

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Башкирский государственный университет»
(ФГБОУ ВПО «БашГУ»)

УДК 622.276

На правах рукописи

НУРУТДИНОВ АЗАМАТ АНВАРОВИЧ

**ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ВЫТЕСНЕНИЯ НЕФТИ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫХ
КОМПОЗИЦИЙ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ**

Специальность 25.00.17 – Разработка и эксплуатация
нефтяных и газовых месторождений

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель –
доктор технических наук, профессор
Гимаев Рагиб Насретдинович

Уфа 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1 ОБЗОР ПРИМЕНЯЕМЫХ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИЙ УВЕЛИЧЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ	8
1.1 Методы увеличения добычи нефти, применяемые в промышленных условиях	8
1.2 Вторичные методы увеличения нефтеотдачи.....	12
1.3 Третичные методы увеличения нефтеотдачи.....	17
1.4 Обобщение опыта применения водорастворимых поверхностно-активных веществ	25
Выводы по главе 1	31
ГЛАВА 2 НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРИМЕНЕНИЯ РАСТВОРОВ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ НА ПОЗДНЕЙ СТАДИИ РАЗРАБОТКИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ.....	32
2.1 Физико-химические свойства поверхностно-активных веществ и их классификация по степени воздействия на окружающую среду....	32
2.2 Санитарно-токсикологическая характеристика поверхностно-активных веществ, применяемых в процессах нефтедобычи	39
2.3 Очистка сточных вод на нефтепромыслах и биоразложение поверхностно-активных веществ	42
2.4 Влияние поверхностно-активных веществ на экологическое состояние окружающей среды при заводнении.....	44
Выводы по главе 2	46
ГЛАВА 3 МЕТОДИКИ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	48
3.1 Разработка метода расчета краевого угла смачивания, основанная на использовании новой компьютерной программы.....	48
3.2 Аппаратура и методика исследования поверхностного и межфазного натяжений, адсорбции	52
3.3 Методика проведения экспериментов по исследованию влияния поверхностно-активных веществ на реологические свойства нефти...	55
3.4 Методика проведения экспериментов по вытеснению на насыпной модели терригенного пласта	56

3.5 Особенности экспериментального моделирования вытеснения нефти в лабораторных условиях	60
3.6 Методы моделирования лабораторных исследований.....	63
Выводы по главе 3	65
ГЛАВА 4 СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В ПРОЦЕССАХ НЕФТЕДОБЫЧИ	66
4.1 Объекты исследований	
4.2 Разработка метода подбора экологически безопасных композиций поверхностно-активных веществ для повышения коэффициента извлечения нефти	66
4.3 Результаты исследования свойств водных растворов поверхностно- активных веществ на модели нефти	68
4.4 Результаты исследования свойств водных растворов поверхностно- активных веществ на нефти	74
Выводы по главе 4	88
ГЛАВА 5 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ УВЕЛИЧЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ ПЛАСТОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ	90
5.1 Испытание предлагаемой технологии на опытной установке, моделирующей вытеснение нефти из пласта неоднородной поровой структуры пород	90
5.2 Способ получения экологически безопасного композиционного состава вытесняющего агента	92
5.3 Применение технологии в промысловых условиях.....	95
5.4 Оценка экономической эффективности применения технологии увеличения нефтеотдачи	96
Выводы по главе 5	98
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ	99
Библиографический список использованной литературы.....	100
Приложения	114
Приложение А	115
Приложение Б.....	117

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Большинство нефтяных месторождений Урало-Поволжского региона Российской Федерации, а также старые месторождения Западной Сибири находятся на поздних стадиях выработки. Нефтеотдача на этих месторождениях не превышает 40 %. Добываемая нефть характеризуется высокой вязкостью и обводненностью. Для увеличения нефтеотдачи подобных месторождений используются различные физико-химические методы воздействия на пласт. Наибольшее распространение в практике нефтедобычи получила закачка воды и водных растворов химических реагентов. В последнее время широкое применение находит адресная закачка в пласт водных растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ) и их композиций.

В настоящее время в связи с повышением внимания к охране окружающей среды особый интерес проявляется к ПАВ, легко поддающимся биологическому разложению в аэробных условиях. В связи с этим исследования, направленные на разработку экологически безопасной технологии повышения нефтеотдачи неоднородных по проницаемости пластов, приобретают особую актуальность.

Цель работы – разработка экологически безопасной композиции ПАВ, обеспечивающей повышение эффективности вытеснения нефти.

Для решения поставленной цели были сформулированы следующие **основные задачи**:

1. Оценить экологическую безопасность и эффективность существующих методов вытеснения нефти с использованием водорастворимых ПАВ;
2. Провести экспериментальные исследования физико-химических свойств водорастворимых ПАВ путем использования усовершенствованного метода расчета краевого угла смачивания на границе водного раствора ПАВ с жидкостью;
3. Разработать метод подбора экологически безопасных композиций ПАВ для повышения коэффициента извлечения нефти (КИН);

4. Разработать экологически безопасную технологию повышения эффективности вытеснения нефти с использованием водорастворимого биоразлагаемого ПАВ.

Методы решения поставленных задач. Решение поставленных задач осуществлялось путем анализа и проведения экспериментальных исследований на физических моделях нефтяного пласта с использованием стандартных методик и предлагаемого метода. При обработке результатов экспериментальных исследований использованы автоматизированная цифровая обработка изображений, современные численные и математические методы.

Научная новизна результатов работы

1 В результате оценки существующих методов вытеснения нефти с использованием водорастворимых ПАВ показано несовершенство применяемых ПАВ с позиции экологической безопасности.

2 Разработана компьютерная программа, позволяющая на основе цифровой обработки видеоизображений рассчитывать краевой угол смачивания в автоматическом режиме.

3 На основе анализа результатов измерения краевого угла смачивания и определения работы адгезии разработан метод подбора экологически безопасных композиций ПАВ для повышения коэффициента извлечения нефти.

4 Разработана экологически безопасная технология повышения нефтеотдачи пластов с использованием водорастворимого биоразлагаемого ПАВ.

На защиту выносятся:

– метод расчета краевого угла смачивания на границе «жидкость – раствор ПАВ», основанный на использовании компьютерной программы, позволяющей рассчитывать краевой угол смачивания в автоматическом режиме;

– метод подбора экологически безопасных композиций ПАВ на основе экспериментальных исследований физико-химических свойств водорастворимых ПАВ;

– экологически безопасная технология повышения эффективности вытеснения нефти из неоднородных по проницаемости пластов на поздней стадии разработки с использованием композиции биоразлагаемого ПАВ.

Практическая ценность и реализация результатов работы

Исследования проводились в рамках реализации НИР «Исследование гидромеханики двухфазной среды в модели единичной поры с позиции микро- и нанокapиллярной физики» по гранту РФФИ № 08-01-97021 р_поволжье_а и Государственного контракта № 14.740.11.0429 по Федеральной целевой программе «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы» на тему «Исследование экологически безопасных технологий интенсификации вытеснения трудноизвлекаемых запасов нефти».

Достоверность выводов и рекомендаций подтверждается результатами использования методов физического моделирования нефтяного пласта с учетом критериев подобия, экспериментальных исследований и измерений поверенными средствами измерений, воспроизводимостью результатов, сходимостью полученных данных с результатами других исследователей.

Апробация результатов работы

Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на VII, VIII, IX Всероссийских научно-методических конференциях с международным участием «Инновации и наукоемкие технологии в образовании и экономике» (г. Уфа, 2011-2013 гг.); Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Безопасность жизнедеятельности человека в среде обитания: проблемы, пути решения» (г. Уфа, 2011 г.); Студенческой научно-практической конференции по физике (г. Уфа, 2012 г.); X, XI Всероссийских и XIV Международной научно-практических конференциях «Энергоэффективность. Проблемы и решения» (г. Уфа, 2011-2014 гг.); Всероссийской молодежной конференции «Экотоксикология» (г. Уфа, 2012 г.); Международной молодежной конференции «Экологические проблемы нефтедобычи» (г. Уфа, 2012 г.); Международных научно-практических конференциях «Проблемы и методы обеспечения надежности и безопасности систем транспорта нефти, нефтепродук-

тов и газа» (г. Уфа, 2011-2014 гг.); Международной молодежной конференции «Наукоемкие технологии в решении проблем нефтегазового комплекса» при поддержке РФФИ (г. Уфа, 2014 г.).

Публикации

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 27 научных трудах, в том числе в 3 ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК Министерства образования и науки РФ, получены патент на изобретение и свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, основных выводов и рекомендаций, библиографического списка использованной литературы, включающего 136 наименований. Работа изложена на 119 страницах машинописного текста, содержит 36 рисунков и 20 таблиц.

ГЛАВА 1 ОБЗОР ПРИМЕНЯЕМЫХ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИЙ УВЕЛИЧЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ

1.1 Методы увеличения добычи нефти, применяемые в промышленных условиях

Перспективы развития нефтегазодобывающей отрасли определены документом «Энергетическая стратегия России на период до 2030 года». В нем предусматривается стабильный рост добычи нефти и газа с доведением его к 2020 году до 450...520 млн т по нефти и до 680...730 млрд м³ по газу [1].

Одним из основных приоритетов государственной политики в области нефтедобывающей промышленности является увеличение коэффициента нефтеотдачи и снижение энергозатрат и себестоимости добываемой нефти. В то время как западные страны уже вышли на коэффициент извлечения нефти (КИН), равный 0,40, и планируют к 2020 году выйти на КИН, равный 0,50. В настоящее время в России себестоимость добываемой нефти составляет 3...5 долларов за баррель. При применении заводнения для повышения нефтеотдачи себестоимость увеличивается до 12 долларов.

В странах СНГ и России средняя нефтеотдача достигает 15...40 %, в США – 40 %, Саудовской Аравии – 33...37 %, странах Латинской Америки и Юго-Восточной Азии – 24...27 %, в Иране – 16...17 % [2]. При этом для добывающих компаний 4% прироста извлекаемых запасов дают методы повышения нефтеотдачи [3].

В последнее время делается большой акцент на энергосберегающий ресурс и технологию. Основные понятия и термины определены Федеральным законом № 261-ФЗ от 23 ноября 2009 г. [4]. Закон созданию правовых, экономических и организационных основ стимулирования энергосбережения и повышения энергетической эффективности, в том числе в области экологически чистых технологий. На рисунке 1 представлены динамики добычи нефти и обводненности продукции в России.

Текущая разработка нефтяных залежей, находящихся на поздней стадии разработки, сопровождается отбором и использованием значительных объемов воды

при заводнении. Очевидно, что добываемая продукция будет обладать высокой степенью обводненности. Обводнение скважин уменьшает конечную нефтеотдачу, приводит к росту эксплуатационных расходов из-за больших затрат на добычу попутной воды и подготовку товарной нефти. Энергетические затраты существующей технологии добычи нефти колоссальны. Поэтому приоритетная задача для нефтяной промышленности состоит не только в увеличении нефтеотдачи, но и в снижении обводненности продукции.

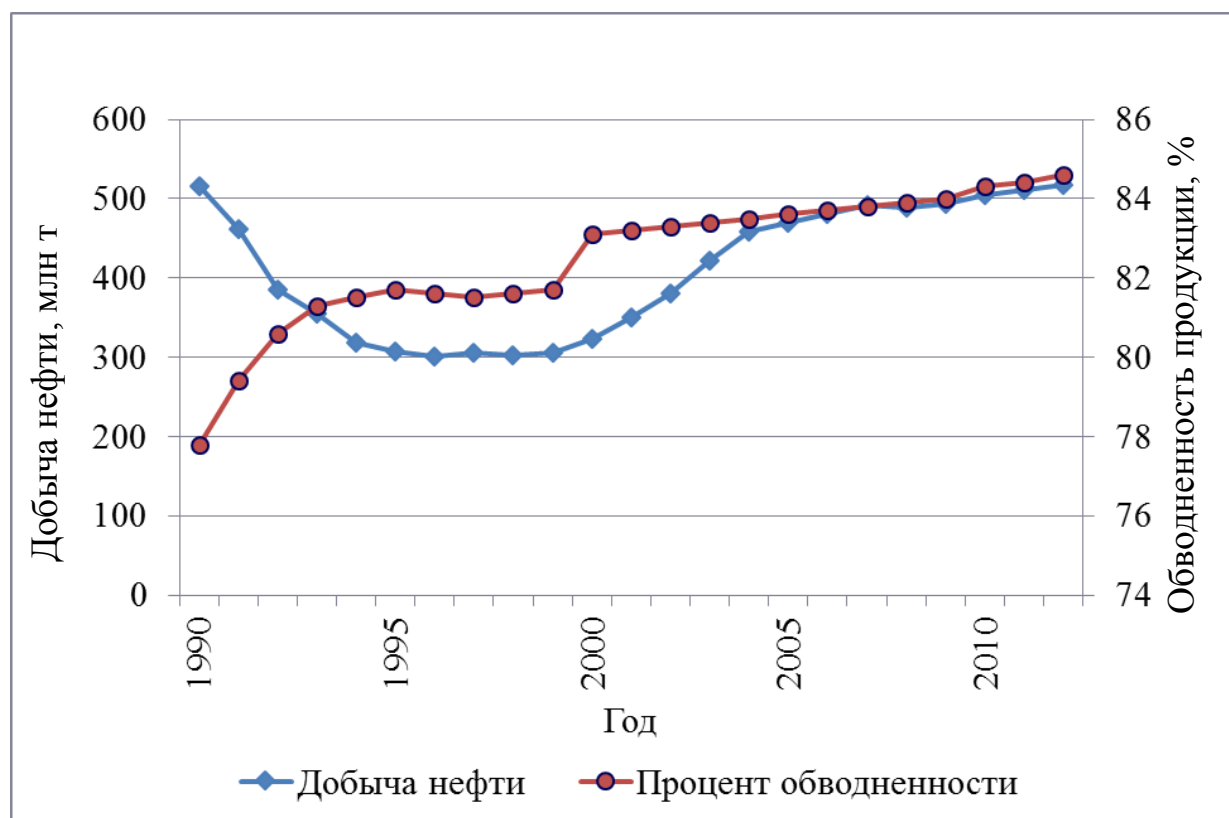


Рисунок 1 – Динамики добычи нефти и обводненности продукции в Российской Федерации

Решение этой задачи может быть обеспечено как вовлечением в разработку новых месторождений нефти, так и повышением коэффициента извлечения нефти посредством применения современных технологий увеличения нефтеотдачи.

Очевидно, что к современным методам увеличения нефтеотдачи (МУН) предъявляются такие требования, как эффективность, стоимость и максимально возможная универсальность, которая должна быть обеспечена научно обоснованным подходом к выбору технологий.

Для увеличения экономической эффективности разработки углеводородного сырья, сокращения прямых капиталовложений, а также создания оптимальных условий для реинвестирования капитала применяются различные способы повышения нефтеотдачи во время всего срока разработки месторождения, который разделен на три этапа (рисунок 2).

