

А. К. Вахитова, А. А. Елпидинский, Р. Р. Рахматуллин,
Н. Ю. Башкирцева

РАЗРАБОТКА ПОТОКООТКЛОНЯЮЩЕЙ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ НЕФТЕПРОМЫСЛОВ НА ОСНОВЕ БИОПОЛИМЕРА И ПОЛИЭФИРОВ

Ключевые слова: нефть, гель, биополимер, полиэфир.

В статье рассматривается разработка потокоотклоняющей композиции для нефтепромыслов на основе биополимера и полиэфиров. Отмечено принципиальное влияние характеристик воды (пресная или минерализованная) на процесс гелеобразования. Исследовано влияние различных типов солей и их смесей на выход геля.

Keywords: oil, gel, biopolymer, polyether.

In article researching of a composition rejecting a stream for petrocrafts on the basis of biopolymer and polyethers is being considered. Basic influence of characteristics of water (fresh or mineralized) on process of formation of gel is noted. Influence of various types of salts and their mixes on a gel exit is investigated.

Введение

Разработка любого нефтяного месторождения классическим методом заводнения неизбежно сопровождается существенным снижением дебита скважин по нефти, хотя степень отбора от начальных балансовых запасов, при этом, еще достаточно низка и составляет 40-50%. Нефть удерживается в пласте за счет сил адсорбции, капиллярных сил, а также по причине неравномерного вытеснения нефти водой, в результате чего в низкопроницаемых пластах и пропластках остается значительное количество нефти. [1, 2] В этом случае для повышения коэффициента нефтеотдачи пласта начинают применяться третичные методы нефтеизвлечения, использующие механизмы, преодолевающих в той или иной степени силы, удерживающие нефть в пласте, изменяющие свойства пластов, содержащихся в них флюидов и закачиваемых агентов [1, 3].

Потокоотклоняющие технологии, выравнивающие профиль заводнения нефтяных пластов и вовлекающие в разработку обойденные нефтяные участки, являются наиболее востребованными – без них сегодня не разрабатывается практически ни одно крупное месторождение России. Их сущность заключается во введении в промытые водой участки пласта гелеобразующих составов, замедляющих движение воды в высокопроницаемых зонах, ускоряющих – в низкопроницаемых, и, тем самым, повышающих коэффициент охвата пласта заводнением. Среди множества модификаций потокоотклоняющих композиций одними из наиболее перспективных представляются составы на основе биополимеров микробиологического и растительного происхождения. Преимуществами этих реагентов являются высокая стойкость против механической, термокислотной деструкции и совместимость с высокоминерализованными пластовыми водами [1].

Целью наших исследований являлись получение и исследование водных потокоотклоняющих составов на основе

биополимера «Б-1» растительного происхождения и отработанной смеси полиэфиров «Б-2».

Свойства состава в зависимости от вариантов смешения

Прежде чем приступить к изучению составов, было выявлено, что на выход геля и его свойства влияет порядок смешения при одних и тех же концентрациях применяемых веществ.

Оптимальным порядком смешения с точки зрения рационального приготовления оказался, вариант при котором поочередно смешиваются вода + Б-1 + отработанная смесь полиэфиров «Б-2», так как в этом случае наблюдается наибольший выход геля. Данный порядок смешения будет в дальнейшем использован как базовый.

Выход и свойства получаемых гелей при базовом методе смешения

Для определения оптимальных концентраций гелеобразующих компонентов были исследованы составы с различным содержанием полимера «Б-1» и смеси полиэфиров «Б-2» (таблица 1). К 100 г воды последовательно добавлялись от 0,3 до 1% (на массу воды) биополимера «Б-1» и от 1 до 50% смеси полиэфиров «Б-2». Смесь перемешивалась на магнитной мешалке и через сутки, путем фильтрования раствора и высушивания отделенного геля, определялась масса последнего.

Отмечено, что изменяется не только выход геля, но и его структура. Были получены как сшитые гелевые структуры, так и структуры, состоящие из мелких и крупных дисперсных частиц. Как мы предполагаем, предпочтительным является получение мелких частиц, которые при образовании в пласте томпонировали бы хорошо промытые участки пласта, перенаправляя, таким образом, водный поток в обойденные участки. С этой точки зрения, а также учитывая то, что полимер «Б-1» является наиболее дорогим компонентом разрабатываемого состава, оптимальными представляются концентрации «Б-1» и «Б-2» 0,5% и 5-10% соответственно. В этом случае выход геля желательной структуры наиболее высок.

