

На правах рукописи

МАЗАЕВ Владимир Владимирович

**ДВУХФАЗНАЯ ФИЛЬТРАЦИЯ ЖИДКОСТЕЙ В ПОРИСТЫХ
ГИДРОФИЛЬНЫХ СРЕДАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ
КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ ГИДРОФОБИЗАТОРАМИ**

Специальность 02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Тюмень 2004

Работа выполнена в ОАО «Сибирский научно-исследовательский институт нефтяной промышленности»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор

Захаров Матвей Сафонович

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор

Андреев Олег Валерьевич

кандидат технических наук,

ведущий научный сотрудник

Белей Иван Ильич

Ведущая организация:

Тюменское отделение

ОАО «СургутНИПИнефть»

Защита состоится « 25 » июня 2004 г. в 16 часов в зале им. А.Н. Косухина на заседании Диссертационного совета Д 212.273.06. в Тюменском государственном нефтегазовом университете по адресу: 625000, г. Тюмень, ул. Володарского, 38. Тел./факс 8 (3452) 25-08-52.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Тюм ГНГУ.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2004 г.

Ученый секретарь

Диссертационного совета,

доктор химических наук,

профессор

И.Г. Жихарева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. На процесс извлечения нефти из пласта большое значение оказывают смачиваемость поверхности породы и направленность действия капиллярных сил. Первоначально при закачке воды в гидрофильный коллектор происходит смачивание поверхности закачиваемым агентом, при этом капиллярные силы способствуют пропитке породы водой и более полному вытеснению нефти из пористой среды. На более поздних стадиях заводнения нефть в гидрофильном коллекторе рассредоточена и находится в виде микроэмульсии, пленочной нефти или отдельных фрагментов, удерживаемых капиллярными силами в микропорах. Поэтому полное вытеснение нефти затруднено.

Более эффективно извлечение нефти из коллекторов, имеющих смешанную смачиваемость, когда на поверхности гидрофильной породы присутствуют отдельные гидрофобные участки. В этом случае вытеснение нефти происходит по механизму, характерному для гидрофильного коллектора, но при этом гидрофобная поверхность способствует коалесценции остаточной нефти и вовлечению ее в процесс фильтрации.

Несомненный интерес представляет изучение влияния гидрофобизирующих веществ на процессы смачивания и капиллярной пропитки гидрофильных материалов, а также их влияние на характер двухфазной фильтрации воды и нефти в пористой среде. Такие исследования необходимы при выборе наиболее эффективных реагентов для воздействия на нефтяной пласт и при разработке рекомендаций по их практическому использованию.

Цель и задачи работы. Целью настоящей работы являлось исследование влияния кремнийорганических гидрофобизирующих веществ на смачиваемость горных пород и процессы фильтрации несмешивающихся жидкостей, а также на разработку и внедрение технологии увеличения нефтеотдачи пластов с использованием кремнийорганического эмульсионного состава гидрофобизирующего действия.

Для реализации поставленной цели были сформулированы следующие основные задачи:

- исследование влияния химически активного (триметилхлорсилан) и инертного (полиметилсилоксан) гидрофобизирующих веществ на смачиваемость стеклянной поверхности;
- исследование влияния модифицирования поверхности силохрома полиметилсилоксаном (ПМС) на адсорбцию воды и метанола;
- исследование влияния триметилхлорсилана (ТМХС) на фильтрационно-емкостные свойства горных пород и капиллярную пропитку водой и керосином;
- исследование влияния гидрофобизаторов на фильтрационные свойства моделей пласта и процесс вытеснения нефти;
- разработка технологии увеличения нефтеотдачи пластов (УНП) с использованием эмульсионного гидрофобизирующего состава;
- проведение промысловых испытаний технологии УНП на опытных участках и анализ эффективности выполненных работ.

Научная новизна. Определены зависимости краевого угла смачивания поверхности стекла, модифицированной ПМС и составами на его основе, от концентрации реагента, кратности, времени и температуры обработки. Установлено, что в результате физической адсорбции кремнийорганического полимера на поверхности стекла образуется устойчивое гидрофобное покрытие. Определены величины теплоты адсорбции воды и метанола на силохроме, модифицированном ПМС, что показало образование на поверхности носителя участков со смешанной смачиваемостью. Рассмотрено влияние гидрофобизации поверхности на капиллярную пропитку образцов природных песчаников и процессы фильтрации воды и керосина. Показано, что частичная гидрофобизация поверхности приводит к увеличению фазовой проницаемости по керосину в 1,1-1,5 раза. Установлено увеличение фильтрационного сопротивления при закачке воды в модель нефтяного пласта, обработанную

эмульсионным гидрофобизирующим составом, при сохранении ее фильтрационно-емкостных свойств.

Практическая значимость. Показана возможность применения инертных ПМС для гидрофобизации гидроксилсодержащих носителей при температурах ниже температуры деструкции полимера. Обоснована применимость эмульсионных гидрофобизирующих реагентов на основе полиметилсилоксанов для регулирования процесса разработки нефтяных месторождений и разработана новая технология увеличения нефтеотдачи пластов. Определены стадия разработки месторождения и оптимальные параметры работы нагнетательных скважин для наиболее эффективного использования технологии УНП.

Внедрение результатов работы. Проведены испытания технологии УНП на терригенных коллекторах ряда месторождений Западной Сибири.

На защиту выносятся следующие положения.

- Результаты исследований влияния полиметилсилоксанового полимера и условий обработки на характер смачивания и адсорбционные свойства гидрофильных поверхностей;
- Результаты исследований влияния химически активных и инертных гидрофобизаторов на фильтрационно-емкостные свойства пористых сред;
- Новая технология увеличения нефтеотдачи пластов на основе кремнийорганических эмульсионных составов гидрофобизирующего действия, а также результаты исследований влияния таких составов на процессы вытеснения нефти из терригенных пород-коллекторов.

