* ВКПМ В-5933 [10].

Отличительной особенностью продукта БП-92 является то, что в макромолекуле биополимера содержатся карбоксильные, карбонильные и гидроксильные группы, способные образовывать комплексные соединения. Макромолекулы БП-92 имеют жесткую структуру. К основной цепи присоединено 5-20% (от общего числа функциональных групп) кислых гидрофильных групп, позволяющих полимеру растворяться в воде и придающие ему химическую активность, и гидрофобные остатки жирных кислот C₁₂, C₁₆ и C₁₈. Наличие данных функциональных групп позволило предложить продукт БП-92 в качестве основы сшитой полимерной системы, где в качестве сшивателя применялись хромокалиевые квасцы. Известны различные полимердисперсные системы на основе продукта БП-92, различающиеся типом наполнителя. В качестве дисперсной фазы могут выступать глинопорошок, пластик, крахмал [11].

Биополимер продукт БП-92 и композиции на его основе прошли промышленную апробацию в Западной Сибири при решении задач выравнивания профиля приемистости и ограничения водопритока. Дополнительная добыча нефти при этом составляет от 250 до 3000 тонн на одну тонну БП-92, в зависимости от геолого-физических условий, стадии разработки и других факторов, а среднее значение удельной эффективности - более 500 тонн нефти/тонну БП-92. При многократных обработках, более 3-5, удельная эффективность снижается до уровня 100-500 тонн нефти/тонну БП-92 (по данным ОАО Славнефть-

Мегионнефтегаз, РИТЭК). Симусан - экзополисахарид, синтезированный *Acinetobactersp*, представляет собой кислый гетерополисахарид и состоит из остатков нейтральных сахаров глюкозы, галактозы, маннозы, рамнозы, этерифицированных жирными кислотами лауриновой, пальмитиновой, пальмитолеиновой, стеариновой, олеитуральной жидкости. Культуральная жидкость *Acinetobactersp* хорошо смешивается с пресной водой, однако практически не растворяется в минерализованных пластовых водах. Водные растворы культуральной жидкости плохо фильтруются через образцы породы пласта, что приводит к монотонному снижению проницаемости керна вплоть до забивки и прекращения фильтрации. Жидкое стекло обеспечивает химическое взаимодействие с молекулами биополимера, биоПАВ и солями многовалентных металлов пластовой минерализованной воды, что в итоге приводит к образованию прочной армирующей сетки, которая эффективно снижает водопроницаемость промытых зон и повышает охват пласта заводнением. Композиция закачивается в нагнетательную или добывающую скважину, продвигается в высокопроницаемых пропластках, в низкопроницаемых зонах глубина проникновения значительно меньшая. По истечении определенного времени гелеобразования жидкая композиция превращается в вязкоупругий гель по всему объему, заполненному раствором. Регулирование осадкообразования в пласте достигается величиной объема буферной оторочки пресной воды. В работе [12] установлено, что композиционная система на основе растворов щелочной плазмолизованной биомассы, Симусана и многовалентных металлов минерализованной пластовой воды образует агрегативно устойчивую эмульсию повышенной вязкости на фронте вытеснения нефти в пласте, реализуется механизм селективной закупорки сравнительно высокопроницаемых пластов, приводящий к выравниванию фронта дренирования и увеличению охвата пласта. На месторождениях НГДУ Аксаковнефть при закачке композиционной системы на основе Симусана на Раевском месторождении в результате закупорки высокопроницаемых участков снизилась проницаемость пласта, увеличилась нефтеотдача, позволившая добыть 14 674 т дополнительной нефти. На Шкаповском и Знаменском месторождениях за счет применения композиционной системы добыто 10 828 т нефти. Экономический эффект от закачки композиционной системы составил 73 483 тыс. руб./год [13]. С целью создания отечественного биополимера для применения в качестве реагентов селективной водоизоляции на кафедре физической и коллоидной химии РГУ нефти и газа был синтезирован кислый полисахарид Ритизан. Комплексный экзополисахарид Ритизан, синтезируемый штаммом бактерий *Paracoccus denitrificans*, состоит из нейтрального и двух кислых полисахаридов, один из которых ацилирован. Были проведены промысловые испытания, выявившие значительную эффективность применения Ритизана в качестве реагента для выравнивания профилей приемистости [3].

Гуаровая камедь - это нейтральный водорастворимый полисахарид, получаемый из семян гуарового дерева, *Cyanoposistetragonolobus*, и имеет общую структуру галактоманнанов. Гуаран - функциональный полисахарид в гуаровой камеди, состоит из основной цепи (1→4) β-D-маннопирозидовых частей, замещённых в 0-6 положениях одиночными боковыми цепями α-D-галактопиранозы. Структурная формула Гуарана представлена на рисунке 2. Отношение маннозы к галактозе составляет примерно 1,6:1, в зависимости от источника и метода получения. Гуаровая камедь растворяется в полярных растворителях, образуя сильные водородные связи. Степень растворения гуаровой камеди и вязкость в общем случае возрастают с уменьшением размеров частиц, уменьшением pH, и возрастанием температуры. Степень растворения уменьшается в присутствии растворённых солей и других веществ, образующих связи с водой, таких как сахароза [14].