Таблица 1 – Выход геля (% масс.) через сутки после смешения при различном соотношении гелеобразующих компонентов

Содержание Б-1, % масс. на воду \ Содержание «Б-2», % мас. на воду	0,3	0,5	1,0
1	-	-	0,46 ²
5	2,65 ²	9,12 ²	7,02 ²
10	0,63 ³	4,30 ²	7,81 ³
15	1,96 ³	3,79 ³	5,98 ¹
20	1,33 ¹	3,17 ¹	5,19 ¹
25	1,17 ¹	2,70 ¹	4,55 ¹
30	1,19 ¹	2,57 ¹	4,30 ¹
40	0,87 ¹	2,06 ¹	4,01 ¹
50	0,77 ¹	1,95 ¹	3,58 ¹

¹ – цельный, плотно сшитый гель; ² – гель, состоящий из мелких разрозненных гелиевых частиц; ³ – гель, состоящий из крупных разрозненных гелиевых частиц.

Выход и свойства получаемых гелей на различных типах вод

С целью выявления закономерностей при получении гелей, которые помогут в дальнейших исследованиях, готовим составы на различных типах вод, в первом случае на пресной воде, во втором на пластовой воде Азнакаевского месторождения с плотностью 1180 кг/м³. Пресная вода используется для того, чтобы точно определить наличие и выход геля без влияния солей, содержащихся в пластовой воде.

Приготовление составов осуществляли по базовому варианту: вода + биополимер «Б-1» + отработанная смесь полиэфиров «Б-2» с эффективным перемешиванием. Выдержка проводилась в течение 1 и 24 часов. Декантирование геля от фильтрата производили через сито с размером ячеек 1 мм. Сушка геля - 24 часа.

Состав на пресной воде образует гель при выдержке в течение как 1 часа, так и 24 часов. Следует отметить, что наибольшее количество геля можно получить, выдержав состав в течение 24 часов. Среднее значение выхода геля при выдержке в течение 1 часа равно 3,78 г. Данное значение принимаем как контрольное, относительно которого будем отталкиваться при анализе результатов, формировании таблиц и построение гистограмм.

Состав, содержащий в качестве основы пластовую воду, образует гель при выдержке в течение 24 часов, но не образует в течение 1 часа. Соли содержащиеся в пластовой воде влияют на наличие и выход геля: гель либо не образуется, либо образуется в небольших количествах и с неудовлетворительными свойствами.

Возможно, такое влияние объясняется тем, что клубки молекул применяемого в работе биополимера, растворяясь в полярных

растворителях, в данном случае в воде, благодаря сольватации раскручиваются, образуя сильные водородные связи. Об этом свидетельствуют ограниченная подвижность молекул воды и возрастание вязкости раствора. Степень растворения уменьшается в присутствии растворённых солей, которые образуют связи с водой. Это ведет к неполному взаимодействию между отработанной смесью полиэфиров «Б-2» и биополимером при образовании гелеобразной массы. Вследствие чего гель либо не образуется из-за недостатка растворенных молекул биополимера, либо образуется, но в небольшом количестве. Следовательно, ионы растворенных солей пластовой воды препятствуют действию сил, вызывающих межмолекулярную сшивку между компонентами гелеобразующей системы, а значит, влияют на наличие и выход геля при его образовании.

Поэлементный состав пластовой воды Азнакаевского месторождения показывает, что основными веществами, растворенными в пластовой воде, являются хлориды, сульфаты и карбонаты щелочных и щелочноземельных металлов. Диссоциируя в воде, указанные соединения образуют ионы: Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- .

Вероятно, что ионы либо по отдельности, либо в комплексе влияют на образование органического геля.

Влияние различных минеральных солей на образование органического геля

Для выявления влияния различных минеральных солей при получении гелей готовим рабочие составы на водной основе с различными солями с заданной степенью минерализации. Заданная степень минерализация достигалась путем растворения определенного количества соли в пресной воде. Степень минерализации воды выбиралась, основываясь на данных по минерализации пластовых вод различных месторождений, растворимости минеральных солей в воде.

Приготовление рабочих составов, осуществляли по схеме: минерал. вода + биополимер «Б-1» + отработанная смесь полиэфиров «Б-2» с эффективным перемешиванием. Выдержка проводилась в течение 1 и 24 часов.