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертационной работы доложены на научно-практической конференции, посвященной 25-летию СибНИИНП «Состояние, проблемы, основные направления развития нефтяной промышленности в XXI веке» (Тюмень, 2000); Первой научно-практической конференции «Проблемы нефтегазового комплекса Западной Сибири и пути повышения его эффективности» (Когалым, 2001); научно-технической конференции,

посвященной 90-летию со дня рождения В.И. Муравленко «Нефть и газ: Проблемы недропользования, добычи и транспортировки» (Тюмень, 2002); Седьмой научно-практической конференции «Пути реализации нефтегазового потенциала ХМАО» (Ханты-Мансийск, 2003); Всероссийском симпозиуме «Хроматография и хроматографические приборы» (Москва, 2004).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 12 печатных работ, в том числе 3 патента.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, 6 глав (в т.ч. первая – обзорная), выводов, списка литературы и приложений. Результаты диссертации изложены на 166 страницах машинописного текста, содержат 15 рисунков, 20 таблиц. Список литературы включает 139 наименований.

Автор выражает благодарность научному руководителю Захарову М.С. за помощь и консультации при выполнении работы, а также заведующему лабораторией физико-химических методов анализа Тюм ГУ Третьякову Н.Ю. за помощь при проведении специальных исследований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы.

В первой главе проведен обзор научной-технической литературы, посвященной проблеме смачивания гидрофильных и гидрофобных поверхностей и его влияния на действие капиллярных сил. Рассмотрены различные методы определения характера смачиваемости поверхностей и пористых материалов. Представлены результаты по исследованию влияния различных ПАВ на движение жидкостей в капиллярах и пористых средах. Рассмотрены основные особенности фильтрации воды и нефти в гидрофильных и гидрофобных коллекторах. Приведены материалы по применению гидрофобизирующих веществ для обработки гидрофильных коллекторов. Проведена оценка перспектив применения различных

кремнийорганических гидрофобизаторов для регулирования смачивания нефтяного пласта.

Во второй главе приведены этапы выполнения поставленной задачи, намечен комплекс изучаемых показателей, представлены методы их определения. Для проведения исследований выбраны реагенты, материалы и определены их основные характеристики. В качестве химически активного кремнийорганического гидрофобизатора был выбран триметилхлорсилан (ТМХС), а в качестве инертного – полиметилсилоксан ПМС-350 с вязкостью $357,8 \cdot 10^{-6}$ м²/с. Были использованы также эмульсионные составы на основе полиметилсилоксанов: КЭ 10-01, содержащий 70 % масс. ПМС-350 и 2,2 % масс. НПАВ, и «Экстракт-700» с содержанием основного вещества - 10 % масс. и НПАВ – 4 % масс.

При проведении фильтрационных экспериментов использовали керн и дегазированную нефть ряда месторождений Западной Сибири. В экспериментах по определению скорости капиллярной пропитки и относительных фазовых проницаемостей использовали образцы экстрагированного керна пластов группы БС₁₀ Ефремовского и Мамонтовского месторождений, выпиленные параллельно напластованию. Керновый материал образцов представлен однородными мелкозернистыми песчаниками с близкими литологическими характеристиками.

В ходе выполнения исследований определяли следующие характеристики: смачиваемость поверхности стекла – методом сидящей капли и методом капиллярного подъема; теплоту адсорбции – методом газовой хроматографии; изотермы адсорбции - с использованием проявительных хроматограмм; проницаемость по газу – на установке ГК-5; скорость капиллярной пропитки – весовым методом; проницаемость по воде и керосину – на установке УИПК; фильтрационные эксперименты по вытеснению нефти из насыпных моделей пласта – проводили на модифицированной установке УИПК. Плотность и вязкость жидкостей определяли стандартными методами.

Для обработки экспериментальных данных использовали методы математической статистики и вычислительной техники.

В третьей главе приведены результаты экспериментов по определению краевых углов смачивания водой поверхности стекла, модифицированной различными гидрофобизаторами, и рассмотрено влияние различных внешних факторов. Исследована также адсорбция воды и метанола на силохроме, модифицированном ПМС.

В работе определены условия использования ПМС и эмульсионных составов на его основе в качестве гидрофобизаторов при температурах ниже температуры начала деструкции (250 °С), выше которой происходит химическое связывание полимера с поверхностью. Рассмотрено влияние температуры, времени и кратности обработки, а также концентрации реагента на смачиваемость модифицированной поверхности. Определения краевых углов смачивания проводили методом сидящей капли (табл. 1).

Таблица 1

Результаты определения краевого угла смачивания водой модифицированной поверхности стекла, обработанной при различных температурах ($\theta_0 = 42,5^\circ$)

Модифицирующий раствор	Время обработки поверхности, с	Значение краевого угла смачивания при различных температурах обработки, θ°				
		100	115	130	150	200
1 %-ный раствор ПМС-350 в гексане	1	99,2	101,3	104,0	104,5	104,5
	3600	90,2	96,8	98,7	101,5	101,5
1,43 %-ный раствор КЭ 10-01 в воде	3600	57,1	72,6	88,5	92,3	92,3

Для стеклянных пластин, обработанных раствором реагента «Экстракт-700» с концентрацией 1,25, 2,5 и 5,0 % масс. и высушенных при температуре 100 °С, значения краевых углов смачивания водой составили: 52,0, 55,2 и 56,7 °. Показано, что более низкие значения краевых углов в этом случае по сравнению с реагентом КЭ 10-01 обусловлены высокой относительной концентрацией НПАВ в составе реагента «Экстракт-700».

Результаты определения краевых углов смачивания поверхности стекла, модифицированного раствором ПМС в гексане различной концентрации при различном времени обработки, представлены в табл. 2.

Таблица 2

Значения краевого угла смачивания водой поверхности стекла, обработанной растворами ПМС-350 различной концентрации

Концентрация ПМС-350 в гексане, масс. %	Значение краевого угла смачивания поверхности при различной длительности обработки, θ°			
	1 с	60 с	1 час	24 часа
1,0	104,5	102,4	101,5	99,6
0,1	95,3	94,7	94,5	94,9
0,01	84,6	83,7	81,5	81,7
0,001	65,5	63,4	65,5	72,1
0,0001	52,4	53,5	58,2	60,3

Для сравнения были приготовлены образцы стекла, обработанного ТМХС, который взаимодействует с поверхностью стекла с образованием химической связи. Результаты определения краевых углов смачивания гидрофобизированной поверхности стекла водой приведены на рис 1.