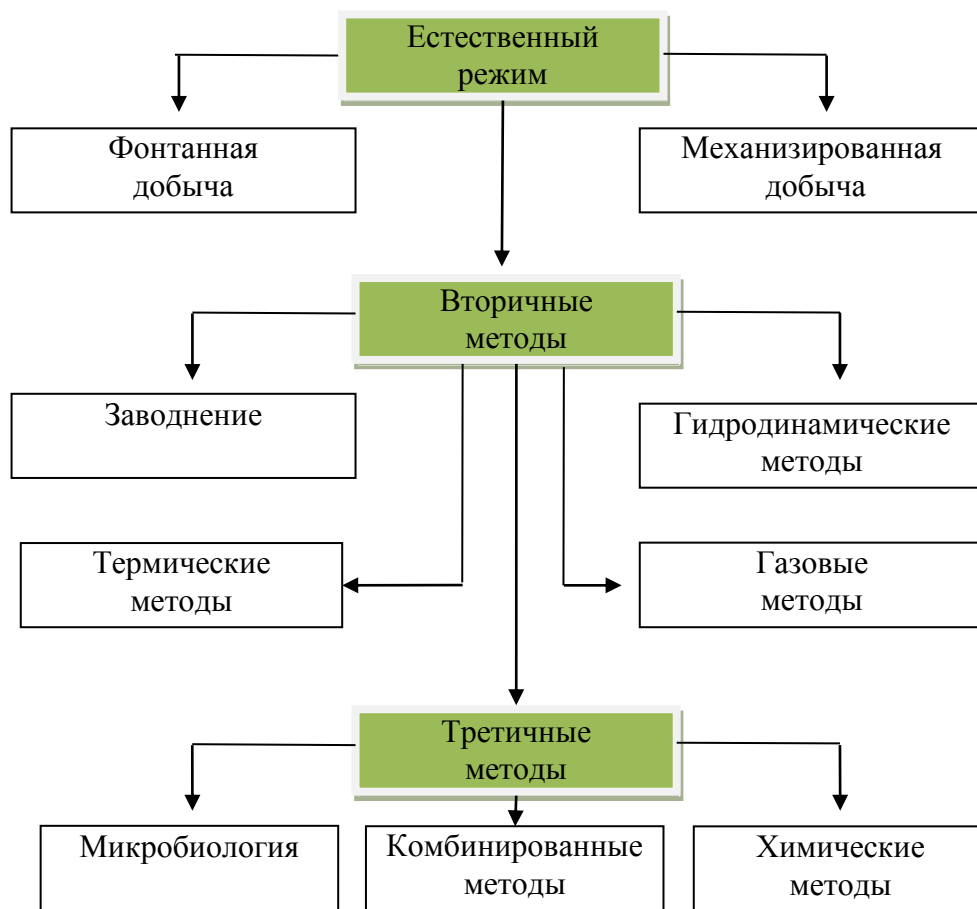


Рисунок 2 – Методы повышения нефтеотдачи

Для первого этапа добычи нефти характерно использование естественной энергии меторождения, так называемого пластового давления, которое включает в себя упругую энергию, энергии растворенного газа, законтурных вод, газовой шапки, а также потенциальную энергию гравитационных сил.

Для второго этапа характерна реализация методов поддержания пластового давления посредством закачки воды.

На третьем этапе, когда месторождение уже характеризуется высокими степенями обводненности и истощенности, применяются методы увеличения нефтеотдачи.

Следует отметить, что применяемые технологии и методы улучшения (вторичные) или увеличения (третичные) нефтеотдачи в значительной мере дополняют друг друга. При этом не существует четкого определения того, какие методы следует относить к вторичным, а какие – к третичным.

В настоящее время в мире насчитывается более сотни различных видов технологий увеличения нефтеотдачи, которые можно классифицировать как:

- химические методы, основанные на использовании водных растворов поверхностно-активных веществ, включая пенные системы, растворов полимеров, щелочей, кислот и смесей химических реагентов;
- термические методы, основанные на искусственном увеличении температуры в стволе притока нефти и призабойной зоне;
- газовые методы, основанные на закачке двуокиси углерода, воздуха углеводородных газов (в том числе ШФЛУ), азота, дымовых газов и др.;
- микробиологические методы, основанные на закачке в пласт биополимеров, биологических ПАВ, микроорганизмов, которые выделяют спирты, растворители, ПАВ, слабые кислоты и газы;
- гидродинамические методы воздействия на слабо дренируемые запасы нефти, включающие нестационарное, барьерное, ступенчато-термальное заводнение и форсированный отбор жидкости;
- группа комбинированных методов, основанная на сочетании вышеперечисленных методов воздействия [5].

Мировой опыт применения методов увеличения нефтеотдачи показывает, что увеличение нефтеотдачи за счет применения газовых методов составляет 5...10 %, физико-химических – 3...8 % и тепловых – 15...20 %.

На тепловые проекты приходится около 50 % добычи от МУН во всем мире, на закачку азота и CO_2 – 45 %, на химические методы – всего 5 %. В США наиболее широкое распространение получили газовые МУН.

Международное энергетическое агентство [6] приводит расширенные критерии применения МУН, к которым относятся глубина, степень извлечения на текущий момент, температура, плотность, проницаемость, тип породы (таблица 1).

Таблица 1 – Критерии применимости МУН [5]

Метод	Плотность (кг/м ³)	Оставшиеся извлекаемые запасы (% от началь- ных запас- сов)	Тип породы	Глубина (м)	Проница- емость (10 ⁻³ , мкм ²)	Ожида- емый дополни- тельный КИН (%)
Закачка азота	> 850	> 40	Карбон	> 2000	190	нет данных
Закачка углеводорода	> 904	> 30	Карбон	> 1350	-	20...40
Закачка СО ₂	> 904	> 20	Карбон	> 700	-	5...25
Закачка полимеров	> 966	> 70	Песок	< 3000	> 10	5...30
Закачка ПАВ	> 946	> 35	Песок	< 3000	> 10	5...30
Термальный / горение при интенсивном окислении	> 1000	> 50	Песок	> 50	> 50	нет данных
Термальный / закачка пара	> 1014	> 40	Песок	< 1500	> 200	10...60

МУН должны эффективно воздействовать на остаточную нефть, находящуюся в заводненных зонах нефтяных пластов, на оставшиеся нефтенасыщенные слабопроницаемые слои нефтяных пластов, а также на обособленные зоны и линзы пласта, не охваченные дренированием в процессе добычи нефти.

В России более 50 % разведанных запасов нефти сосредоточено в 57 крупнейших месторождениях. До 80 % нефтяных месторождений – это небольшие месторождения, запасы которых оцениваются до 10 млн т. Доля трудноизвлекаемых запасов доходит до 75 % [7].

1.2 Вторичные методы увеличения нефтеотдачи

Широкое внедрение искусственного заводнения и проектирование систем разработки залежей начато с 40-х годов прошлого столетия [8]. Тогда же впервые

были сформулированы рациональные условия разработки нефтяных месторождений, научно обоснована система поддержания пластового давления и разработаны принципы проектирования разработки. В настоящее время заводнение залежей считается наиболее эффективным методом разработки. Оно особенно эффективно на залежах, не обладающих естественной энергией напора пластовых вод.

Путем изменения параметров разработки месторождений и технологических факторов, таких как расположение эксплуатационных и нагнетательных скважин на залежах, распределение отбора жидкости и закачки воды по зонам, изменение темпа заводнения отдельных залежей в объекте и другие, можно воздействовать на процесс и конечные показатели заводнения. Наиболее удачное расположение эксплуатационных скважин относительно естественных экранов и зон завершения разработки залежей, эффективное размещение рядов нагнетательных скважин относительно зон сосредоточения основных запасов нефти и обеспечение наиболее целесообразных темпов разработки отдельных залежей в многопластовых объектах могут способствовать повышению нефтеотдачи, причем каждое из этих мероприятий не менее чем на 5...8 %. Следовательно, при научно обоснованной системе разработки месторождения и регулировании процесса заводнения обеспечивается значительно более высокая нефтеотдача, чем при бессистемной или нерегулируемой разработке.

Однако при существующей технологии заводнения даже в лучших физико-геологических условиях конечная нефтеотдача пластов обычно не превышает 60...65 %, а при неблагоприятных условиях (трещиноватый пласт и высокая вязкость нефти, неудачное расположение скважин и др.) она не достигает даже 35...40 %. Следовательно, более 35...60 % от первоначальных природных запасов нефти при современных методах разработки месторождений остаются неизвлеченными. Поэтому повышение конечной нефтеотдачи продуктивных пластов – основная проблема нефтяной промышленности. Особенно остро проблема повышения нефтеотдачи пластов встает в связи с грандиозными планами роста уровня добычи нефти, поскольку природные запасы ограничены, а затраты на открытие и разведку каждой тонны нефти непрерывно увеличиваются.

Многолетний опыт разработки нефтяных залежей методом заводнения показывает, что процесс заводнения зависит от таких факторов, как:

- степени микро- и макронеоднородности нефтяных пластов;
- степень вскрытия пластов скважинами;
- различия вязкостей вытесняемой нефти и закачиваемой воды;
- начальные нефтенасыщенности нефтеносных пород;
- особенности движения жидкостей под действием капиллярных сил в пласте;
- системы гидродинамического воздействия;
- проявления аномалий вязкости нефти;
- и другие.

Существующие гидродинамические методы воздействия на нефтяные залежи можно разделить на две группы [9, 10].

1. Методы гидродинамического воздействия (нестационарное заводнение), направленные на изменение режима работы скважин с целью вовлечения в активную разработку слабодренлируемых запасов.

По нагнетательным скважинам воздействие осуществляют путем снижения и повышения давления нагнетания, циклического заводнения, перемены направления фильтрационных потоков.

По добывающим скважинам методы гидродинамического воздействия осуществляются через систему скважин путем изменения отборов жидкости, форсированного отбора жидкости, периодической остановки и пуска скважин, одновременно раздельной эксплуатации скважин в многопластовых объектах.

Кроме того, применяются системная обработка призабойной зоны скважины, водоизоляционные работы, оптимизация перепадов давления между пластом и забоями скважин [11].

2. Методы, целью которых является разработка не дренируемых или слабодренлируемых зон нефтяных пластов. Методы различаются применением различных технологий заводнения: перенос фронта нагнетания воды; применение внутриконтурного заводнения; разукрупнение объектов разработки; выделение зон самостоятельной разработки нефтяных пластов.

Термические методы

Впервые конкретные и обоснованные предложения об испытании и применении термического способа воздействия на нефтяной пласт были предложены в СССР в 30-х гг. прошлого столетия. Теоретические и экспериментальные исследования термогидродинамических процессов в нефтяных пластах проводили отечественные ученые А.Б. Шейнман, К.К. Дубровой, С.Л. Закс, Л.И. Рубинштейн, Э.Б. Чекалюк, А.А. Боксерман и др. Промышленное освоение термических методов добычи нефти осуществляется с 1965 г. на месторождениях Зыбза, Южно-Карское, Павлова Гора (1967 г.); в кратчайший срок распространился опыт на месторождениях Сахалина, Азербайджана, Коми АССР и др. [12].

Эффективность термических методов воздействия на нефтяной пласт зависит от геолого-физических условий: глубины залегания; типа коллектора и его физических свойств; характера нефте-, водо- и газонасыщенности; физико-химических свойств нефти.

Получили распространение следующие виды термических методов воздействия на нефтяной пласт.

1. Закачка пара

В качестве рабочего агента, используемого для увеличения нефтеотдачи, используется насыщенный водяной пар высоких давлений (8...15 МПа).

2. Закачка горячей воды

В качестве рабочего агента используется горячая вода. Доказана высокая эффективность от нагнетания высокотемпературной горячей воды при различных геолого-физических условиях, например на месторождениях Кенкияк, Гремихинское, Гнединцевское и др. [13]. Это указывает на то, что при соответствующей небольшой модификации оборудования можно перейти от обычного заводнения к тепловому воздействию посредством нагревания нагнетаемой в пласт воды.

При нагнетании в пласт горячей воды снижается вязкость нефти, изменяются молекулярно-поверхностные силы, происходит расширение нефти и горных пород, а также улучшение смачивающих свойств воды [14].

3. Внутрипластовое горение

Внутрипластовое горение применяется с 50-х гг. прошлого столетия, в основном на месторождениях с вязкой и высоковязкой нефтью [15].

Внутрипластовое горение может осуществляться в виде сухого внутрипластового горения, влажного внутрипластового горения и сверхвлажного внутрипластового горения. При сухом и влажном процессах на фронте горения температура в среднем достигает 350...500 °С, а процесс сверхвлажного горения протекает при температурах 200...300 °С.

При внутрипластовом горении тепло для воздействия на нефтяной пласт образуется за счет сжигания части пластовой нефти (до 15 %). Обычно сгорают наиболее тяжелые, менее ценные компоненты нефти в виде коксообразного остатка, образующегося в результате испарения, крекинга и пиролиза пластовой нефти, происходящих в поровых каналах продуктивного пласта в процессе горения.

4. Термогаз

Данный метод основан на закачке воздуха в пласт, где в результате низкотемпературных окислительных реакций непосредственно в пласте генерируется высокоэффективный вытесняющий газовый агент, содержащий азот, углекислый газ и ШФЛУ.

Газовые методы

Наиболее распространённым газовым методом является закачка углекислого газа. Углекислый газ в пластовых условиях положительно влияет на физико-химические свойства нефти, воды и пористой среды, способствует улучшению фильтрационных свойств пластовой системы.

При закачке оторочки углекислого газа происходит взаимное растворение углекислоты в нефти. В результате происходят уменьшение вязкости нефти, снижение межфазного натяжения на границе с водой.

Применение углекислого газа при интенсификации нефтедобычи имеет ряд недостатков:

1. Снижение охвата пластов по сравнению с заводнением;

2. Чистый CO_2 без влаги не опасен в отношении коррозии, но при чередовании с водой становится коррозионно-активным;
3. При перекачке жидкого CO_2 проблемой является транспорт;
4. Большое поглощение пластом – потери достигают до 75 % от общего объема закачки [16].

1.3 Третичные методы увеличения нефтеотдачи

Химические МУН

Информация о применимости МУН основывается на результатах экспериментальных исследований и промыслового опыта [17].

1. Растворы ПАВ

Поверхностно-активные вещества содержат один или несколько гидрофобных радикалов и одну (несколько) гидрофильную группу. Они концентрируются на межфазных поверхностях раздела фаз и в силу своих свойств изменяют свойства системы [18].

Анионоактивные вещества (АПАВ) – наиболее распространенные из ПАВ. К ним относятся, главным образом, алкилсульфонаты ДС-РАС; смеси натриевых солей алкилсульфокислот с алкильными остатками, содержащими 12-18 атомов углерода; нефтяные сульфонаты; сульфонолы НП-1, НП-2, НП-3 и др. [19, 20].