В работе были исследованы растворы таких минеральных солей, как NaNO_3 , MgCl_2 , CaCl_2 , MgSO_4 , NaCl , CaCO_3 , NaHCO_3 и их смеси.

По итогам опытов стало видно, что выход геля на воде минерализованной солями NaCl , MgCl_2 и CaCl_2 как минимум не ухудшается, а наоборот увеличивается, в среднем на 5-20%, относительно контрольного значения. Возможно, что присутствие в воде ионов: Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} и Cl^- не препятствует образованию связей и поперечной сшивке между компонентами гелеобразующей системы.

Влияние минеральной соли MgSO_4 на структурообразование органического геля зависит от её концентрации в воде. При небольших

концентрациях соль MgSO_4 ухудшает процесс образования связей между компонентами системы, а при значительных способствует.

Присутствие в воде ионов соли NaNO_3 , в небольших количествах, отрицательно влияет на процесс гелеобразования. Однако точно сказать, на какую из стадий образования геля влияют ионы Na^+ и NO_3^- затруднительно. Возможно, ионы препятствуют полному растворению биополимера в воде, тем самым снижая выход геля. Кроме этого, возможен вариант, при котором Na^+ и NO_3^- затрудняют межмолекулярную сшивку между биополимером и отработанной смесью полиэфиров «Б-2».

Для выхода геля на основе воды минерализованной NaHCO_3 наблюдается общая тенденция к увеличению геля с увеличением соли в воде. При этом если сравнивать с контрольным значением, то выход увеличивается незначительно, за исключением состава с максимальной степенью минерализации NaHCO_3 . Здесь наблюдается резкое увеличение выхода геля, которое можно объяснить присутствием нерастворенных кристаллов соли. Следует отметить, что кристаллы соли выступали в роли центров структурообразования геля.

В случае же с CaCO_3 четкая зависимость между выходом геля и содержанием соли в воде не просматривается.

Проанализировав полученные результаты и изучив влияние минеральных солей по отдельности на образование органического геля, применяемого для тампонирувания нефтяных пластов, становится очевидно, что минеральные соли по отдельности не дают того же влияния на наличие и выход геля, как пластовая вода.

Влияние смесей минеральных солей на образование органического геля

Для представления более четкой картины по поведению исследуемых минеральных солей в процессе гелеобразования готовим составы на основе воды, которая минерализована смесью различных солей. Соотношение солей в смеси варьируется в заданных пределах, которые были выбраны исходя из поэлементного состава пластовой воды. Возможно, что смесь различных минеральных солей окажет такое же влияние, как и пластовая вода, на наличие и выход геля. Предположение было сделано из следующих соображений: что взаимное действие солей будет сильнее, чем по отдельности, и что растворенные соли будут вступать в обменные реакции с образованием новых веществ, способных препятствовать или способствовать действию сил, вызывающих межмолекулярную сшивку между компонентами гелеобразующей системы.

Исходя из результатов, можно с уверенностью говорить, что практически во всех случаях совместное действие вышеуказанных солей смеси, с постоянным компонентом CaCO_3 , на образование геля практически не отличается от действия по отдельности. Однако совершенно другая картина наблюдается в случае со смесью

солей CaCO_3 и MgSO_4 . Здесь выход геля превышает как значение контрольного опыта, так и, что особенно интересно, выходы гелей на воде минерализованной теми же солями по отдельности при тех же концентрациях. Свойства полученных гелей имеют схожие свойства и являются вполне удовлетворительными.

Практически во всех случаях смешивания солей с постоянным компонентом NaHCO_3 выход полученных гелей значительно больше контрольного значения. Особенно отчетливо это проявляется на смеси CaCl_2 и NaHCO_3 . Причиной в данном случае, по-видимому, служат минеральные соли, которые образуются в результате химической реакции при растворении CaCl_2 и NaHCO_3 в воде. Именно они способствуют образованию связей и поперечной сшивке компонентов состава. При этом количество геля увеличивается с увеличением минеральных солей полученных в ходе реакции, и во всех случаях превышает выход геля на воде минерализованной только гидрокарбонатом натрия с тем же содержанием, без участия хлорида кальция. Однако полученные гелевые системы имеют низкие прочностные свойства.