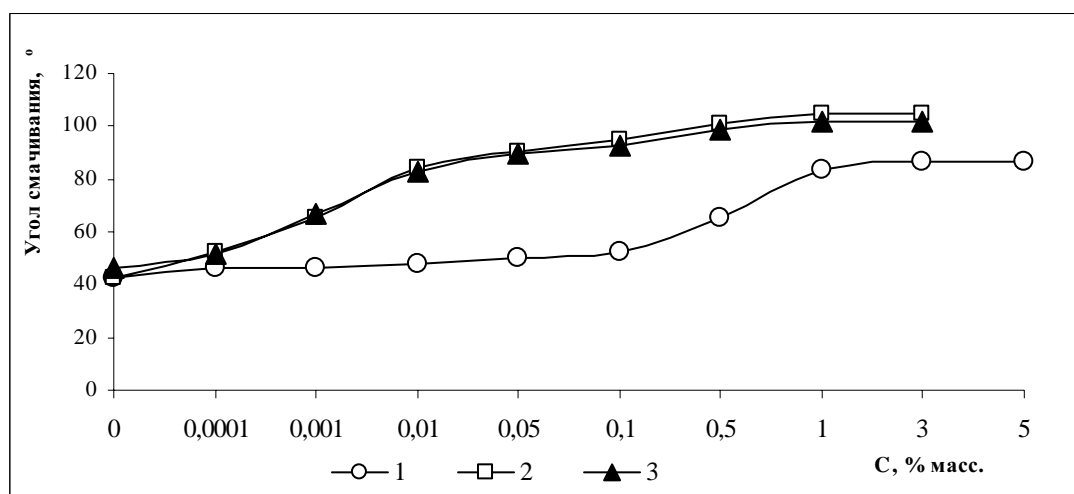


Рис. 1. Зависимость краевого угла смачивания водой поверхности стекла, модифицированной ТМХС (1) и ПМС-350 (2, 3), от концентрации реагента в растворе. Методы определения: 1, 2 – метод сидящей капли; 3 - метод капиллярного подъема.

Методом капиллярного подъема изучено влияние температуры на значение краевого угла смачивания. Установлено, что при температуре

75 °С значения θ для концентраций 0,0001; 0,001; 0,01; 0,1 и 1,0 % масс. составляют 69,1; 77,6; 92,2; 94,3 и 98,6 °, соответственно. Таким образом, гидрофобные свойства поверхности с ростом температуры сохраняются.

При использовании составов, приготовленных на основе ПМС, в условиях нефтяного пласта (вода – нефтяная среда) обработанная поверхность породы будет подвержена действию различных факторов. Для оценки устойчивости гидрофобного покрытия модифицированную поверхность стекла до термообработки обрабатывали растворителями. Условия обработки и значения краевых углов приведены в табл. 4.

Таблица 4

Значения краевого угла смачивания водой модифицированной поверхности стекла после обработки водой и гексаном при различных условиях

Модифицирующий раствор	Условия обработки модифицированной поверхности			Значение краевого угла смачивания, θ °
	растворитель	температура, °С	время воздействия	
1 %-ный раствор ПМС-350 в гексане	вода	50	1 час	95,7
	вода	90	1 час	93,9
	гексан	50	1 час	85,4
	гексан	50	3 час	81,0
	гексан	50	72 час	80,4
1,43 %-ный раствор КЭ 10-01 в воде	вода	60	1 час	82,2
	вода	90	1 час	63,3
	вода	60	72 час	64,9
	вода*	60	72 час	78,6
	вода**	60	72 час	81,7

* - после выдержки пластины в течение 24 часов воду заменили;

** - выдержка в избытке воды.

Установлено, что после обработки водой поверхности стекла, модифицированной раствором ПМС-350 в гексане, значение краевого угла несколько снижается относительно первоначального, полученного в оптимальных условиях. При обработке модифицированной поверхности чистым гексаном краевой угол смачивания первоначально резко снижается

от 104,5 до 85,4 °, а затем даже при длительной выдержке в растворителе остается практически на том же уровне.

Таким образом, модифицирование поверхности стекла раствором ПМС-350 в гексане происходит в результате физической адсорбции полимера, при этом часть реагента адсорбируется необратимо. За счет этого поверхность стекла остается частично гидрофобизированной. По-видимому, адсорбция происходит за счет образования водородных связей. Возможно также физическое взаимодействие между атомами кремния полимера и поверхностными атомами кислорода носителя.

При обработке поверхности стекла, модифицированного 1,43 %-ным раствором КЭ 10-01, дистиллированной водой происходит интенсивное снижение краевого угла с 92,3 ° до 63-64 °, Это указывает на активную десорбцию кремнийорганического полимера с изучаемой поверхности в присутствии НПАВ. При этом разница между начальным и конечным углами смачивания увеличивается с ростом температуры и увеличением длительности обработки поверхности.

При обработке модифицированной поверхности избытком воды в результате преимущественной десорбции НПАВ краевой угол остается практически неизменным (82,2 и 81,7 °, соответственно). Аналогичный результат получен при обработке избытком воды поверхности, модифицированной растворами реагента «Экстракт-700». Установлено, что после выдержки в воде и термообработки краевой угол смачивания для 2,5 %-го раствора составил 72,3 °, (увеличился на 17,1 °).

Таким образом, в результате удаления НПАВ с поверхности носителя после его обработки эмульсионным составом на основе ПМС образуется поверхность с гидрофобными свойствами. Этот подход может быть реализован при закачке эмульсионного состава в нагнетательные скважины нефтяного пласта, где происходит прокачка значительного объема воды через поровое пространство породы.