Катионоактивных веществ (КПАВ) по сравнению с другими ПАВ производится меньше [21]. В процессах добычи нефти их используют главным образом как гидрофобизаторы. К ним относятся Катапин Б-300, Катамин АБ, ИВВ-1, Нефтенол-ГФ, ДОН-52 и др.

Неионогенные ПАВ (НПАВ) составляют десятую часть от всех производимых ПАВ. Они получили широкое применение в нефтепромысловой практике при заводнении. К ним относятся эмульгаторы ОП-7, ОП-10, синтанолы, синтамиды, неонолы АФ 9-4, АФ 9-6, АФ 9-12 и др.

Амфолитные вещества из-за сложности получения пока не получили большого распространения (1...2 % от общего объема) [22].

В отдельную группу можно выделить высокомолекулярные ПАВ.

По степени растворимости в водных и масляных растворах ПАВ делятся на три группы: водо-, водомасло-и маслорастворимые [23, 24].

Применение ПАВ с целью интенсификации добычи нефти является предпочтительным ввиду сохранения коллекторских свойств продуктивных пластов [25]. Применение ПАВ позволяет снизить или исключить отрицательное действие факторов, осложняющих технологические процессы добычи нефти. Однако широкое использование химических реагентов имеет и отрицательную сторону: повышается вероятность их поступления в окружающую среду, прежде всего подземные воды и поверхностные водоемы, что может неблагоприятно влиять на здоровье населения [26].

Применять ПАВ в нефтепромысловой практике начали с середины XX века [27 – 33]. Применение ПАВ при заводнении нефтяных пластов впервые было осуществлено в США в 40-50 гг. XX века. В Советском Союзе подобные исследования начали проводить с 60-х гг. XX века. Заслуживают внимания работы следующих ученых: Г.А. Бабаляна, Ш.К. Гиматудинова, В.В. Девликамова, И.И. Кравченко, И.Л. Мархасина, М.Л. Сургучева, А.Б. Тумасяна и др.

Несмотря на многолетний опыт исследований применения ПАВ для увеличения нефтеотдачи данная проблема остается сложной и многоплановой, до сих пор не выработаны приемлемые научные основы подбора ПАВ для получения систем со сверхнизким межфазным натяжением. Недостаточно исследованы процессы адсорбции и диффузии ПАВ в пласте, процессы ионного обмена с породой коллектора, вопросы биоразлагаемости ПАВ. Медленно ведутся поиски, синтез и изучение высокоэффективных, солестойких ПАВ, пригодных для вытеснения нефти [34, 35].

Для каждой залежи следует подбирать ПАВ индивидуально. Исследуются различные классы и виды ПАВ, но наибольший интерес представляют композиции из неионогенных и анионоактивных ПАВ: нефтяные и синтетические сульфонаты и химически модифицированные неионогенные ПАВ. Последние совмещают в одном продукте лучшие свойства неионогенных (хорошая совместимость

с высокоминерализованными промышленными водами) и анионоактивных (высокая поверхностная активность) ПАВ.

В настоящее время сложилась следующая практика применения ПАВ в зависимости от поставленных задач. Так, для обеспечения достаточной приемистости скважин, освоения плотных глинистых коллекторов, снижения набухаемости глин и давления нагнетания воды, уменьшения коррозии нефтепромыслового оборудования применяют нагнетание слабоконцентрированных (0,05...0,50 %) и высококонцентрированных (1...5 %) растворов ПАВ [36]. В целях обеспечения защиты от адсорбции и разрушения ПАВ в нефтяном пласте применяют композиции с низким межфазным натяжением из смесей ПАВ и химических продуктов с содержанием до 10 % ПАВ.

2 Полимеры

На практике применяют следующие основные технологии увеличения нефтеотдачи с использованием полимеров:

- 1) полимерное заводнение;
- 2) воздействие на пласт «сшитыми» полимерами;
- 3) полимерное воздействие в сочетании с физико-химическими методами повышения нефтеотдачи [37].

Полимеры классифицируют по происхождению, строению и химической структуре [38 – 40]. По происхождению различают природные полимеры (крахмал, целлюлоза, лигнин), модифицированные (гидроксикрахмал, карбоксиметилцеллюлоза) и синтетические (полиэтиленоксид, полиакриламид (ПАА)) [41].

Не все полимеры одинаково пригодны в качестве загустителей воды из-за низкой способности к загущению, высокой адсорбционной способности, температурной и временной деструкции, плохой фильтруемости. Наиболее эффективными являются полиакриламиды, полиоксиэтилены, полисахариды. Небольшое добавление их в закачиваемую воду (0,05...0,10 %) приводит к увеличению вязкости раствора, в несколько раз превышающей вязкость воды [42].

Полимерные растворы обладают свойствами неньютоновских жидкостей, их вязкость зависит от скорости сдвига. Кроме переменной вязкости ряд полимерных

растворов проявляет также сдвиговую упругость [43]. Маловязкий полимерный раствор при течении в каналах достаточно большого диаметра становится мало-подвижным. Данное явление используется на практике для достижения оптимального соотношения подвижности нефти и вытесняющего раствора. Более того, макромолекулы полимера, соизмеримые с диаметром поровых каналов, могут застревать в них, снижая тем самым эффективную проницаемость пористой среды. Таким образом, обеспечиваются условия увеличения охвата пласта при полимерном заводнении. Однако при значительной адсорбции происходит частичная или полная закупорка коллектора, что приводит к резкому снижению приемистости нагнетательной скважины, снижению концентрации полимера в растворе и уменьшению эффективности вытеснения [44].

Результаты анализа промысловых испытаний [45] полимерного заводнения показывают, что метод достаточно эффективен в широком диапазоне отношений подвижности воды и нефти и коэффициента вариации проницаемости. Объем оторочки, согласно [42], влияет на нефтеотдачу, и её оптимальный размер находится в пределах 20...40 % от объема пор пласта, а концентрация полимера в растворе от 0,01 до 0,05 % вес.

Экономичность воздействия загущенной водой может быть значительно повышена путем применения метода вытеснения несколькими последовательно закачиваемыми оторочками загущенной воды различной вязкости [46]. При достижении одной и той же конечной нефтеотдачи расход полимера в этом случае значительно ниже, чем при воздействии одной оторочки.

Для изоляции высокопроницаемых зон нефтяного пласта широкое распространение в нашей стране получили полимер-дисперсные составы [47, 48]. Их основу составляют водные растворы полимеров – ПАА, карбоксиметилцеллюлозы, полиэтиленоксида и др. Полимеры являются мощными стабилизаторами образования структурированной дисперсной системы.

Полимерные методы имеют ряд недостатков: ограниченная растворимость полимера в сильноминерализованной пластовой воде, низкая устойчивость к высокой температуре и механической деструкции, невозможность использования в

скважинах с низкими приемистостями (менее 300...250 м³/сут), высокая цена полимера [49].

Поэтому основным направлением в дальнейшем освоении полимерного заводнения является получение эффективных и недорогостоящих загустителей, значительно повышающих при малых концентрациях вязкость растворов, обладающих небольшой адсорбционной активностью.

3 Пены

Пена – высококонцентрированная дисперсная система, в которой дисперсной фазой является газ (воздух, природный газ, азот, углекислый газ и др.), а дисперсионной средой – жидкость (вода). Для получения устойчивой пены в системе «жидкость – газ» необходимо присутствие пенообразователя (ПАВ) и стабилизатора (карбоксиметилцеллюлозы, гидролизованного полиакрилонитрила (гипана), гидролизованного полиакриламида и т.д.) [50].

Как правило, устойчивость пен из растворов анионактивных ПАВ выше, чем пен из катионактивных и неионогенных ПАВ. С увеличением концентрации пенообразователей стабильность пен повышается. После введения стабилизаторов в растворы пенообразователей всегда повышается устойчивость пен. Влияние температуры на устойчивость пен неоднозначно, и для разных ПАВ и разных условий существование пены неодинаково. Стабильность пены зависит также от дисперсности. Как правило, чем выше дисперсность пены, тем выше ее устойчивость [51]. Устойчивость пены зависит также от кислотности среды и содержания солей в растворах пенообразователей.

Устойчивость пен характеризуется временем существования (жизни) пены, т.е. временем, прошедшим с момента образования пены до момента полного ее разрушения. Более рациональным на практике оказалось определение продолжительности существования пены по времени ее полураспада.

Анализ полученных данных показывает, что при прочих равных условиях наибольший эффект наблюдается при закачке пен на ранней стадии заводнения. Эффективность метода сильно зависит от степени неоднородности пласта и вязкости нефти. С ростом неоднородности и вязкости эффективность возрастает.

Увеличение нефтеотдачи в результате применения пен происходит всецело за счет коэффициента охвата. Охват пласта процессом резко возрастает после применения пен и последующей закачки воды [52].

4 Щелочи

Метод вытеснения растворами щелочей выгодно отличается простотой применения в промысловых условиях. Эффективность щелочного заводнения зависит от активности пластовой нефти [53]. Щелочи являются химически стойкими веществами, они дешевле ПАВ и меньше расходуются в процессе фильтрации на различные виды взаимодействия с пластами.

Исследования, проведенные в лабораторных условиях, показали, что степень снижения межфазного натяжения возрастает с увеличением доли органических кислот в нефти и может достигать 0,001 мН/м и менее в узком диапазоне концентраций щелочи в растворе. При таком контакте образуются мелкодисперсные эмульсии типа «нефть в воде» или «вода в нефти» (в случае с малоактивными нефтями). Нефти, активно воздействующие с щелочью, не образуют стойких эмульсий с щелочными растворами, и с повышением содержания в них воды вязкость возрастает [54]. Положительное влияние оказывает присутствие в воде хлористого натрия, способствующего снижению концентрации щелочи в растворе для получения минимального межфазного натяжения.

При щелочном заводнении относительная проницаемость для нефти еще больше, чем для воды, и сохраняет подвижность до насыщения пласта водой до 90...95 % [17].

Смачиваемость породы коллектора определяет характер распределения в нем остаточной нефти. В преимущественно гидрофильных коллекторах остаточная нефть удерживается в сужениях крупных пор, где гидродинамические градиенты давления ниже капиллярных сил. В связи с этим большинство пластов имеет промежуточную смачиваемость, и нефть в них частично остается в виде капель на поверхности породы. При вытеснении щелочной водой характер смачиваемости породы меняется с гидрофобного на гидрофильный [54].

Условия эффективного применения метода щелочного заводнения весьма различны и во многом зависят от физико-химических свойств пород пластов и насыщающих их флюидов.

Для вытеснения высокоактивных нефтей можно рекомендовать раствор каустической соды. Этот реагент позволяет увеличить коэффициенты охвата и вытеснения. Метод применим на любой стадии разработки, но наилучшие результаты получаются на ранней стадии.

Наиболее активный щелочной раствор готовится из едкого натрия или силиката натрия [55].

Вытеснение нефти раствором каустической соды с силикатом натрия следует рекомендовать для объектов с малоактивной нефтью. В данном случае происходит увеличение степени эмульгирования нефти на фронте вытеснения [54].

Щелочные растворы закачивают в пласт в виде оторочек размерами 10...25 % от объема пор пласта. Размеры оторочки зависят от неоднородности пласта. Оптимальная концентрация щелочи в водных растворах составляет 0,2...0,4 % с учетом ее адсорбции. Повышение концентрации щелочи не дает эффекта, но в гидрофобизированных коллекторах более высокие (до 2...4 %) концентрации щелочи в растворе улучшают смачиваемость пористой среды.

Возможно применение и высококонцентрированных (до 4...5 %) щелочных растворов, особенно в пластах, требующих повышения гидрофильности из-за высокой минерализации пластовых вод. С повышением вязкости нефти увеличивается ее активность при взаимодействии со щелочами [56].

Комбинированные МУН

На практике в большинстве случаев реализуются комбинированные МУН. Данные методы повышения нефтеотдачи основаны на комплексном воздействии применяемых технологий. По принципу воздействия на пласт их можно разделить на 2 группы:

1. Совмещение двух технологий с различным видом действия, например, направленные на увеличение коэффициента вытеснения нефти и на увеличение

охвата пласта. Широко применяется сочетание различных методов: гидродинамического и теплового, гидродинамического и физико-химического, теплового и физико-химического и других методов;

2. Повышение нефтеотдачи одной композицией реагентов.

Микробиологические методы

Микробиологические методы воздействия на нефтяные пласты по механизму действия можно разделить на три группы. В первую группу входят методы, при которых используются реагенты, полученные с помощью микроорганизмов в промышленных условиях на поверхности земли. Данные реагенты (биополимеры, биоПАВ, биополисахариды и т.д.) по характеру воздействия сходны с воздействием синтетических химических продуктов. Ко второй группе относятся методы закачивания в пласт растворов солей биогенных элементов (азот, фосфор), которые стимулируют жизнедеятельность пластовых микроорганизмов. К третьей группе относятся методы закачивания в пласт микроорганизмов с питательными добавками, так называемое питательное заводнение [57].

Вторая и третья группа методов реализуются посредством образования различного рода веществ: кислот, газа, растворителей, ПАВ, микробной биомассы [58].

Как известно, при помощи классических методов можно извлечь из пласта лишь 30...40 % нефти. Актуальным является применение методов интенсификации нефтедобычи. В последние несколько десятилетий наблюдается тенденция более широкого применения биоПАВ в процессах разработки нефтяных месторождений. Несмотря на то, что микробиологические методы повышения нефтеотдачи известны давно [59], лишь относительно недавно они стали получать широкое применение [60].

Широкое применение в процессах добычи нефти получили биоПАВ рамно-липидной природы. Их применение перспективно при заводнении нефтяных пластов. Так, данный биоПАВ эффективнее для увеличения нефтеотдачи, чем алкилбензилсульфонат и обладает повышенной растворимостью углеводородов (в 20 раз) по сравнению с синтетическими [61, 62].

Хороший результат дает применение биоПАВ вместе с синтетическими ПАВ и полимерами [63]. При совместном применении ПАВ с биоПАВ расход закачиваемых агентов можно снизить на 25...30 % [64].

Промысловые испытания показали, что применение биореагентов наиболее эффективно в нефтяных залежах, находящихся на поздней стадии разработки, где необходимы выравнивание профилей приемистости нагнетательных скважин, изоляция водопромытых зон, ограничение водопритока с последующей интенсификацией добычи нефти из недренируемых зон пласта [65 – 67].

Увеличение нефтеотдачи при обработке продуктами биосинтеза происходит за счет образования стойких микроэмульсий с нефтяной фазой при одновременном увеличении охвата пласта вследствие присутствия в товарной форме полисахаридов.

В 1995 г. проведены представительные опытно-промысловые работы по применению биоПАВ на Северо-Сергеевской площади Сергеевского месторождения Республики Башкортостан. Основными объектами разработки являются по-слойно неоднородные пласты ДІ и ДV.

С целью увеличения охвата пласта заводнением и вытеснения остаточной нефти из слабопроницаемых зон проведена обработка нагнетательных скважин с БКНС № 3. На участке находятся 15 нагнетательных и 35 добывающих скважин.