Рис. 2-Структурная формула Гуарана

Одной из новых разработок ТатНИПИнефти, направленных на увеличение коэффициента охвата пластов заводнением, является технология применения композиционных систем на основе гуаровой камеди - технология «ГУАР» [15]. Механизм действия: блокирование высокопроницаемых обводнившихся зон пластов гелеобразующими композициями или низкоконцентрированными растворами гуаровой камеди с индукторами гелеобразования (для высокопроницаемых коллекторов) и последующее перераспределение фронта заводнения на неохваченные воздействием продуктивные пропластки. Условия применения: неоднородные по проницаемости коллекторы. Соотношения компонентов, масс. %: гуаровая камедь 0,2-0,5, оксид цинка 0,03-0,05 и ацетат хрома 0,02-0,1 или оксид магния 0,02-0,04 и ацетат хрома 0,01-0,12, вода остальное. Выдержку осуществляют от 3 до 5 суток [16]. В настоящий момент технология «ГУАР» проходит опытно-промысловые испытания на месторождениях ОАО «Татнефть», входе которых дополнительно добыто 46 тыс.т нефти [8].

Применение вязкоупругих систем (ВУС) В связи с дефицитом и дороговизной химических реагентов представляют интерес методы воздействия на пласт различными водоизолирующими материалами индивидуально или в сочетании с интенсифицирующими реагентами. В качестве реагента, выравнивающего проницаемость неоднородность пластов, используются композиции на основе полимеров со сшивающими агентами, образующие гели в пластовых условиях. По своим реологическим свойствам эти гели значительно превосходят характеристики раствора полимера. Как правило, при разработке композиционных систем ориентируются на использование недефицитных, недорогих, технологичных в использовании и транспортировании химических продуктов. В связи с этим была изучена возможность получения гелей с использованием систем на основе полиакриламидов в виде композиционных составов со сшивателями в водах высокой и низкой минерализации. Принцип воздействия вязкоупругой системы на основе использования полиакриламида

аналогичен методам, описанным выше. Проникая в наиболее промытые пропластки, полиакриламид, реагируя со сшивателем и пластовой водой, образует эластичную массу, закупоривающую каналы и поры. Метод позволяет выравнивать профили приемистости нагнетательных и притока добывающих скважин, изменять направление фильтрационных потоков, увеличивать степень извлечения нефти за счет изменения охвата послойно-неоднородного пласта воздействием и подключения в работу ранее не работающих пропластков, снижая количество воды в продукции добывающих скважин. Рецептура вязкоупругих систем (ВУС) подбирается с учетом типов и свойств коллектора, состава закачиваемой воды. Применение волокнисто-дисперсной системы (ВДС) Технология увеличения конечного коэффициента нефтеотдачи высокообводненных послойно-неоднородных пластов с применением волокнисто-дисперсной системы (ВДС) заключается в последовательно чередующейся закачке в пласт через нагнетательные скважины водных суспензий древесной муки и глины. Древесная мука (ДМ), поступающая в высокопроницаемые прослои неоднородного пласта, благодаря наличию на своей поверхности тончайших волокнистых ответвлений фибрилл, за счет сил физического взаимодействия закрепляется на стенках пор. Более мелкие частицы глины, при нагнетании их вслед, задерживаются фибриллами древесной муки, в результате чего образуется стойкая к размыву структурированная волокнисто-дисперсная система и уменьшается сечение промытых каналов породы пласта. С течением времени древесная мука, и глина предельно набухают, усиливая закупоривающий эффект. Древесная мука в отличие от других применяемых реагентов или материалов в технологиях по увеличению нефтеотдачи пластов (полиакриламида, карбоксиметилцеллюлозы и др.) не подвергается деструкции, не обладает биоцидными свойствами, экологически чиста и ее производство основано на использовании ресурсообеспеченных материалов. Применение гелеобразующей композиции на основе силиката натрия Одним из эффективных методов воздействия на обводненные неоднородные пласты, испытанным и внедренным в промысловых условиях, является процесс селективной изоляции водопроводящих каналов водоизолирующими составами на основе силиката натрия. В основе технологии применения силикатных составов лежит способность силиката натрия взаимодействовать с ионами поливалентных металлов или другими агентами с образованием водорастворимых осадков CaSiO_3 , MgSiO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или гелеобразных систем. В результате взаимодействия кремневокислого натрия (жидкого стекла) с соляной кислотой образуется гель кремневой кислоты по схеме: $\text{NaSiO}_3 + 2\text{HCl} = \text{H}_2\text{SiO}_3 + 2\text{NaCl}$. В качестве изолирующего материала для закупоривания водонасыщенных пластов в скважинах силикагель должен отвечать определенным требованиям, а, именно, нужно, чтобы время начала его схватывания было достаточным для того, чтобы его можно было ввести в пласт,

не опасаясь преждевременного схватывания смеси в трубах. С другой стороны, после введения смеси в поровое пространство время начала схватывания не должно быть очень большим. Перспективность использования гелеобразующих растворов (ГОР) на основе силиката натрия для проведения изоляционных работ обусловлена технологичностью приготовления раствора и закачки его в пласт, достаточно низкой стоимостью реагентов и их не токсичностью, высокой прочностью образующегося геля и т.д.[17]. Заключение Мировой опыт свидетельствует, что востребованность современных потокоотклоняющих методов повышения нефтеотдачи растет, их потенциал в увеличении извлекаемых запасов внушителен. Этому способствует и то обстоятельство, что себестоимость добычи нефти с применением современных методов по мере их освоения и совершенствования непрерывно снижается и становится вполне сопоставимой с себестоимостью добычи нефти традиционными промышленно освоенными методами.