Характер влияния ПМС на поверхностные свойства пористых носителей был установлен при проведении хроматографических исследований по определению теплоты адсорбции паров воды и метанола на силихроме С-80 и силихроме С-80, обработанном раствором ПМС.

Сравнительный анализ хроматографических кривых показал, что после модифицирования силихрома ширина хроматографических пиков для обоих веществ уменьшается, а сами пики становятся более симметричными, т.е. поверхность становится более однородной.

Для исходного и модифицированного носителей построены графики зависимости $\lg V_g$ (V_g – удерживаемый объем) от $1/T$. На основании чего были рассчитаны теплоты адсорбции для воды и метанола (рис. 2).

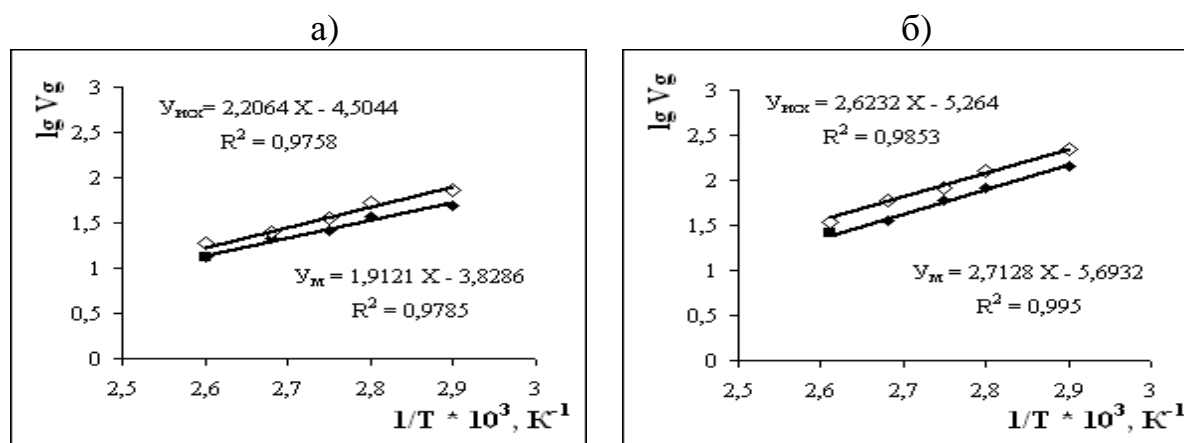


Рис. 2. Графики зависимости $\lg V_g$ от $1/T$ для воды (а) и метанола (б) при адсорбции на исходном ($Y_{исх}$) и модифицированном (Y_m) силихроме.

Теплота адсорбции воды Q_a^B на исходном силихроме составляет 42,16 (кДж/моль); на модифицированном - 33,45 (кДж/моль). Теплота адсорбции метанола Q_a^M на исходном силихроме составляет 50,13 (кДж/моль); на модифицированном - 51,85 (кДж/моль). Таким образом, в результате обработки силихрома полиметилсилоксаном адсорбционные свойства носителя изменились. При этом теплота адсорбции воды уменьшилась на 20,7 %, а теплота адсорбции метанола увеличилась на 3,4 %.

Полученные результаты указывают на то, в отсутствие химической связи между ПМС и носителем происходит миграция молекул полимера по поверхности силихрома. Поэтому сплошное гидрофобное покрытие не

образуется, а происходит формирование отдельных гидрофобных участков, т.е. наблюдается частичная гидрофобизация поверхности.

По данным хроматографических исследований были проведены соответствующие расчеты и построены изотермы адсорбции воды и метанола на поверхности исходного и модифицированного силохрома. Типичные изотермы адсорбции представлены на рис. 3.