После закачки биоПАВ среагировали 29 добывающих скважин. Дополнительная добыча нефти по этим скважинам составила за шесть месяцев около 2,5 тыс. т. Удельный технологический эффект составил 54 т дополнительной нефти на 1 т биореагента [19].

1.4 Обобщение опыта применения водорастворимых поверхностно-активных веществ

К применяемым в нефтедобыче ПАВ предъявляются следующие основные требования:

- растворение в пластовой и технической водах;
- высокая поверхностная активность;

- снижение межфазного натяжения на межфазной границе;
- незначительная адсорбция на поверхности пород;
- гидрофобизация внутриводной поверхности коллектора;
- отсутствие химических взаимодействий с пластовыми флюидами и минералами коллектора с выпадением нерастворимых осадков;
- биоразлагаемость, малотоксичность;
- отсутствие отрицательного воздействия на окружающую среду.

В качестве ПАВ, используемых для заводнения продуктивных горизонтов, наиболее известны препараты ОП-10 и неонол АФ-14. Эти ПАВ обладают способностью придавать воде запах моющих средств, горьковатый, слегка вязущий привкус и вызывать образование пены. Присутствие этих ПАВ в воде ухудшает процессы самоочищения водоемов, что выражается в усилении процессов биохимического потребления кислорода (БПК) воды и стимуляции развития сапрофитной микрофлоры [68].

В связи с особой актуальностью охраны окружающей среды от загрязнения химическими реагентами большое внимание уделяется изучению способности ПАВ к биологическому разрушению в водной, почвенной и других средах.

Биоразложение ПАВ зависит от его структуры. Чем более не разветвлена цепь молекулы ПАВ, тем более легко она разрушается микроорганизмами активного ила [69].

Большинство выпускаемых ПАВ удовлетворяют требованиям ГОСТ, тем не менее, существует объективная необходимость в разработке новых биоразлагаемых ПАВ. На сегодняшний день для интенсификации нефтедобычи существуют ПАВ с повышенной биоразлагаемостью. Например, Неонол АФБ-10 и Неонол АФБ-12 – оксиэтилированные моноалкилфенолы на основе тримеров пропилена. Первичная степень биоразложения Неанола АФБ-10 составляет 97 ± 2 %, АФБ-12 составляет 96 ± 2 %. Полная степень биоразложения Неанола АФБ-10 составляет 90 ± 5 %, АФБ-12 – 79 ± 3 % [70].

Стремление защитить природу становится главным фактором при создании новых ПАВ, а биоразлагаемость – важнейшим критерием. Одним из направлений

создания ПАВ является введение в их молекулы лабильных связей с ограниченной стабильностью [71]. Примечательно, что предельное разложение ПАВ с лабильными связями выше, чем у обычных ПАВ. Таким образом, применение новых биоразлагаемых ПАВ в нефтегазовом комплексе с заранее заданными свойствами становится по-настоящему актуальным [72].

В России действует межгосударственный стандарт ГОСТ 32509-2013 «Вещества поверхностно-активные. Метод определения биоразлагаемости в водной среде» [18]; в Европе – Директива ЕС 648/2004 о моющих средствах [73]; при этом российский стандарт имеет более жесткие требования. До 1 января 2015 года на территории Российской Федерации действовал национальный стандарт ГОСТ Р 50595-93 «Вещества поверхностно-активные. Метод определения биоразлагаемости в водной среде» [74].

К настоящему времени имеется более 250 патентов, описывающих биоПАВ [75]. Данные вещества являются экологически чистыми, они эффективны в широких диапазонах pH и температур, имеют хорошую совместимость с окружающей средой. Действие биоПАВ, также как и синтетических, основано на изменении поверхностных свойств сред и межфазных взаимодействий на границе липофильной и гидрофильной фаз [76]. Кроме этого, многие биоПАВ способны проявлять антибактериальную и антигрибную активность, что позволяет их применять для очистки почв, сорбции металла и биodeградации нефти [77].

БиоПАВ обладают следующими преимуществами по сравнению с синтетическими:

1. Высокая биodeградируемость. Характеризуется легкостью разложения в окружающей среде без нанесения ей вреда [78];
2. Структурное и функциональное разнообразие, что обеспечивает селективность действия биоПАВ с заданными свойствами [79];
3. Устойчивость действия при повышенных температурах, соленности и в широких диапазонах pH [80];

4. Низкая токсичность характеризуется минимальным риском воздействия на живые организмы и окружающую среду. Обеспечивает широкую область применения биоПАВ (фармацевтика, пищевая промышленность, косметология [81]).

5. Возможность синтеза биоПАВ из возобновляемого сырья [82, 83];

Также как и синтетические ПАВ, микробные ПАВ можно разделить на низкомолекулярные и высокомолекулярные [84]. Распространена классификация биоПАВ по химическому строению и роду микроорганизмов [79, 85] (таблица 2).

Таблица 2 – Классификация биоПАВ

	Тип биоПАВ	Штаммы
Низкомолекулярные	Гликолипиды: рамнолипиды трегалозолипиды софорозолииды	<i>Pseudomonas</i> sp. <i>P. aeruginosa</i> <i>Rhodococcus erythropolis</i> <i>Nocardia erythropolis</i> <i>Mycobacterium</i> sp. <i>Torulopsis apicola</i> <i>T. bombicola</i> <i>T. petrophilium</i>
	Липопротеины и липопептиды: лихениформин Сераветин Вискозин субтилизин грамицидин полимиксин	<i>Bacillus licheniformis</i> <i>Serratia marcescens</i> <i>P. fluorescens</i> <i>B. subtilis</i> <i>B. brevis</i> <i>B. polymyxa</i>
	Жирные кислоты, нейтральные липиды и фосфолипиды: жирные кислоты нейтральные липиды фосфолипиды	<i>Candida lepus</i> <i>Nocardia erythropolis</i> <i>Thiobacillus thiooxidans</i>
Высокомолекулярные	Эмульсан биодисперсан маннан-липид-протеин Липозан углевод-протеин-липид протеин РА ксантан* алазан*	<i>Acinetobacter calcoaceticus</i> <i>A. calcoaceticus</i> <i>Candida tropicalis</i> <i>C. lipolytica</i> <i>P. fluorescens</i> <i>P. aeruginosa</i> <i>Xanthomonas campestris</i> <i>Acinetobacter radioresistens</i>
* Изначально в данную классификацию не входили.		

Данная классификация описывает основные группы биоПАВ. Следует отметить, что микроорганизмы одного рода могут производить биосурфактанты различных типов. Поэтому генетические манипуляции над микроорганизмами способны изменить физико-химические свойства биоПАВ [86].

На синтез биоПАВ оказывают влияние условия культивирования микроорганизмов и состав питательной среды, pH, температура [87]. Таким образом, как было показано, биоПАВ обладает преимуществами перед синтетическими ПАВ.

В нефтегазовой отрасли применяется биоПАВ КШАС (КШАС-М), образуемый *R. ascruginosa* S-7, биополимерами ксантана, БП-92, симусана и т.д. Масштабное внедрение технологий повышения нефтеотдачи с применением продуктов биосинтеза было предложено в «БашНИПИнефть» [65].

БиоПАВ КШАС-М представляет собой природную композицию биоПАВ гликолипидной природы и биополимера-эмульгатора в послеферментационной культурной жидкости, термообработанной при температуре от 60 °С до 70 °С. Разработан в НПО «Союзнефтеотдача» (Э.М. Юлбарисовым, Ю.М. Симаевым и др.).

На Арланском месторождении накоплен большой опыт по применению технологий с биоПАВ. Преимуществом применения композиций биоПАВ с технико-экономической точки зрения является возможность осуществления технологий через кустовую насосную станцию (КНС). На Арланском месторождении композиции с биоПАВ внедряются с 1996 г. За этот период проведены очаговые и площадные обработки с КНС-29 и КНС-27 различных модификаций технологии на основе биоПАВ (биоПАВ-ПАА, биоПАВ-кислота, биоПАВ-нефрас, биоПАВ-биотрин, биоПАВ-лигносульфонат-жидкое стекло). За период внедрения технологии проведено 137 скважинных обработок, получено 82 тыс. т дополнительной нефти. Удельная эффективность составила 600 т на скважинную обработку [88].

Данные динамики технологических показателей каширо-подольских отложений Арланского месторождения представлены в приложении А.

Утвержденный КИН 0,21; текущая обводненность скважинной продукции – 56,1 %. Добыто по каширо-подольским отложениям Николо-Березовского участка Николо-Березовской площади Арланского месторождения 212 тыс. т нефти.

Пластовые пробы нефти не отбирались. Поверхностные пробы нефти Нико-ло-Березовской площади среднего карбона отобраны из пачек Скш1, Скш2-3, из совместно опробованных пачек каширо-подольского горизонта и СвЗ-4 и характеризуются следующими свойствами:

Пачка Скш1. Плотность нефти изменяется от 863 до 898 кг/м³ и в среднем равна 878 кг/м³, вязкость при 20 °С в среднем имеет значение 16,7 мПа·с (от 14,6 до 19,7 мПа·с), содержание серы – 2,60 % (от 2,40 % до 2,72 %). Температура начала кипения – от 49,0 °С до 67,0 °С. Содержание ванадия составляет от 31,0 до 49,0 г/т, никеля – от 3,0 до 15,0 г/т (в среднем 9,0 г/т). Выход светлых фракций, выкипающих до 100 °С, – от 0 % до 5,3 %; выход светлых фракций, выкипающих до 150 °С, – от 0 % до 5,3 %; выход светлых фракций, выкипающих до 200 °С, – от 14,5 % до 21,3 %.

Пачка Скш2-3. Нефти в своем составе содержат серы – 2,81 %, асфальтенов – 1,7 %, парафина – 3,4 %. Вязкость нефти при 20 °С составляет в среднем 16,6 мПа·с, при 50 °С – 6,8 мПа·с. Температура начала кипения нефти – 50 °С, температура плавления парафина – 55 °С. Плотность поверхностной нефти равна 877 кг/м³. Выход светлых фракций, выкипающих до 100 °С, – 4,0 %; выход светлых фракций, выкипающих до 150 °С, – 7,3 %; выход светлых фракций, выкипающих до 200 °С, – 22,3 %; выход светлых фракций, выкипающих до 300 °С, – 41,8 %.

Пачка СвЗ-4. Плотность нефти равна 875 кг/м³, вязкость при 20 °С – 19,6 мПа·с. Содержание серы – 1,56 %, асфальтенов – 8,36 %, парафина – 1,79 %, смол силикагелевых – 12,07 %. Температура начала кипения – 78 °С, температура плавления парафина – 54 °С. Выход светлых фракций, выкипающих до 100 °С, – 2 %; выход светлых фракций, выкипающих до 150 °С, – 2,0 %; выход светлых фракций, выкипающих до 200 °С, – 19,0 %; выход светлых фракций, выкипающих до 300 °С, – 40,0 %.

Результаты промысловых испытаний воздействия биоПАВ подтверждают эффективность применения метода. Дальнейшее развитие экологически безопасных технологий на основе продуктов биосинтеза в процессах добычи нефти позволит повысить коэффициент извлечения нефти.

Выводы по главе 1

1. В мире насчитывается более сотни различных видов технологий увеличения нефтеотдачи. В настоящее время актуальным является применение экологически безопасных методов интенсификации нефтедобычи.

2. В последние несколько десятилетий наблюдается тенденция более широкого применения биodeградируемых ПАВ в процессах разработки нефтяных месторождений. Такие ПАВ могут представлять собой продукты жизнедеятельности микроорганизмов. Данные вещества являются экологически чистыми, они эффективны в широком диапазоне pH и температур, имеют хорошую совместимость с окружающей средой.

3. Исследования проводили применительно к каширо-подольским отложениям Николо-Березовского участка Николо-Березовской площади Арланского месторождения, по которому утвержденный КИН 0,21; текущая обводненность скважинной продукции – 56,1 %. Добыто по каширо-подольским отложениям Николо-Березовского участка Николо-Березовской площади Арланского месторождения 212 тыс. т нефти.

ГЛАВА 2 НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРИМЕНЕНИЯ РАСТВОРОВ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ НА ПОЗДНЕЙ СТАДИИ РАЗРАБОТКИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

2.1 Физико-химические свойства поверхностно-активных веществ и их классификация по степени воздействия на окружающую среду

Основной характеристикой фильтрационного движения является скорость фильтрации. В процессе разработки нефтяных месторождений фильтрация, как правило, происходит за счет использования потенциальной энергии пласта и дополнительных внешних источников энергии (пластовое давление). Связь скорости фильтрации и давления вызывает фильтрационное течение, которое описывается законом Дарси.

Движение двухфазных сред в пористой среде зависит от компонентного состава нефти и пластовой температуры, которые определяют реологические и адсорбционные свойства нефти. Высокое содержание асфальтенов, смол и парафинов придают нефти структурно-механические свойства, а следовательно определяют степень ее подвижности в пластовых условиях. Давление оказывает небольшое влияние на изменение вязкости нефти в области выше давления насыщения. Ряд нефтей обладает аномалиями вязкости, что является причиной низкой нефтеотдачи пластов [89].

Одним из путей решения проблем является применение полимерного заводнения, обеспечивающего равномерное продвижение фронта вытеснения закачиваемого агента. Этому способствуют повышение вязкости и гашение вязкостной неустойчивости, что приводит к повышению коэффициента нефтеотдачи пласта в результате увеличения степени охвата неоднородной пористой среды пласта.

Эффективность ПАВ определяется соотношением гидрофильных и гидрофобных свойств ПАВ, т.е. «силой» полярной и неполярной групп молекулы [90]. Молекула ПАВ содержит гидрофильные и гидрофобные группы. Они, располагаясь на границе раздела фаз, снижают энергию поверхности раздела. Поэтому основные физико-химические явления, имеющие практическое значение в процессе

применения (смачивание, образование эмульсий, пенообразование и др.), зависят от строения и физико-химических свойств ПАВ.

Важной количественной характеристикой ПАВ, позволяющей определить область применения, является гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ) [91]. Для большинства ПАВ числа ГЛБ находятся в интервале 0–40, хотя первоначально Гриффином (Griffin W.C., 1949) шкала была установлена в интервале 1–20). Число 10 является риверсивной границей между липофильными и гидрофильными ПАВ. Числа ГЛБ обладают свойством аддитивности по отношению к отдельным группам молекулы ПАВ.

Исследованиями Дэвиса (Davies J.T., 1957) определен ГЛБ ПАВ по формуле:

$$\text{ГЛБ ПАВ} = 7 + \Sigma(\text{ГЛБ Г.ФИЛ.}) + \Sigma(\text{ГЛБ Л.ФИЛ.}), \quad (1)$$

где $\Sigma(\text{ГЛБ Г.ФИЛ.})$ и $\Sigma(\text{ГЛБ Л.ФИЛ.})$ – сумма чисел ГЛБ всех гидрофильных и всех липофильных (гидрофобных) групп соответственно. Как альтернативный алгоритм для определения шкалы ГЛБ было предложено множество других схем [92].