По результатам опытных данных, делаем вывод, что остальные варианты смешения солей не влияют на структурообразование геля так же, как пластовая вода. Об этом свидетельствует выход полученных гелей, который не уменьшился по сравнению с контрольным значением, а наоборот увеличился. Следует отметить, что практически во всех случаях отчетливо наблюдается схожая зависимость выхода геля от степени минерализации воды. При этом наибольший выход соответствует максимальной степени минерализации. Наибольший же интерес представляет смесь солей MgSO_4 и CaCl_2 . Здесь наблюдается рекордный выход полученного геля, который почти в 7 раз больше контрольного значения, при максимальной минерализации воды. Зависимость выхода геля от содержания солей MgSO_4 и CaCl_2 в смеси представлена на рисунке 1.

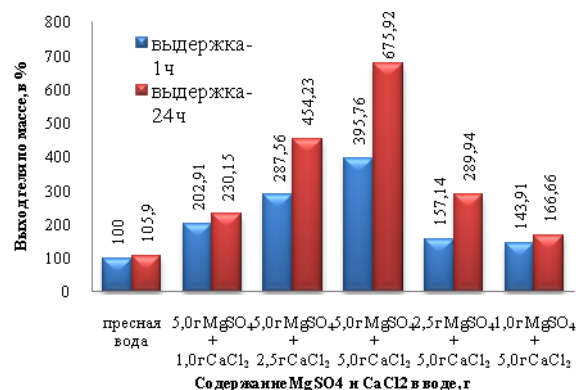


Рис. 1 – Зависимость выхода геля от содержания солей MgSO_4 и CaCl_2 в смеси

Однако стоит отметить, что полученный гель содержал в себе нерастворимый осадок CaSO_4 , образовавшийся при растворении в воде солей

MgSO₄ и CaCl₂. Поэтому судить о реальном количестве образовавшегося геля не приходится.

В целом же, можно сделать вывод, что изученные нами составы, содержащие смеси минеральных солей не показывают тех же результатов, которые показывают составы на пластовой воде

Таблица 2 – Солевые растворы минеральных солей и их смесей

Минеральные соли	Общая суммарная ионная сила раствора	pH раствора
NaCl	0,017 ÷ 1,71	6,95
MgCl ₂	0,0315 ÷ 3,15	7,25
CaCl ₂	0,027 ÷ 2,7	6,84
MgSO ₄	0,033 ÷ 3,32	7,43;7,18
NaNO ₃	0,0117 ÷ 1,17	7,31;7,21
CaCO ₃	0,02 ÷ 0,08	7,30
NaHCO ₃	0,298 ÷ 1,99	8,06

Заключение

В общем, по работе прослеживается несколько интересных закономерностей, которые необходимо отметить:

- гель вбирает в себя из раствора взвеси, не растворившиеся кристаллы соли и другие, плохо растворимые частицы;

- показатель pH не влияет на образование геля, так как все используемые солевые растворы показали pH = 7,0÷8,0, т.е. практически нейтральная среда (таблица 2);

- результаты, показанные смесями солей, отличаются от результатов показанных теми же солями, но образованными другими солями в ходе обменных реакций в растворе.

Литература

1. Муслимов Р.Х. Современные методы повышения нефтеизвлечения: проектирование, оптимизация и оценка эффективности: Учебное пособие. – Казань: Изд-во «Фэн», 2005. – 688 с.
2. Кондратьев, И.А. Экспериментальная установка для исследования процесса водогазового воздействия при вытеснении вязких нефтей [Текст] / И.А. Кондратьев, Н.Р. Батраков, А.В. Радаев, А.Н. Сабирзянов А.Н., А.А. Мухамадиев, Р.Р. Галимзянов // Вестник Казанского технологического университета. - 2013. - №6. -С. 199-200
3. Балахонцев, В.В. Инновации в нефтяной промышленности как первый шаг к высокоэффективной добычи нефти [Текст] / Балахонцев В.В., Балахонцев Е.А., Хузин Р.Р. // Вестник Казанского технологического университета. - 2012. - №18. -С. 225-226.

© А. К. Вахитова – студ. каф. химической технологии переработки нефти и газа КНИТУ, alina4616@mail.ru; А. А. Елпидинский – канд. техн. наук, доц. той же кафедры, sinant@yandex.ru; Р. Р. Рахматуллин - канд. хим. наук, доц. каф. технологии основного органического и нефтехимического синтеза; Н. Ю. Башкирцева – д-р техн. наук, проф., декан факультета нефти и нефтехимии, bashkircevan@bk.ru.