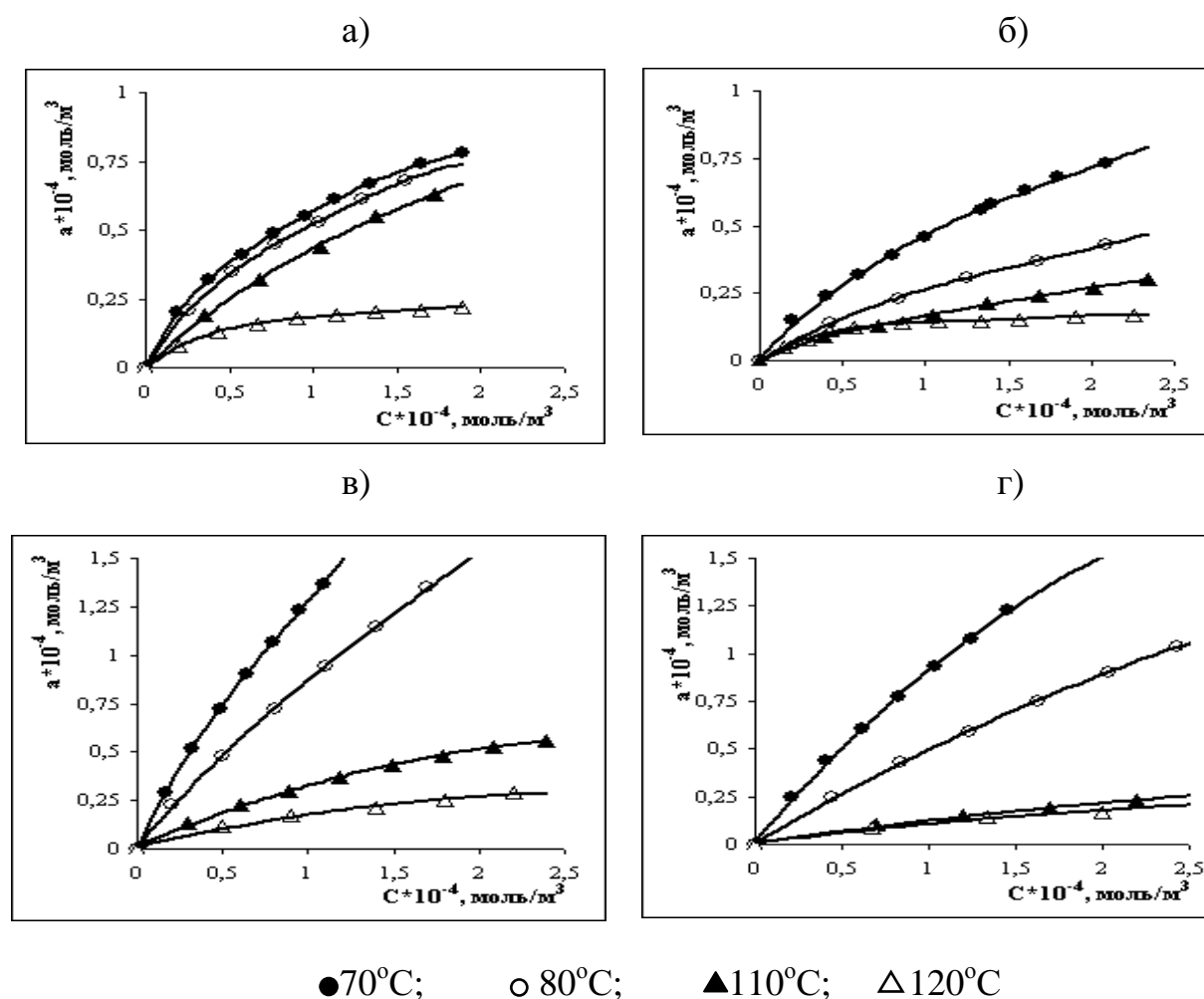


Рис. 3. Изотермы адсорбции для воды (а, б) и метанола (в, г) при различных температурах на исходном (а, в) и модифицированном (б, г) силохроме.

Анализ полученных зависимостей показал, что они описываются уравнением Фрейндлиха. При этом установлено, что в области равновесных концентраций $(1 - 2,5) \cdot 10^{-4}$ моль/м³ адсорбция воды при температуре 70 °С на модифицированном носителе снижается на 10-15 % по сравнению со значениями для исходного силохрома. При росте температуры до 110 °С адсорбция паров воды на исходном силохроме

суммарно снижается незначительно (не более, чем 20-35 %), в то время как для модифицированного силохрома изменение значений адсорбции более выражено (в 1,7-1,8 раза) уже при увеличении температуры с 70 до 80 °С.

Полученные данные подтверждают вывод об образовании на поверхности носителя после его модифицирования гидрофобных участков. При этом большая часть поверхности сохраняет гидрофильные свойства.

В четвертой главе представлены данные определения капиллярных и фильтрационно-емкостных свойств (ФЕС) образцов керна до и после их обработки химически активным гидрофобизатором триметилхлорсиланом.

В ходе проведения экспериментов по модифицированию поверхности образцов керна раствором ТМХС в гексане установлено, что открытая пористость и проницаемость образцов до и после обработки практически не изменяется (табл. 5).

Таблица 5

Результаты определения проницаемости и пористости исходных и модифицированных образцов керна

Характеристика породы образца	Проницаемость по газу, *10 ⁻¹⁵ м ²		Пористость, %	
	до обработки	после обработки	до обработки	после обработки
Мелкозернистый песчаник. Обломочная часть содержит кварц и полевой шпат.	20,2	19,5	18,4	18,2
Глинистый цемент представлен каолинитом с примесью хлорита и гидрослюд	109,4	108,6	19,5	19,4
	305,0	306,2	20,6	20,6
	817,1	821,6	23,1	23,2

При определении скорости капиллярной пропитки образцов керна водой и керосином выявлено, что средние скорости насыщения образцов водой и керосином во всем диапазоне проницаемостей отличаются незначительно. В то же время при сравнении начальных скоростей капиллярной пропитки установлены различия в свойствах исходных и модифицированных образцов керна. При этом скорость пропитки образцов водой после обработки значительно меньше, чем до нее, а начальные скорости пропитки керосином остаются практически неизменными (рис. 4).

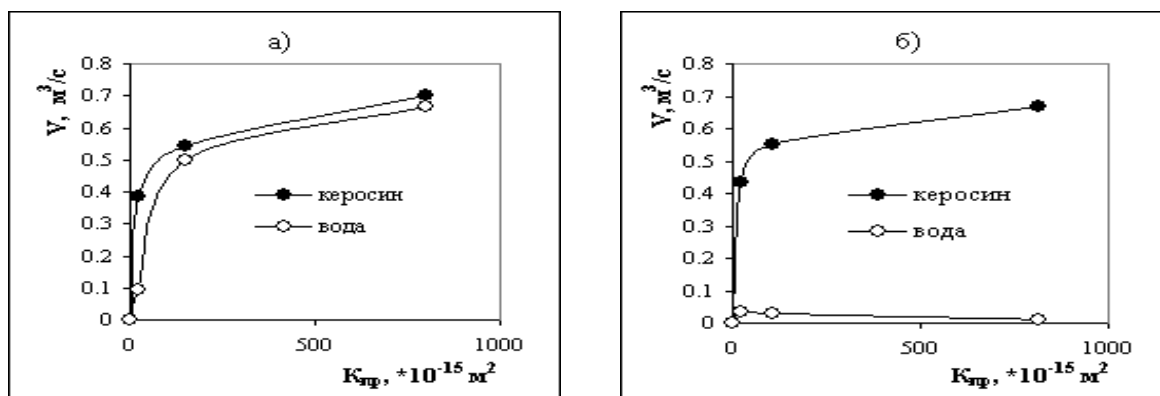


Рис 4. Зависимость начальной скорости капиллярной пропитки гидрофильных (а) и модифицированных (б) образцов ядра водой и керосином от их абсолютной проницаемости.

Такая совокупность свойств указывает на однотипный характер смачивания большей части поверхности породы модифицированных и исходных образцов ядра. Это указывает на то, что однократная обработка носителя мономерным гидрофобизатором не приводит к изменению типа смачивания его поверхности.