Физический смысл чисел ГЛБ состоит в том, что они определяют работу адсорбции при переносе полярных групп молекул ПАВ в неполярную фазу и неполярных групп – в полярную. В то же время ГЛБ ПАВ зависит от присутствия в растворе солей и неэлектролитов, а также от температуры, что может влиять на его стабилизирующее действие [93, 94].

ПАВ характеризуются поверхностной активностью, т.е. способностью растворенного вещества уменьшать поверхностное натяжение. Она является важнейшей адсорбционной характеристикой веществ, определяющей многие их свойства и области применения [22].

Адсорбционные явления играют важную роль в процессах разработки нефтегазовых месторождений. Процесс происходит при контакте ПАВ с поверхностью жидкости или твердого тела и заключается в накоплении молекул ПАВ на границе раздела фаз. Адсорбционный слой может состоять из одного или нескольких слоев адсорбированных молекул [95].

Вопросы адсорбции ПАВ представлены во многих работах [96 – 101]. В течение длительного времени с 1966 по 1983 гг. группой ученых из «БашНИПИнефть» выполнялись исследования по определению адсорбции на песчаниках Арланского месторождения. Результаты многолетних поисковых исследований представляют научный интерес [102].

Поскольку ПАВ содержат в молекуле гидрофильные и гидрофобные группы, они, располагаясь на границе раздела фаз, снижают энергию поверхности раздела. С указанным свойством ПАВ связана также их моющая способность. Поэтому основные явления, имеющие практическое значение в процессе вытеснения (смачивание, образование эмульсий, пенообразование и др.), зависят от строения и физико-химических свойств ПАВ.

Поверхность пор частиц нефтяного пласта можно сделать гидрофобной, заставив ее адсорбировать соответствующие ПАВ, прибавляемые к воде, и наоборот. Степень гидрофильности (гидрофобности) и смачиваемости характеризуются величиной $\cos\theta$. На рисунке 3 представлено изменение этой величины с увеличением концентрации ПАВ. Участки выше нулевой абсциссы соответствуют гидрофильности (смачиваемости), а участки ниже ее – гидрофобности.

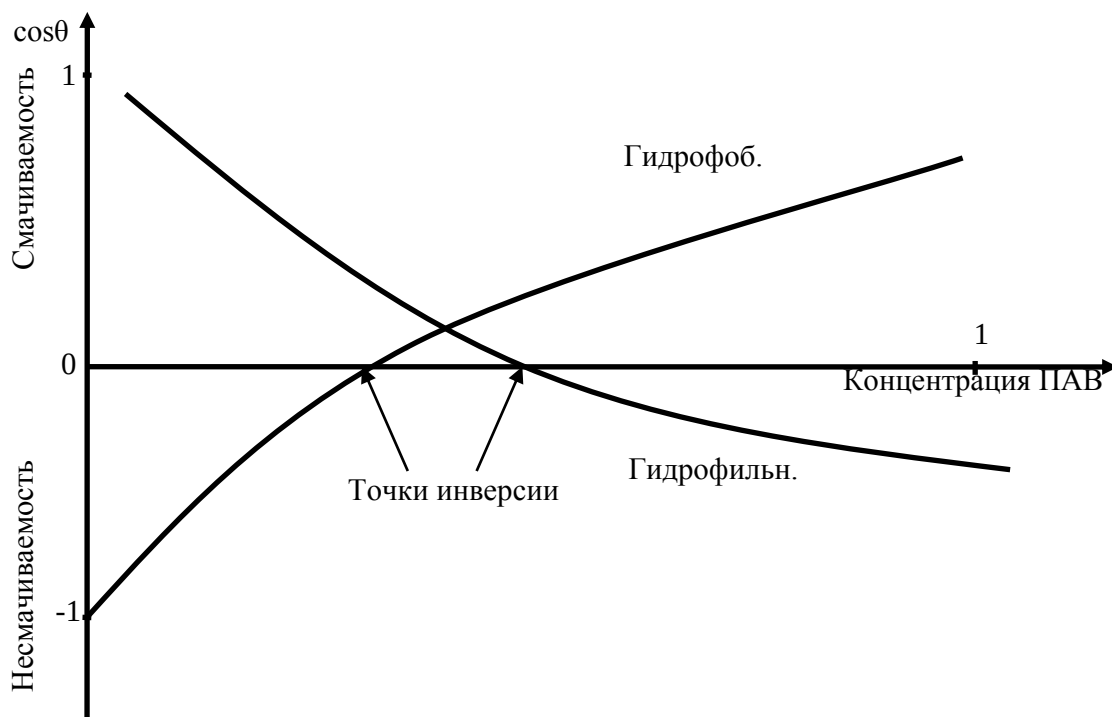


Рисунок 3 – Схематичное изображение кривой смачиваемости

Растворение ПАВ в растворе изменяет значения межфазного натяжения на границах раздела фаз и смачиваемость тел, что обусловлено адсорбцией ПАВ на фазовых границах. В результате адсорбции свойства тел, покрытых адсорбционными слоями, резко изменяются: может произойти переход от несмачивания к смачиванию, и наоборот. Это явление называется инверсией смачивания.

Механизм инверсии смачивания связан с ориентацией молекул ПАВ в адсорбционном слое породы. Например, в случае, когда порода коллектора гидрофобна, адсорбированные на ней молекулы ПАВ обращаются к твердому материалу своими углеводородными цепями, а полярными группами – наружу. Поверхность коллектора становится гидрофильной [103].

Инверсия смачивания находит практическое применение. Например, гидрофобизация призабойной зоны пласта приводит к ограничению притока пластовых вод в нефтяные скважины.

Механизм действия заключается в ориентированной адсорбции ПАВ. При этом на границе «нефть – вода» капиллярные силы в порах будут направлены в сторону воды и будут препятствовать ее движению.

Оценка гидрофобизирующих свойств ПАВ осуществляется методом произвольного впитывания воды путем оценки смачиваемости породы после ее обработки. В качестве породы используются насыпные пористые среды. По результатам испытаний определяется характер пористой среды и делается вывод о гидрофобизирующей способности исследуемых реагентов.

Эффект гидрофобизации, основанный на адсорбции ПАВ на поверхности породы, улучшает смачиваемость ее нефтью и повышает фазовую проницаемость для нефти. Это способствует увеличению дебита нефти и снижению обводненности добываемой продукции [104].

По происхождению ПАВ условно можно разделить на три группы:

- природные, вырабатываемые в живых организмах и растениях;
- искусственные, получаемые переработкой животных жиров и растительных масел;
- синтетические, производимые на основе различных углеводов [105].

При попадании на почву и в водную среду ПАВ подвергаются разложению микроорганизмами, присутствующими в окружающей среде. Так, природные и некоторые искусственные ПАВ легко потребляются микробами. Искусственные и синтетические ПАВ обладают улучшенными свойствами, но по биоразлагаемости им проигрывают.

В отдельную группу природных ПАВ выделяют биоПАВ (биосурфактанты), под которыми понимают поверхностно-активные вещества биологического происхождения, синтезируемые микроорганизмами [86].

В настоящее время освоенные в промышленных масштабах ПАВ представляют собой смеси гомологов по гидрофобной части (анионные, катионные, неионогенные и амфолитные ПАВ) или гидрофильной части (например, неионогенные ПАВ окисей этилена). Составы таких ПАВ обычно оптимизируют по технологическим или другим потребительским свойствам. При этом никогда не принимается во внимание биоразлагаемость входящих в технический продукт гомологов, которая меняется в любом гомологическом ряду от быстроразлагаемых до чрезвычайно медленно разлагаемых.

По степени токсичности выделяют 4 класса вредных химических веществ: вещества чрезвычайно опасные, высоко опасные, умеренно опасные, малоопасные [106]. Более 95 % всех производимых ПАВ относятся к умеренно и малоопасным веществам.

Ниже представлена классификация ПАВ по степени воздействия на окружающую среду (рисунок 4). Следует отметить, что ключевыми параметрами воздействия ПАВ являются токсичность и скорость разложения.

По способности к биохимическому окислению все ПАВ, согласно предложению Богена и Сойерса [107], условно делятся на три группы [108]:

– «биологически мягкие» ПАВ сравнительно легко разрушаются микроорганизмами, удаляются активным илом в аэротенках-отстойниках более чем на 80 %, разлагаясь при этом до CO_2 и H_2O ;

– «биологически жесткие» ПАВ удаляются в аэротенках-отстойниках не более чем на 40...45 % [109];

– вещества промежуточной группы.

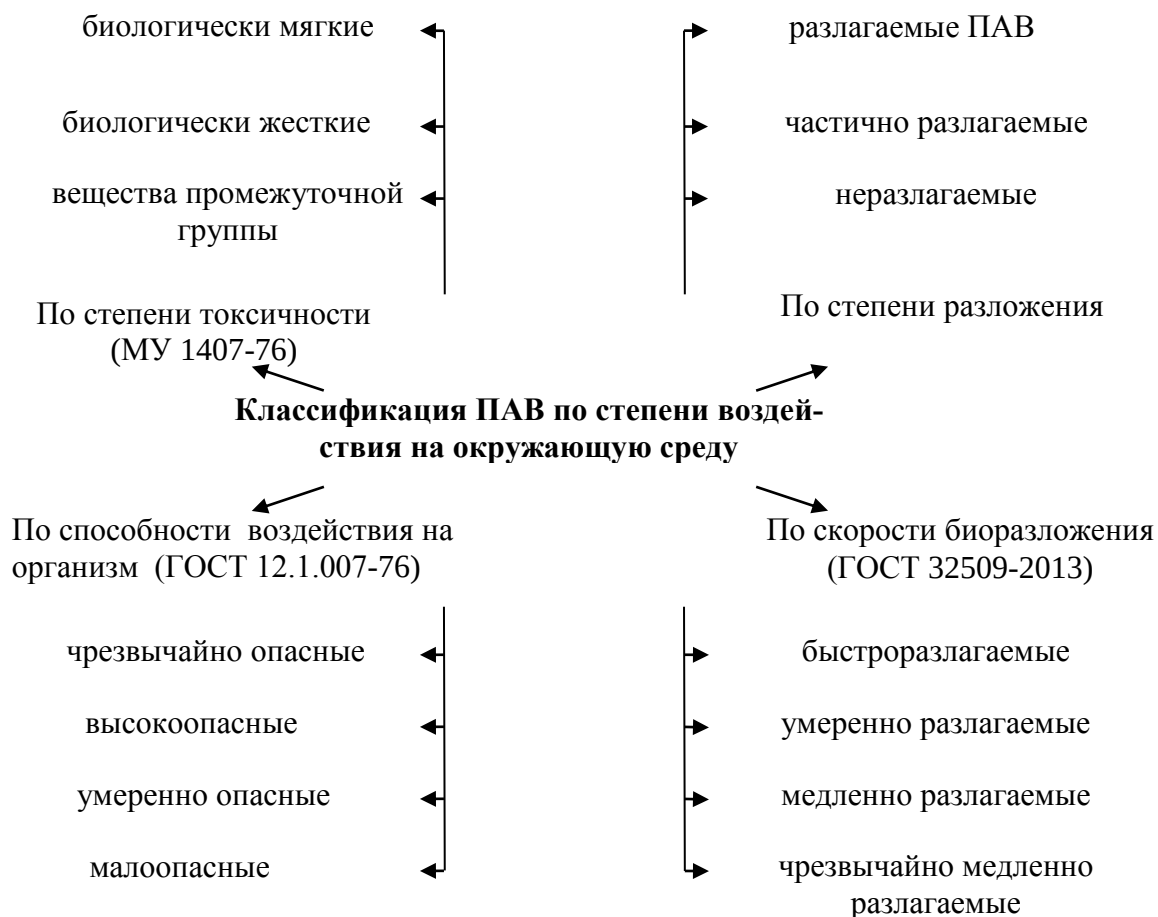


Рисунок 4 – Классификация ПАВ по степени воздействия на окружающую среду

Биологически мягкими ПАВ считаются анионные ПАВ, удаляемые на сооружениях биологической очистки на 80 %, и неионогенные ПАВ, удаляемые на 90 %. Анионные ПАВ промежуточной группы удаляются на 60 %, неионогенные ПАВ промежуточной группы – на 75 % [110].

Классификация ПАВ по скорости биоразложения регламентирована ГОСТ 32509-2013 и приведена в таблице 3. В приложении Б приведены результаты экспериментов на биоразлагаемость различных ПАВ, полученные во ВНИИПАВ [111].

Таблица 3 – Классификация поверхностно-активных веществ по скорости биоразложения

Класс биоразлагаемости	Продолжительность индукционного периода $t_{\text{инд}}$, сут	Период полуразложения активным илом, ч
1. Быстроразлагаемые	менее 3	менее 0,22
2. Умеренно разлагаемые	от 3 до 10 включ.	от 0,22 до 1,05 включ.
3. Медленно разлагаемые	от 11 до 25 включ.	от 1,06 до 4,33 включ.
4. Чрезвычайно медленно разлагаемые	более 25	более 4,33

По степени разложения ПАВ можно отметить следующее: к группе разлагаемых ПАВ относятся жирные спирты и кислоты; группа частично разлагаемых ПАВ содержат в своей структуре бензольное или фенольное кольцо. К ПАВ третьей группы относятся изомерные углеводородные соединения, которые практически не разлагаются.

На основании классификации ПАВ установлено, что экологически безопасная технология по степени воздействия на окружающую среду должна удовлетворять следующим требованиям:

- по степени разложения – использование разлагаемых ПАВ;
- по способности воздействия на организм – использование малоопасных веществ в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.007-76 «Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности»;
- по скорости биоразложения – использование быстроразлагаемых ПАВ в соответствии с требованиями ГОСТ 32509-2013 «Вещества поверхностно-активные. Метод определения биоразлагаемости в водной среде»;
- по степени токсичности – использование биологически мягких ПАВ в соответствии с требованиями Методических указаний по санитарной охране водое-

мов от загрязнения синтетическими поверхностно-активными веществами, утвержденных Минздравом СССР от 05 марта 1976 № 1407-76.

2.2 Санитарно-токсикологическая характеристика поверхностно-активных веществ, применяемых в процессах нефтедобычи

В поверхностные водоемы и подземные воды ПАВ попадают практически в неизменном виде и оказывают влияние на органолептические свойства воды и общий санитарный режим водоема. Неблагоприятное влияние ПАВ на органолептические свойства воды выражается в появлении постороннего запаха и привкуса, а в некоторых случаях и в изменении окраски воды.

Гигиеническое значение ПАВ как фактора загрязнения водоемов и питьевых вод в значительной мере определяется их физическими свойствами: способностью снижать межфазное натяжение жидкостей, высокой способностью к пенообразованию, эмульгированию и стабилизации в воде других веществ, загрязняющих водоемы.