В ходе работы определяли фазовую проницаемость образцов ядра по керосину при остаточной водонасыщенности и проницаемость по воде при остаточной насыщенности керосином. На основании полученных результатов были рассчитаны значения относительных фазовых проницаемостей образцов (рис. 5).

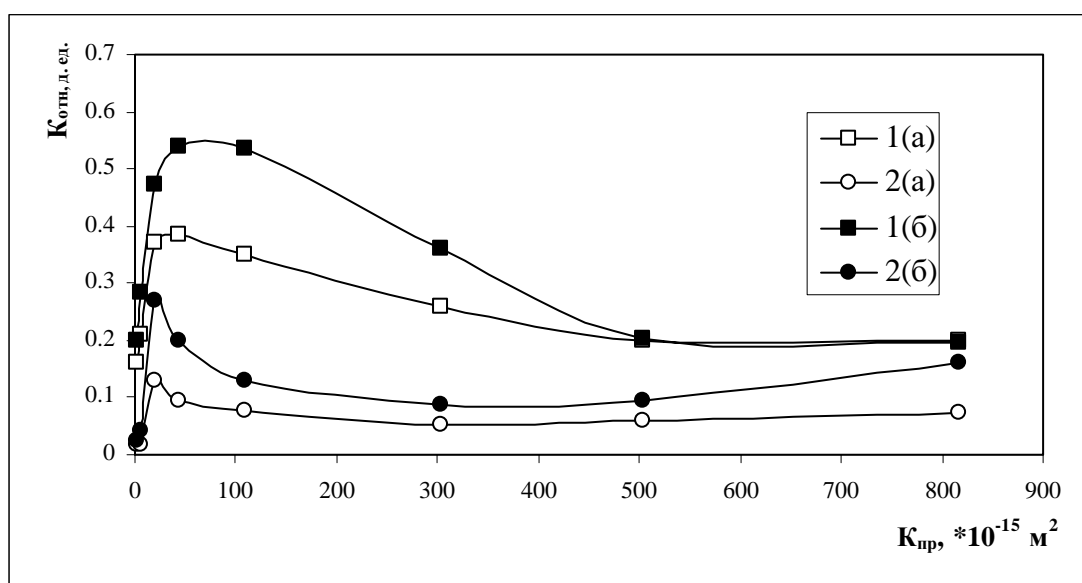


Рис. 5. Зависимость относительной проницаемости по керосину (1) и воде (2) от абсолютной проницаемости ядра до (а) и после (б) гидрофобизации.

Установлено, что относительные фазовые проницаемости по воде для исходного и модифицированного образцов существенно отличаются при абсолютных проницаемостях до $100 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2$ и более $500 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2$, в то время как относительные фазовые проницаемости по керосину существенно отличаются при проницаемостях в интервале $(100 - 504) \cdot 10^{-15} \text{ м}^2$.

Полученные для гидрофильного ядра зависимости удовлетворительно согласуются с известными данными и вписываются в общепринятую модель, согласно которой соотношение относительных фазовых проницаемостей для воды при остаточной нефтенасыщенности и нефти при остаточной водонасыщенности в гидрофильных коллекторах равно 0,3. Для гидрофобных пород-коллекторов это значение близко к 1,0.

Значения соотношений относительных фазовых проницаемостей для воды и керосина при минимальном содержании другой фазы для изученных гидрофильных образцов ядра представлены в табл. 7.

Таблица 7

Соотношение относительных фазовых проницаемостей по воде и керосину для исходных и гидрофобизированных образцов ядра

Образец	Зависимость соотношения $K_{отн.в}/K_{отн.к}$ от абсолютной проницаемости, $\cdot 10^{-15} \text{ м}^2$							
	1,0	5,0	20,2	44,2	109,4	304,3	504,7	818,3
исходный	0,12	0,09	0,36	0,29	0,22	0,21	0,29	0,37
гидрофобизированный	0,12	0,15	0,45	0,48	0,24	0,24	0,44	0,80

Для исходных образцов ядра (за исключением наименее проницаемых) соотношение $K_{отн.в}/K_{отн.к}$ изменяется в пределах от 0,21 до 0,36 (в среднем 0,29), что удовлетворительно совпадает с величинами, характеризующими гидрофильные породы.

Для гидрофобизированных образцов ядра полученные результаты отличаются от описанных в специальной литературе значений, как для гидрофильных, так и для гидрофобных пород-коллекторов. Сравнимые значения $K_{отн}$ для воды и керосина, что характерно для гидрофобных пород-коллекторов, установлены только для наиболее проницаемого образца

($818,3 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2$). Для других образцов керна соотношение относительных проницаемостей значительно ниже: от 0,24 до 0,48 (в среднем – 0,44; наименее проницаемые образцы не учитывались).

Полученные данные подтверждают, что при обработке поверхности образцов керна триметилхлорсианом образуется гетерогенное покрытие, когда одновременно присутствуют гидрофильные и гидрофобные участки, т.е. поверхность обладает смешанной смачиваемостью.

В пятой главе представлены результаты лабораторных испытаний эмульсионных составов, приготовленных на основе реагента «Экстракт-700», на линейных и неоднородных моделях нефтяного пласта.

Установлено, что обработка водонасыщенной модели пласта водными растворами реагента «Экстракт-700» при комнатной температуре приводит к гидрофобизации поверхности породы и снижению скорости фильтрации воды в 18-20 раз, а в отдельных случаях фильтрация воды полностью прекращается. При этом снижения проницаемости моделей по газу не происходит. С ростом температуры на каждые 10°C скорость фильтрации воды через модель пласта увеличивается в 1,2-1,4 раза. При снижении температуры происходит обратный процесс.

На основании этого сделан вывод о предпочтительном использовании кремнийорганических эмульсионных составов для обработки моделей пласта с охлажденной «призабойной зоной» (ПЗП), которые наиболее достоверно описывают особенности нефтяных пластов, находящихся на поздней стадии разработки.

В результате проведения экспериментов на неоднородных моделях пластов, представленных двумя параллельными колонками различной проницаемости с дезинтегрированным керном (аналоги пропластков пласта), с охлажденной ПЗП и соотношением проницаемостей $1 : (2,7-3,1)$, установлено, что после вытеснения нефти водой и закачки 2,5 %-ного раствора реагента «Экстракт-700» происходит перераспределение скоростей фильтрации жидкостей и дополнительное извлечение нефти.

Прирост коэффициента вытеснения нефти по наименее проницаемому пропластку в среднем составил 14,1 %, скорость фильтрации жидкости увеличилась в 1,1 раза. Для высокопроницаемого пропластка коэффициент вытеснения нефти увеличился на 9,0 %, а скорость фильтрации снизилась в 1,3 раза.

Для определения оптимальных условий применения реагента «Экстракт-700» был проведен ряд экспериментов в зависимости от стадии разработки месторождения и текущей нефтенасыщенности пласта. Рассмотренные варианты представлены в табл. 8.

Таблица 8

Результаты исследования нефтewытесняющих свойств реагента «Экстракт-700» на неоднородных моделях пласта

Нефтенасыщенность модели пласта, особые условия эксперимента	Коэффициент вытеснения нефти водой K_v , % *	Соотношение скоростей фильтрации жидкости в колонках		Кратность увеличения давления в системе, $\Delta P / \Delta P_0$	Конечный коэффициент вытеснения нефти ΔK , % *
		до закачки реагента	после закачки реагента		
остаточная, охлажденная «ПЗП»	64,8	2,9	2,0	2,7	74,6
	53,4				69,7
остаточная, -	66,3	2,9	2,2	1,8	68,4
	54,2				61,1
начальная, -	0	3,0	2,8	1,1	64,5
	0				56,2
нефтенасыщенность 50 %, охлажденная «ПЗП»	56,2	3,7	2,6	0,9	72,6
	21,3				60,2
начальная, закачка 0,38 % раствора	0	3,2	2,4	1,1	70,5
	0				62,4

* - значения показателей для высокопроницаемого и низкопроницаемого пропластков.

Исходя из полученных результатов следует, что закачка реагента более эффективна на поздних стадиях разработки, когда значительная доля нефти извлечена. В этом случае наблюдается максимальное изменение скоростей фильтрации жидкостей в колонках модели пласта и значительное увеличение коэффициента вытеснения нефти.

Эффективность вытеснения нефти с использованием реагента «Экстракт-700» была сопоставлена с результатами эксперимента, в

котором использовался НПАВ (WOF-P 100), рекомендуемый для использования в технологиях увеличения нефтеотдачи пластов.

Таблица 9

Результаты экспериментов по вытеснению нефти композициями на основе реагентов «Экстракт-700» и НПАВ WOF-P100

Состав композиции, % масс.	Параметры процесса вытеснения			
	до закачки композиции		после закачки композиции	
	отношение скоростей фильтрации жидкостей	коэффициент вытеснения нефти K_v , %	отношение скоростей фильтрации жидкостей	прирост коэффициента вытеснения нефти ΔK_v , %
«Экстракт-700» - 2,5	3,6	51,8	1,5	27,7
«Экстракт-700» - 2,5 НПАВ – 0,175	3,6	51,6	2,2	9,1
НПАВ – 0,425	3,7	52,4	3,4	2,1

Наибольшую эффективность в условиях проведения экспериментов показала композиция, содержащая реагент «Экстракт-700» в чистом виде. В этом случае достигнут существенный прирост коэффициента нефтевытеснения - 27,7 % и установлено максимальное выравнивание скоростей фильтрации жидкости в колонках модели пласта.

Для разработки конкретных рекомендаций по использованию реагента «Экстракт-700» для увеличения нефтеотдачи пластов в промысловых условиях проведены эксперименты на моделях пластов ряда месторождений Нефтеюганского региона. Высокую эффективность реагент показал на моделях объектов разработки АС₅₋₆ и БС₁₀ Южно-Балыкского, пласта АС₅₋₆ Мало-Балыкского и пласта БС₆ Петелинского месторождений.

В шестой главе представлены результаты промысловых испытаний новой технологии увеличений нефтеотдачи пластов, разработанной на основании результатов лабораторных исследований для условий месторождений Западной Сибири. Технология УНП включает закачку раствора реагента «Экстракт-700» в нагнетательные скважины. Для

увеличения вязкости закачиваемого состава рекомендовано добавлять расчетное количество нефти.

Испытания технологии УНП проведены на ряде нефтяных объектов Тюменской области, находящихся на поздней стадии разработки. В качестве первоочередных объектов выбраны продуктивные пласты группы АС Южно- и Мало-Балыкского месторождений, а также пласт БС₆ Петелинского месторождения.

Анализ работы нагнетательных и добывающих скважин опытно-промышленных участков показал, что после закачки реагента «Экстракт-700» в пласт происходит снижение приемистости нагнетательных скважин на 10-30 %, а затем снижение обводненности добываемой продукции на 2-10 % и увеличение дебита нефти в эксплуатационных скважинах.

Положительный анализ результатов испытания новой технологии увеличения нефтеотдачи пластов позволил расширить объем ее промышленного внедрения. С учетом повторных закачек проведено 31 обработка нагнетательных скважин. Всего в нефтяные пласты закачано 149,8 т реагента «Экстракт-700», накопленная дополнительная добыча нефти составила 244958 т.

ВЫВОДЫ:

1. Впервые экспериментально исследовано влияние растворов и эмульсионных составов, приготовленных на основе полиметилсилоксана ПМС-350, на смачиваемость поверхности стекла при температуре обработки до 200 °С. Показано, что на модифицированной ПМС поверхности стекла после термообработки образуется покрытие, обладающее гидрофобными свойствами. Взаимодействие ПМС с поверхностью происходит за счет физической адсорбции.

2. Методами сидящей капли и капиллярного подъема установлены зависимости краевого угла смачивания поверхности стекла, модифицированной ПМС, от концентрации реагента, кратности и времени обработки. Исследовано влияние различных факторов (растворитель,

температура, время выдержки) на устойчивость полиметилсилоксанового покрытия в отсутствие термообработки поверхности стекла.