С точки зрения гигиены, важное значение имеет пенообразующая способность водных растворов ПАВ. ПАВ обуславливают появление в воде обильной пены, возникающей на тех участках водоемов, где имеет место падение воды через плотины, при выпусках сточных вод и т.д. Пена затрудняет доступ кислорода в толщу воды, ухудшает переход кислорода из пузырьков воздуха в растворенное в воде состояние. В результате ухудшаются естественные процессы самоочищения воды. В пене адсорбируются и концентрируются органические загрязнения и болезнетворные микроорганизмы. Например, АПАВ и НПАВ в небольших концентрациях 2...10 мг/л и выше способствуют интенсивному размножению сапрофитных бактерий, патогенной микрофлоры. Это является причиной снижения эффекта хлорирования воды.

В нефтегазодобывающей промышленности применяется несколько сот химических продуктов, представляющих собой однородные вещества или сложные

смеси органического и неорганического происхождения. Их токсичность зависит от свойств входящих в смеси веществ.

Токсичность и характер биологического действия ПАВ, а также их опасность при однократном и повторном воздействии на организм в целом зависят от многих параметров: физико-химических свойств, особенностей химического строения, агрегатного состояния и т.д.

При превышении ПДК в 10...20 раз изменяются органолептические свойства воды: появляются специфические запахи и привкусы. Запах растворов ПАВ может быть различным: канифольный, мыльный, неопределенный; привкусы большей частью горькие, иногда вяжущие или неопределенные. При этом возможно появление на поверхности воды пены, в которой концентрируются и активно размножаются полезные и патогенные микроорганизмы. Большинство ПАВ и продукты их распада токсичны для различных групп гидробионтов: микроорганизмов (0,8...4,0 мг/дм³), водорослей (0,5...6,0 мг/дм³), беспозвоночных (0,01...0,90 мг/дм³) даже в малых концентрациях, особенно при постоянном воздействии.

В то же время ПАВ обладают относительно низкой токсичностью для человека и теплокровных животных при длительном (до 2 лет и более) введении как в небольших концентрациях, так и в значительно превышающих таковые в водоемах и питьевой воде. Однако потенциальная опасность для организмов животных и человека не ограничивается только непосредственным действием. ПАВ в определенных концентрациях (0,5...5,0 мг/л) обладают способностью изменять степень кумуляции различных веществ в организме. Механизм действия ПАВ на кумуляцию других соединений можно объяснить повышенной проницаемостью биологических мембран для них и сопутствующих им веществ, что влияет на степень резорбции (всасывания) различных веществ (пищевых, лекарственных, токсических) в кишечнике, а также их токсичность.

При поступлении в организм в действующих, чаще всего относительно высоких дозах они незначительно стимулируют резорбцию питательных веществ в кишечнике, способствуя прибавке массы тела; повышают содержание холесте-

на в крови, изменяют экскреторную функцию печени, водный баланс, патоморфологическую картину органов. Все это свидетельствует о сложном влиянии данных соединений на обменные процессы в организме. Концентрации ПАВ, равные 0,1...0,5 мг/л и выше, являются недействующими по влиянию на организм теплокровных животных и человека. Отсутствие влияния ПАВ в низких концентрациях на здоровье населения подтверждается, в частности, результатами исследований состояния здоровья городского населения, потребляющего воду из поверхностных источников воды, обычно содержащих ПАВ, и подземных, в которых ПАВ отсутствует.

Токсичность АПАВ и НПАВ сравнительно невысока. Их ЛД₅₀ (полуметальная доза) для белых крыс выше 1 г/кг массы тела. Кумулятивные свойства не выражены у АПАВ, но проявляются у большинства НПАВ.

ПАВ в низких концентрациях способны стимулировать активность канцерогенных веществ, что может способствовать образованию опухолей. Важность этого вопроса обусловлена тем, что ПАВ и канцерогенные вещества нередко одновременно присутствуют в водоемах. Заслуживает внимания вопрос об одновременном присутствии в воде кроме ПАВ ингредиентов сточных вод.

В настоящее время ПАВ настолько широко распространены, что могут служить показателем общего уровня загрязнения водоисточников сточными водами. Исследования водоемов показывают, что хотя ПАВ содержатся в них в относительно невысоких концентрациях, однако с ростом производства и применения этих веществ возможно повышение их концентраций в водоемах и питьевых водах. В целях предупреждения необходимо полностью прекратить производство и применение биологически «жестких» ПАВ и расширить производство экологически безопасных ПАВ. Необходимо совершенствовать методы биологической очистки стоков, содержащих ПАВ, так как без этого положительный эффект замены одних веществ другими будет незначительным.

Следует особо отметить, что большинство синтетических ПАВ не поддается существенному разложению на современных очистных сооружениях и при биологической очистке сточных вод. В этой связи они поступают как в водоисточники,

так и в потребляемую населением воду. В этой связи необходима многоэтапная очистка сточных вод от ПАВ. Такая схема должна включать следующие этапы:

1. Механическая очистка сточных вод с эффективным оседанием взвеси;
2. Биологическая очистка сточных вод на биофильтрах или аэротенках с помощью активного ила;
3. Удаление ПАВ методом вспенивания;
4. Удаление ПАВ при применении коагулянтов;
5. Удаление ПАВ сорбционным методом на активированном угле;
6. Окисление ПАВ сильными окислителями (газовый хлор, хлорамин, раствор перекиси водорода, перманганат калия, озон и др.) [112].

2.3 Очистка сточных вод на нефтепромыслах и биоразложение поверхностно-активных веществ

В процессах нефтедобычи можно выделить следующие этапы: бурение и освоение скважин; добыча, сбор, подготовка и транспорт нефти, газа и воды; ремонтные работы на скважинах: закачка пресной, минерализованной и сточных вод в нефтяные пласты для поддержания пластового давления. Любой из указанных процессов сопровождается образованием сточных вод и может послужить источником загрязнения окружающей среды.

В настоящее время очистка сточных вод на многих месторождениях проводится путем отстоя в металлических резервуарах, что практически исключает фильтрацию стоков в грунт. Однако наиболее эффективным является метод биологической очистки сточных вод.

Наиболее подробно биоразложение и процессы эффективности ПАВ изучены в процессах очистки сточных вод. В связи с этим в работе рассматриваем опыт биологической очистки ПАВ применительно к сточным водам.

Процесс утилизации ПАВ в данном случае полностью зависит от видового и количественного состава микроорганизмов, населяющих аэротенки (*Parvibaculum lavamentivorans* DS-1, *Comamonas testosteroni*, *Acinetobacter baumannii*, *Arthrobacter nicotianae*, *Bacillus cereus*, *Bacillus thuringiensis*, *Bacillus horikoshii*, *Bacillus*

sphaericus, Corynebacterium sp., Pseudomonas sp. и др.), от их способности преобразовывать ряд структур, а именно: алифатическую цепочку с различным числом атомов углерода, ароматическое кольцо, расщеплять связь «углерод – сера» и т.д. [113]. Однако стоки воды, прошедшие биологическую очистку в аэротенках, могут содержать остаточное количество ПАВ (преимущественно АПАВ), иногда в концентрациях, превышающих предельно допустимую концентрацию (ПДК), что требует дальнейших методов совершенствования биологической очистки и применения других способов очистки.

Имеется зависимость между химической структурой веществ и их способностью к биохимическому распаду. Степень биоразложения зависит от строения алкильной цепи молекулы ПАВ: чем более она разветвлена, тем хуже вещество окисляется, то есть, как говорят, вещество «жестче». Наиболее «мягкими» являются вещества с прямой (нормальной) алкильной цепью. Степень биологического распада неионогенных ПАВ снижается не только с увеличением разветвленности цепи молекул, но и с возрастанием в них числа оксиэтиленовых групп. Данная величина коррелирует с их ГЛБ: в гомологических рядах НПАВ имеются быстро разлагаемые гомологи с ГЛБ $< 10 \pm 2$ («мягкие») и чрезвычайно медленно разлагаемые с ГЛБ $> 18 \pm 2$ («жесткие»).

При недостаточной гигиенической эффективности работы сооружений биологической очистки рекомендуются доочистка сточных вод, аэрация с последующим удалением образующейся пены. Но все это удорожает очистку, поэтому самым радикальным является доведение степени биологической окисляемости ПАВ до 96...97 %.

Большое практическое значение имеет вопрос о том, не становятся ли сточные воды, содержащие ПАВ, после биологической очистки более токсичными в результате образования продуктов распада этих соединений. Известно, что при биоокислении АПАВ образуются различные промежуточные продукты их распада: гидроперекиси, спирты, альдегиды, органические кислоты (например бензойная, уксусная и др.), ароматические кетоны и другие продукты [114]. Идентификация и токсикологическая оценка каждого из этих веществ затруднительны, по-

этому в токсикологическом эксперименте проще всего оценивать сумму всех образующихся продуктов распада.

2.4 Влияние поверхностно-активных веществ на экологическое состояние окружающей среды при заводнении

Микробное сообщество нефтяных пластов, эксплуатируемых с применением заводнения, представлено анаэробными и аэробными бактериями. Последние, как правило, могут проникать с закачиваемой водой или буровым раствором при разработке месторождений [115]. Растворенный кислород поступает в нефтяной пласт вместе с нагнетаемой водой и способствует увеличению количества аэробных микроорганизмов, которые в процессе своей жизнедеятельности могут приводить к сероводородному заражению, окислению нефти, ухудшению её качества и вызывать коррозию нефтепромыслового оборудования [116].

Следовательно, закачиваемые воды при заводнении должны подвергаться дополнительной обработке путем стерилизации различными методами, например применением специальных препаратов – бактерицидов, которые подавляют рост сульфатвосстанавливающих бактерий (СВБ) и обеспечивают защиту нефтяных пластов от негативного воздействия различных микроорганизмов.

Аэробная микрофлора представлена гетеротрофами, сапрофитами, нефтеокисляющими (углеводородокисляющими) и денитрифицирующими микроорганизмами. Анаэробная микрофлора представлена сульфатредуцирующими (сульфатвосстанавливающими), метан-образующими и бродильными бактериями.

В последние десятилетия было синтезировано большое количество «мягких» ПАВ. По сравнению с ОП-10 они обладают меньшей адсорбцией на породе нефтяного пласта. В то же время их биоразлагаемость в аэробных условиях больше.

Жизнедеятельность бактерий в пластовых условиях и их влияние на биоразрушение неионогенных ПАВ определяют бактериальную зараженность месторождений. Отбор проб из закачиваемой и добываемой вод показал, что общее количество бактерий оказалось примерно одинаковым [25]. Это позволяет считать,

что ПАВ в пласте практически не взаимодействуют с бактериями, которые так же, как и при закачке воды без ПАВ, поддерживают свою жизнедеятельность в основном за счет питания нефтью.

Отмечается высокая эффективность этоксилированных ПАВ в процессе их использования на биозараженных СВБ месторождениях благодаря их биологической стабильности. С использованием чистой культуры СВБ (штамм 2198) установлено, ОП-10, этоксилированные жирные спирты и сульфенол в концентрациях до 0,5 г/л не препятствуют развитию СВБ, в то время как КПАВ АБДМ-хлорид и гидрохлорид жирных аминов АНП-2 обладают бактерицидным эффектом в дозировках 0,50 и 0,25 г/л соответственно [117]. Этот факт свидетельствует о возможности для НПАВ и АПАВ являться питательной средой для СВБ.

Дальнейшими исследованиями с выдержкой НПАВ ОП-10 в пластовой воде Арланского месторождения, содержащей $7 \cdot 10^3 \dots 1,3 \cdot 10^5$ кл. /см³ СВБ, углеводородокисляющих и денитрифицирующих бактерий, установлено его биоразрушение на 31 % в течение 7 сут для аэробных условий и на 79...85 % – для анаэробных условий в течение 6 сут при 32 °С [118].

Биоразлагаемость АФ 9-12 в пластовой воде Западно-Сургутского месторождения, содержащей $1 \cdot 10^5$ кл./см³ СВБ, при 30 °С в течение 30 сут составила 8 % для концентрации 0,5 г/л и 4,5 % – 20 г/л [119]. В смеси с н-бутанолом (2:1) степень деструкции достигала 12,0 и 3,5 соответственно. Дальнейшее увеличение концентрации АФ 9-12 или бутанола уже инактивировало процесс его биоразложения. Следует также отметить сопряженное с разрушением данного ПАВ и промотирование выделения сероводорода СВБ. В этой связи необходим ввод в композиции с этоксилированными ПАВ бактерицидов.

В то же время результаты исследований на нефтедобывающих промыслах показывают: там, где применялись различные химические реагенты и производилась закачка растворов ПАВ при заводнении, наблюдается их попадание в подземные воды и поверхностные водоемы [112].

Для установления факта попадания химических реагентов и ПАВ, а именно АПАВ, КПАВ, НПАВ и фосфорорганических комплексонов, проводилось опре-

деление их содержания в поверхностных водоемах и подземных водах, а также в сточных водах нефтепромыслов, закачиваемых в нефтяные пласты.

Опыт применения растворов ПАВ на нефтедобывающих промыслах показывает, что в районах применения химических реагентов при заводнении наблюдается попадание их в подземные воды и поверхностные водоемы даже в случае после прекращения закачки ПАВ в нефтеносные горизонты. Связано это с процессом десорбции адсорбированных нефтеносными породами ПАВ при дальнейшей эксплуатации месторождения. Более того, в зависимости от продолжительности периода закачивания ПАВ их содержание в воде поверхностных водоемов и в подземных водах также варьируется.

Например, в воде поверхностных водоемов содержание ПАВ составило: АПАВ – 0,1...6,7 мг/л, КПАВ – 0,2...3,4 мг/л, НПАВ – 0,9...1,6 мг/л, фосфорорганических комплексонов – 0,04...2,20 мг/л. В пробах воды, забираемых из подземных водоносных горизонтов, содержание ПАВ было заметно выше: АПАВ – от 0,6 до 12,3 мг/л, КПАВ – от 0,3 до 4,4, НПАВ – от 0,8 до 6,4, фосфорорганических комплексонов – от 0,13 до 7,20 мг/л. В анализируемых пробах из поверхностных водоемов и подземных вод отмечались появление нефтяного запаха, увеличение цветности, БПК и химического потребления кислорода (ХПК), содержания нефтепродуктов.

Выводы по главе 2

1. На основании классификации ПАВ установлено, что экологически безопасная технология должна удовлетворять по степени воздействия на окружающую среду следующим требованиям:

- по степени разложения – использование разлагаемых ПАВ;
- по способности воздействия на организм – использование малоопасных веществ в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.007-76 «Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности»;

– по скорости биоразложения – использование быстроразлагаемых ПАВ в соответствии с требованиями ГОСТ 32509-2013 «Вещества поверхностно-активные. Метод определения биоразлагаемости в водной среде»;

– по степени токсичности – использование биологически мягких ПАВ в соответствии с требованиями Методических указаний по санитарной охране водоемов от загрязнения синтетическими поверхностно-активными веществами, утвержденных Минздравом СССР от 05 марта 1976 № 1407-76.

2. Рекомендовано включить в существующую классификацию ПАВ показатель экологической безопасности.

ГЛАВА 3 МЕТОДИКИ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

3.1 Разработка метода расчета краевого угла смачивания, основанная на использовании новой компьютерной программы

Краевой угол θ смачивания является важнейшей характеристикой смачивания, способной влиять на поверхностное натяжение жидкостей. Краевой угол θ представляет собой угол между касательной, проведенной к поверхности раствора ПАВ, и смачиваемой поверхностью твердого тела, при этом он всегда отсчитывается от касательной в сторону жидкой фазы, которую проводят через точку соприкосновения трех фаз «твердое тело – раствор ПАВ – газ».

Равновесные краевые углы рассчитываются на основе баланса сил, действующих по периметру смачивания. Они определяются уравнением Юнга:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{т-г} - \sigma_{т-ж}}{\sigma_{ж-г}}.$$

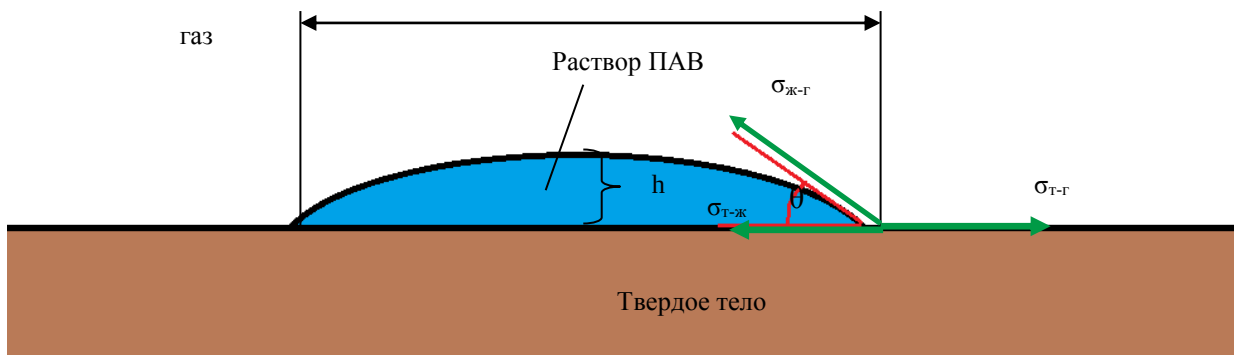


Рисунок 5 – Капля жидкости на поверхности твердого тела

Явления смачивания и адгезии связаны между собой. Это взаимодействие определяется, в основном, природой веществ, составляющих контактирующие фазы. Работа адгезии W_a является количественной характеристикой работы, затрачиваемой на разрыв межфазного соединения. Ее можно рассчитать по уравнению:

$$W_a = \sigma_{ж-г} - \sigma_{т-ж} + \sigma_{т-г}, \quad (2)$$

где $\sigma_{т-г}$ – поверхностное натяжение твердого тела на границе с газом; $\sigma_{ж-г}$ – поверхностное натяжение жидкости на границе с газом; $\sigma_{т-ж}$ – поверхностное натяжение твердого тела на границе с жидкостью;

или уравнению Дюпре-Юнга:

$$W_a = \sigma_{ж-г}(1 + \cos \theta). \quad (3)$$

Очевидно, что максимальное значение W_a может быть лишь при достижении полного смачивания поверхности твердого тела, когда $\cos \theta = 1$ и $W_a = 2\sigma_{ж-г}$.

Уравнения (2) и (3) показывают, что высокая адгезия между контактирующими фазами обеспечивается при следующем соотношении значений $\sigma_{т-г}$ и $\sigma_{ж-г}$: $\sigma_{т-г} > \sigma_{ж-г}$. Основное значение при этом имеют состояние поверхности твердого тела и его поверхностное натяжение.

Работа смачивания $W_{см}$ (энергия смачивания, адгезионное напряжение) характеризует изменения взаимодействия твердой поверхности со смачивающей жидкостью (раствора ПАВ) в результате адсорбции ПАВ. Ее можно определить как разность поверхностных натяжений $\sigma_{т-г}$ и $\sigma_{ж-г}$. Практически для расчета $W_{см}$ используют следующее уравнение:

$$W_{см} = \sigma_{ж-г} \cos \theta. \quad (4)$$

Нужно отметить, что работа смачивания в зависимости от знака косинуса краевого угла может иметь положительное либо отрицательное значение.

Экспериментальное определение краевого угла смачивания производится путем расчета по вертикальной проекции капли. Средством измерения краевого угла служит транспортер. Схема такой классической установки приведена на рисунке 6.

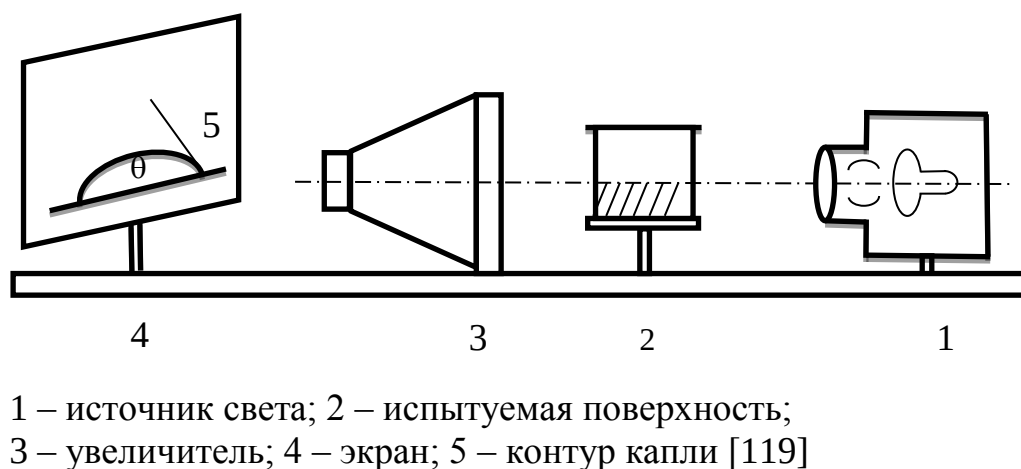


Рисунок 6 – Схема установки для определения краевого угла смачивания

Однако появление новой оптической и компьютерной техники, развитие алгоритмов обработки изображений и алгоритмов дискретной математики предоставляют возможность автоматизированного определения краевого угла смачивания. Нами была разработана программа для расчета краевого угла смачивания на границах «раствор ПАВ – воздух» и «жидкость – раствор ПАВ». В отличие, например, от программы Little 2 [121], в которой определение краевого угла производится путем исследования периметра границы капли, она имеет другую методику расчета.

Экспериментальное определение краевого угла смачивания производили путем расчета по вертикальной проекции капли. Стеклянную пластинку опускали в расплавленный на водяной бане парафин и вынимали пинцетом. Пластинка покрывается тонким слоем парафина. Шприцом аккуратно выдавливают каплю на поверхность парафина и фотографируют. Затем измеряют краевой угол смачивания с использованием разработанной программы. Ниже приведен рисунок, на котором приведена капля раствора ПАВ на парафине (рисунок 7).

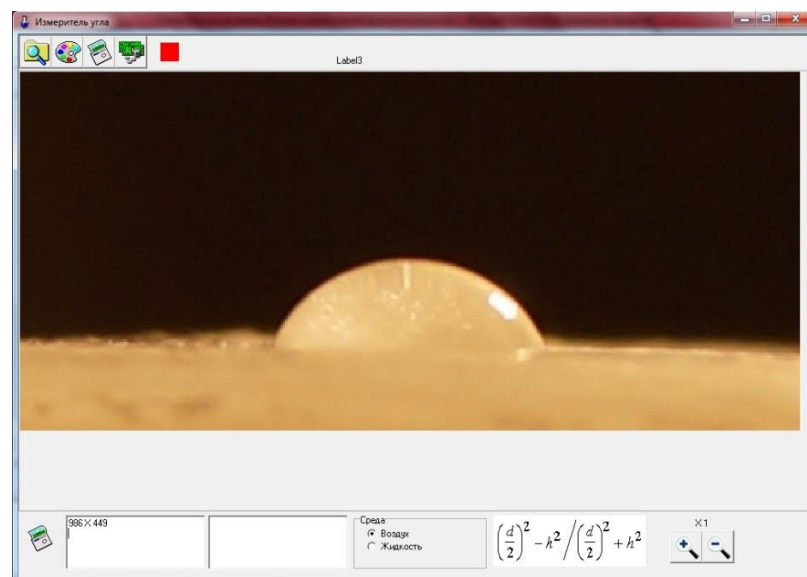


Рисунок 7 – Капля раствора ПАВ на парафине

Краевой угол находят по основным размерам капель исследуемой жидкости: высоте h и диаметру основания d (рисунок 5). Значения $\cos \theta$ рассчитывают по формуле

$$\cos \theta = \frac{(d/2)^2 - h^2}{(d/2)^2 + h^2}. \quad (5)$$

Смачивание лежит в основе процесса вытеснения нефти из пласта. Специфика вытеснения для системы «порода – нефть – вода» заключается в усложнении рядом сопутствующих факторов, к числу которых можно отнести: свойства и форму поверхности породы, гидростатическое давление, наличие ПАВ, примесей. Нефтеносный пласт представляет собой сложную структуру, в которой гидрофильные участки могут сочетаться с гидрофобными. Кроме того, нефть, адсорбируясь на поверхности породы, гидрофобизирует ее и изменяет условия смачивания. В случае, когда пласт смачивается водой между породой и нефтью, существует слой воды. Также в процессе вытеснения нефть адсорбируется на поверхности породы, образуя между водой и породой граничный слой.

Измерение краевого угла на границе «жидкость – раствор ПАВ» имеет свои особенности. Исследования показывают, что краевой угол смачивания (угол натекания), полученный путем наложения капли воды на поверхность минерала в нефти, всегда больше краевого угла смачивания (угол оттекания), полученного путем подведения капли нефти под поверхность минерала в воде [102, 122].

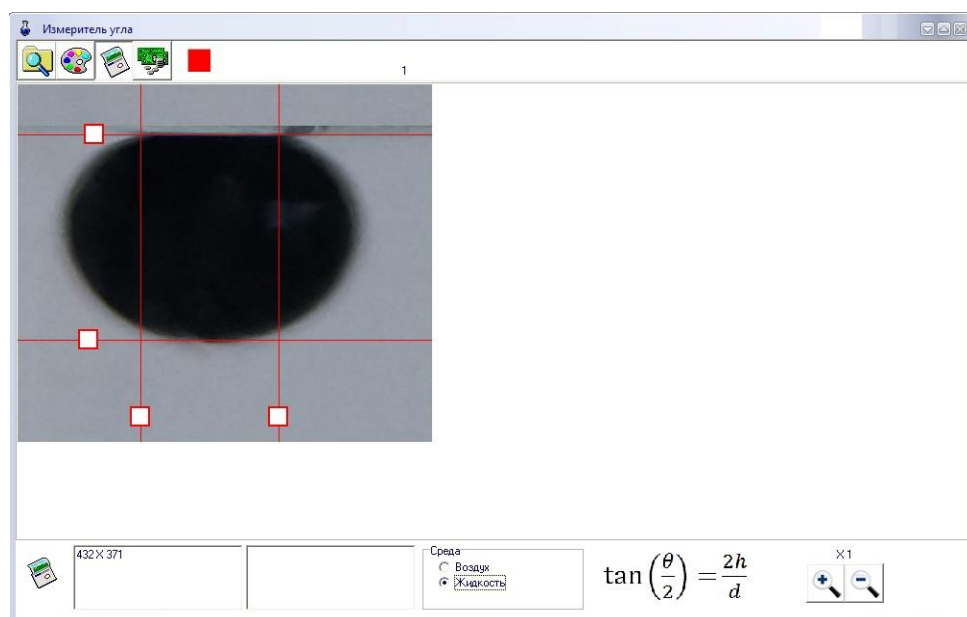


Рисунок 8 – Видеоизображение капли нефти, на основе которого определяется краевой угол смачивания на границе фаз

Измерение краевого угла оттекания производили путем подвода капли нефти в растворе ПАВ под стекло (рисунок 8). В этом случае краевой угол масла рассчитывается в соответствии с уравнением:

$$\operatorname{tg}(\theta_m/2) = 2H/d, \quad (6)$$

где θ_m – угол между поверхностью твердого тела и касательной к поверхности капли в точке соприкосновения поверхности капли с твердым телом; h – высота капли, r_i ; d – диаметр капли в плоскости соприкосновения ее с твердой поверхностью, r_i .

Краевой угол смачивания раствора ПАВ определяется по формуле:

$$\theta = 180^\circ - \theta_m. \quad (7)$$

Производят видео- и фотосъемку капли нефти, подведенной под поверхность подложки в водном растворе ПАВ. На основе цифровой обработки видеоизображений капель нефти рассчитывают краевой угол смачивания в автоматическом режиме. Анализ полученного изображения производят с использованием разработанной программы. Для этого на изображении маркерами обозначают величины высоты и диаметра капли в плоскости соприкосновения ее с поверхностью подложки. В компьютерной программе цифровой обработки видеоизображений в автоматическом режиме рассчитывается краевой угол смачивания. Результаты расчетов сводятся в таблицу, по которой строят графики зависимости межфазных краевых углов смачивания от концентрации растворов ПАВ

3.2 Аппаратура и методика исследования поверхностного и межфазного натяжений, адсорбции

Физической характеристикой тел на границе раздела соприкасающихся фаз является величина межфазного натяжения. Для исследования поверхностного и межфазного натяжений был использован сталагмометр СТ-1 (рисунок 9).

В связи с тем, что исследуемые характеристики зависят от температуры окружающей среды, сталагмометр помещен в термостатирующий шкаф.

Поверхностное натяжение растворов ПАВ определяли методом счета капель. Для определения межфазного натяжения использовали метод определения объема

капель [123]. По полученным экспериментальным данным строится график зависимости величины межфазного натяжения на границе «трансформаторное масло – раствор ПАВ» от концентрации раствора ПАВ (изотерма межфазного натяжения).



Рисунок 9 – Сталагмометр СТ-1

Для сопоставления адсорбционной способности различных ПАВ изучают адсорбцию данных ПАВ в статических условиях. Следует отметить, что полученные абсолютные значения адсорбции выше по сравнению с пластовыми условиями [25].

Для исследования адсорбции ПАВ используют навески кварцевого песка (размеры гранул 0,1...0,3 мм) 10 г с точностью до 0,01 г, которые помещают в колбы с притертыми пробками. Сверху доливают 30 мл раствора ПАВ. Испытуемая проба выдерживается при комнатной температуре в течение 24 ч при периодическом встряхивании в течение 3 мин. За это время достигается равновесие процессов адсорбции и десорбции. Величина адсорбции A для растворов ПАВ

рассматривается путем определения концентрации растворов до и после адсорбции согласно формуле:

$$A = \frac{c_0 - c}{m} \cdot V, \quad (8)$$

где A – величина адсорбции для растворов ПАВ, мг/г; c_0 , c – начальная и равновесная концентрации ПАВ в растворе, %; m – масса навески песка, г; V – объем водного раствора ПАВ, мл.