3. Методом газовой хроматографии определены теплоты адсорбции воды и метанола на силохроме, модифицированном ПМС. Теплота адсорбции воды на модифицированном носителе уменьшилась на 20 %, а теплота адсорбции метанола увеличилась на 3 %.

Установлено, что при прокаливании носителя при температуре 150 °С равномерное закрепление полимера на поверхности не происходит и образуются отдельные гидрофобные участки.

4. Впервые рассмотрено влияние гидрофобизации поверхности природных песчаников ТМХС на их фильтрационно-емкостные свойства и капиллярную пропитку водой и керосином. Установлено, что при проницаемости более $20 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2$ гидрофобизация породы не приводит к изменению ее пористости и абсолютной проницаемости. Модифицирование поверхности породы сопровождается снижением начальной скорости капиллярной пропитки водой. Гидрофобизация образцов с проницаемостью $(44 - 500) \cdot 10^{-15} \text{ м}^2$ приводит к увеличению относительной фазовой проницаемости по керосину в 1,1 – 1,5 раза. При более высоких значениях проницаемости происходит увеличение относительной фазовой проницаемости по воде. Установлено, что полученные закономерности обусловлены образованием поверхности со смешанной смачиваемостью.

5. Впервые на модельных системах в условиях, близким к пластовым, исследовано влияние эмульсионных гидрофобизирующих составов, приготовленных на основе полиметилсилоксанов, на процесс вытеснения нефти. Показано, что закачка таких эмульсий не приводит к изменению фильтрационно-емкостных свойств пласта, но при этом происходит перераспределение фильтрационных потоков и увеличение коэффициента вытеснения нефти. Установлены основные закономерности использования эмульсионных составов.

6. Разработана новая технология увеличения нефтеотдачи пластов на основе использования кремнийорганических эмульсионных составов. Проведены промысловые испытания данной технологии на опытно-промышленных участках ряда месторождений Западной Сибири. При проведении исследовательских работ по закачке эмульсионных составов в нагнетательные скважины получен высокий положительный результат.

В среднем удельная технологическая эффективность составила более 7900 т дополнительно добытой нефти на одну скважино-операцию, что в 2-3 раза превышает эффективность традиционных технологий увеличения нефтеотдачи пластов.

Основные положения диссертации опубликованы в работах:

1. Кремнийорганические соединения фирмы WACKER-CHEMIE GmbH для повышения нефтеотдачи пластов / Гусев С.В., Мазаев В.В. и др. // Нефтяное хозяйство. – 1995. - № 3. – С. 65 – 68.
2. Опыт и перспективы применения технологий повышения нефтеотдачи на основе кремнийорганических соединений для месторождений Западной Сибири / Гусев С.В., Мазаев В.В. и др. // Основные направления НИР в нефтяной промышленности Западной Сибири. – Сб. трудов. – СибНИИИП. – 1995. – С. 63 – 69.
3. A 5630474 US E 21 B 43/22. Process for the extraction of crude oil / Burger W., Mazajev. V. et al. (Wacker-Chemie GmbH, Germany); filed 25.09.95 // Date of Patent 20.05.1997.
4. C1 2087688 RU E 21 B 43/22. Способ добычи нефти / Бургер В., Мазаев В.В. и др. (Ваккер-Хеми ГмбХ, Германия). № 94045797/03; заявл. 27.12.94 // Изобретения (Заявки и патенты). - 1997. - № 23.
5. Результаты промышленного внедрения силиконов фирмы Wacker – Chemie на месторождениях АО Юганскнефтегаз / Гусев С.В., Мазаев В.В. и др. // Нефтяное хозяйство. – 1996. - № 5. – С. 72.
6. Лабораторные и промысловые испытания кремнийорганической эмульсии «Экстракт-700» для повышения нефтеотдачи пластов / Гусев

С.В., Мазаев В.В. и др. // Основные направления научно-исследовательских работ в нефтяной промышленности Западной Сибири. – Сб. трудов. – СибНИИНП. – 1996. – С. 48 – 54.

7. Новые достижения в области применения силиконов фирмы Wacker – Chemie GmbH для увеличения нефтеотдачи пластов / Гусев С.В., Мазаев В.В. и др. // Нефтяное хозяйство. – 1997. - № 3. – С. 37 – 38.

8. Гусев С.В., Мазаев В.В., Коваль Я.Г. Использование кремнийорганических гидрофобизаторов фирмы «Ваккер - Хеми» (Германия) для увеличения нефтеотдачи на нефтяных месторождениях Западной Сибири // Нефть и газ. Известия высших учебных заведений. – Тюмень. – ТГНГУ. - № 6. – 1997. – С. 73.

9. Мазаев В.В., Лебедева Н.Н., Третьяков Н.Ю. Влияние кремнийорганических гидрофобизаторов на фильтрационные свойства образцов кернов. // В сб. научн. тр.: Основные направления научно-исследовательских работ в нефтяной промышленности Западной Сибири. - Тюмень: СибНИИНП. - 1999. - С. 130 - 137.

10. С1 2163967 Е 21 В 43/22 Способ добычи нефти / Гусев С.В., Мазаев В.В. и др. № 99116835/03; заявл. 29.07.99 // Изобретения (Заявки и патенты). - 2001. - № 7.

11. Применение кремнийорганических эмульсий для интенсификации добычи нефти / Мазаев В.В., Захаров М.С. и др. // Нефть и газ: Проблемы недропользования, добычи и транспортировки. Материалы научно-технической конференции, посвященной 90-летию со дня рождения В.И. Муравленко (24 – 26 сентября 2002 г.). – Тюмень. – Издательство: Нефтегазовый университет. – 2002. – С. 85.

12. Третьяков Н.Ю., Мазаев В.В., Лавренова Н.А. Определение теплоты адсорбции воды и метанола на гидрофобизированном силохроме хроматографическим методом / В сб. тезисов Всероссийского симпозиума: Хроматография и хроматографические приборы. – М.: ИФХ. – 2004. - С. 79.