По полученным данным строят график изотермы адсорбции $A=f(c)$.

В настоящее время существует много методов определения концентрации ПАВ в воде, которые основаны на различных физических явлениях и химических реакциях:

1. Определение по межфазному натяжению (используется сталагмометрический метод, отличается недостаточной точностью измерений);
2. Определение по изменению показателя преломления раствора с помощью интерферометра для жидкостей (методика рекомендуется для проверки правильности приготовления исходных растворов ПАВ при лабораторных исследованиях);
3. Прямое определение с помощью спектрофотометра (методика рекомендуется при изучении адсорбции ПАВ в лабораторных условиях);
4. Определение колориметрическим методом с применением тиоцианокобальтаммония (ТЦКА) (методика рекомендуется для анализа закачиваемых растворов ПАВ и воды, добываемой из эксплуатационных скважин [30]);
5. Определение с помощью кондуктометра или потенциометра (метод применим только для анализа ионогенных ПАВ [124]).

Вышеперечисленные методики прошли многолетнюю апробацию, достаточно просты и рекомендованы для применения в исследовательских и аналитических лабораториях.

3.3 Методика проведения экспериментов по исследованию влияния поверхностно-активных веществ на реологические свойства нефти

Вязкость является одним из важнейших параметров нефти. Необходимо учитывать ее величину при оценке продуктивности скважины, выборе способа эксплуатации и т.д. Вязкость представляет собой силу внутреннего сопротивления, которая возникает при перемешивании между двумя смежными слоями внутри жидкости на единицу поверхности.

Известно, что добавка различных ПАВ в нефтяную систему приводит к изменению ее реологических свойств. В зависимости от концентрации и состава ПАВ величина вязкости либо увеличивается, либо снижается.

При исследовании влияния ПАВ на реологические свойства нефти использовалась стандартная методика. Вводили ПАВ непосредственно в нефть до концентрации 0,05 % масс. Испытуемая проба выдерживалась сутки при комнатной температуре. Вязкость исследуемых составов определяли на ротационном реометре Нааке MARS III при температуре 23 °C (рисунок 10).



Рисунок 10 – Внешний вид реометра Нааке MARS III

Принцип действия реометра основан на измерении вращающего момента, необходимого для поддержания заданной скорости сдвига в измерительной системе, заполненной нефтяной системой. Управление процессом измерения произ-

водится на персональном компьютере с помощью специального программного комплекса, поставляемого вместе с прибором.

Характеристики прибора следующие:

- крутящий момент: от 10^{-8} до 10^{-1} Нм;
- число оборотов: от 10^{-2} до 1500 об./мин;
- частота осцилляций: в диапазоне 0,0001...100 Гц;
- температурный диапазон: от минус 40 °С до 200 °С.

Образец вводится в реометр автоматически, после чего происходит измерение динамической вязкости, затем измерительный узел очищается и сушится. Все вычисления выполняются автоматически, отображаются на дисплее и обрабатываются на ЭВМ.

3.4 Методика проведения экспериментов по вытеснению на насыпной модели терригенного пласта

Проведение экспериментальных исследований проводится либо созданием постоянного перепада давления, обеспечивающего процесс вытеснения, либо закачкой вытесняющего раствора в нефтенасыщенный образец коллектора с постоянной скоростью. Длина модели в таких экспериментах должна быть не менее 1 м для определения полного коэффициента вытеснения и не менее 2 м для определения безводного коэффициента вытеснения [97].

Использование насыпной модели позволяет моделировать такие параметры нефтяного пласта, как проницаемость и пористость. Применение насыпных моделей является предпочтительным, так как позволяет получить качественные закономерности процесса вытеснения нефти растворами ПАВ. Качественные зависимости справедливы применительно к условиям конкретного месторождения, однако количественные показатели коэффициента вытеснения необходимо уточнять исследованиями на естественных кернах при соблюдении пластовых условий.

Для сравнительной оценки ПАВ, применяемых при заводнении, используются одинаковые условия проведения эксперимента. Методика осуществляется в соответствии с ОСТ-39-195-86. Используемое оборудование выполнено из материа-

лов, инертных по отношению к применяемым жидкостям (трансформаторное масло, растворы ПАВ).

Кернодержатель представляет собой трубу диаметром 32 мм и длиной 1 м. С внутренней стороны ее покрыли смесью эпоксидной смолы с кварцевым песком. Полученная шероховатая поверхность препятствует проскальзыванию жидкости вдоль стенки трубы.

В качестве нефтеносной породы коллектора использовали кварцевый песок (степень очистки $> 99,9\%$) фракции 0,1...0,3 мм. Методика подготовки модели состоит в следующем.

1. Загрузка кварцевого песка осуществляется в трубу небольшими порциями с равномерным постукиванием деревянной палочкой по всей поверхности трубы. Высота насыпного слоя составляет всю длину трубки.

2. Осуществляют взвешивание кернодержателя с точностью до 0,2 г. Массу модели, заполненную только песком, обозначают M_1 . Насыщение модели водой осуществляем в соответствии с рисунком 11. Высота H обеспечивает гидростатическое давление. Через модель прогоняется 1,5 л воды. Замеряем объемную скорость выхода воды через модель пласта Q .

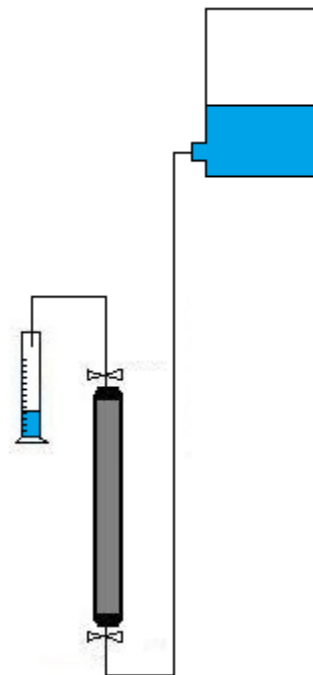


Рисунок 11 – Насыщение модели водой

3. После насыщения трубки водой модель повторно взвешивается. Масса модели обозначается M_2 . Используя объемно-весовой метод, определяем пористость модели. Масса воды в модели рассчитывается по формуле:

$$M_в = M_2 - M_1. \quad (9)$$

Плотность воды $\rho_в = 0,99 \text{ г/см}^3$. Далее определяем объем воды, находящейся в модели:

$$V_в = \frac{M_в}{\rho_в}. \quad (10)$$

Тогда, зная объем пустой модели, пористость рассчитывается следующим способом:

$$m = \frac{V_{вод}}{V_{пм}}, \quad (11)$$

где $V_{вод}$ – объем, занятый водой;

$V_{пм}$ – объем пустой модели.

4. Проницаемость модели по воде рассчитывают по формуле Дарси:

$$k = \frac{Q \cdot L \cdot \mu}{F \cdot \Delta p}, \quad (12)$$

где k – коэффициент проницаемости модели по воде, мкм^2 ;

L – длина модели, м;

μ – динамическая вязкость воды, $\text{Па} \cdot \text{с}$;

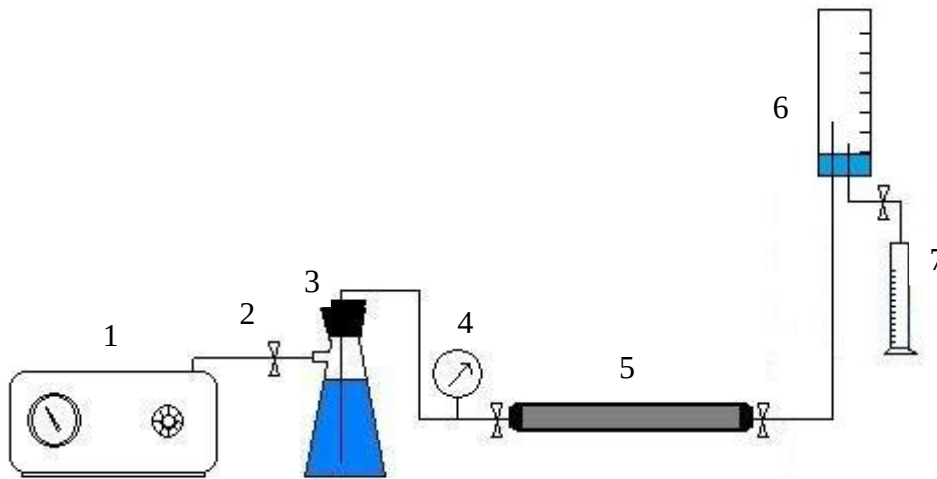
F – площадь поперечного сечения образца, м^2 ;

Δp – перепад давления, Па ;

Q – объемный расход жидкости, $\text{м}^3/\text{с}$.

5. Для окончательной подготовки модели нефтеносной породы производим насыщение трубки трансформаторным маслом. Объем вышедшей воды равен объему масла $V_{\text{масла}}$ в модели. Зная эти параметры нетрудно рассчитать значения водо- и маслонасыщенности. Под маслом модель выдерживается сутки.

Опыты по вытеснению масла проводятся на установке, схема которой приведена на рисунке 12.



- 1 – компрессор для воздушного давления; 2 – зажим Гофмана;
 3 – емкость с закачиваемой жидкостью; 4 – манометр;
 5 – модель нефтеносной породы; 6 – бюретка; 7 – мерный цилиндр

Рисунок 12 – Схема лабораторной установки по вытеснению масла (нефти)

Воздушный компрессор обеспечивает создание входного давления до 2 атм. Противодействие гидростатическое, равное 0,1 атм. Опыты проводятся при комнатной температуре $T = 24\text{ }^{\circ}\text{C}$ при постоянном давлении. Кратность проведения опытов – не менее 3 раз. Объем профильтрованной жидкости рассчитывается в поровых объемах (п.о.) от объема трубки с песком.

Коэффициент вытеснения рассчитывается по формуле:

$$\eta = \frac{V_{\text{выт.м}}}{V_{\text{масла}}} \cdot 100\%, \quad (13)$$

где η – коэффициент вытеснения, %;

$V_{\text{масла}}$ – общий объем масла в модели, см^3 ;

$V_{\text{выт.м}}$ – общий объем вытесненного масла.

В качестве вытесняющих жидкостей используется вода, 0,05 %-ные растворы ПАВ: АФ 9-12, ОП-10, сульфонол, биоПАВ КШАС-М.

Эффективность использования оценивали как разность коэффициентов вытеснения раствором ПАВ и водой.

3.5 Особенности экспериментального моделирования вытеснения нефти в лабораторных условиях

Для исследования эффективности воздействия ПАВ на нефтеносные породы производят моделирование вытеснения нефти в лабораторных условиях.

При проведении лабораторных исследований процессов вытеснения нефти необходимо, чтобы моделируемый процесс был как можно точнее подобен натуральному. Только тогда результаты исследования имеют практическую значимость и теоретическую ценность.

Экспериментальные исследования вытеснения нефти проводятся на моделях пласта: керновых и насыпных. Применение насыпных моделей целесообразно для получения качественных закономерностей процесса вытеснения нефти к условиям конкретного месторождения. Исследование воздействия методов интенсификации на естественных кернах позволяет уточнить количественные показатели эффективности воздействия. Различие получаемых показателей связано с тем, что структура порового пространства насыпной модели может отличаться от структуры нефтяного пласта.

При подготовке к проведению экспериментов насыпная модель пласта должна отвечать критериям подобия при фильтрации через модель пласта. Эти безразмерные критерии получают путем приведения к безразмерному виду уравнений, описывающих исследуемый процесс. Методы определения данных параметров подробно исследованы в работах Д.А. Эфроса [125]. Критерии подобия в этих работах получены для пластов, сложенных однородными породами. Некоторые задачи моделирования рассмотрены Ш.К. Гиматудиновым [14].

Полное подобие при проведении экспериментов достигается при обеспечении на модели условий динамического, кинематического, геометрического, химического и теплового подобий [126].

Параметры подобия можно разделить на две группы:

- 1) обуславливает минимально допустимые размеры лабораторных моделей и динамику процесса (в нашем случае – вытеснения);

2) обуславливает условия подобия физических и физико-химических свойств модели.

Несоблюдение параметров первой группы приводит к расхождению в количественных значениях результатов опыта. Несоблюдение параметров второй группы приводит к нарушению количественных и качественных зависимостей [127].

Приближенное моделирование процесса вытеснения нефти водой можно осуществить на основе следующих соображений. В пластовых условиях величина $\frac{p_{ko}}{\Delta p_o}$ очень мала, где p_{ko} – капиллярное давление, Δp_o – перепад давлений. Значит, допустимо считать, что при пренебрежении величиной капиллярного давления процесс вытеснения не зависит от величины $\frac{\sigma}{\sqrt{\frac{k}{m} \Delta p}}$, σ – межфазное натяжение на границе «нефть – вода»; k – проницаемость; m – пористость.

Единственным критерием, связанным с капиллярностью, является критерий $\frac{\delta}{k \cdot |\text{grad} p|}$, который влияет на значения фазовых проницаемостей. При условии $\left[\frac{\delta}{k \cdot |\text{grad} p|} \right]_{\text{мод}} = \left[\frac{\delta}{k \cdot |\text{grad} p|} \right]_{\text{нат}}$ и пренебрежении условием $\left[\frac{p_{ko}}{\Delta p_o} \right]_{\text{мод}} = \left[\frac{p_{ko}}{\Delta p_o} \right]_{\text{нат}}$ будет достигнуто приближенное подобие.

Известно понятие переходной зоны от области движения чистой нефти к области ее вымывания. Опытные данные [125] показывают, что если вытеснение осуществляется при постоянной скорости, то длина переходной зоны сохраняется приблизительно постоянной, вследствие чего ее обычно называют стабилизированной зоной. Если длина стабилизированной зоны больше длины модели, то процесс вытеснения будет искажен. Очевидно, что ее размер должен быть значительно меньше длины образца.

Основными критериями подобия процесса вытеснения нефти являются

$$\pi_1 = \frac{\sigma}{\Delta p \cdot \sqrt{\frac{k}{m}}}; \quad (14)$$

$$\pi_2 = \frac{\delta}{k \cdot |\text{grad} p|}, \quad (15)$$

где π_1 – критерий, выражающий отношение перепада давления к капиллярному давлению;

π_2 – критерий, выражающий отношение капиллярного давления к градиенту внешнего давления [128].

На рисунке 13 дана зависимость безводной нефтеотдачи от критерия π_2 . Как видно из рисунка, изменение критерия ($\pi_2 < 0,5 \cdot 10^6$) ведет к нарушению подобия. Границей автомодельности является значение $\pi_2 = 0,5 \cdot 10^6$.

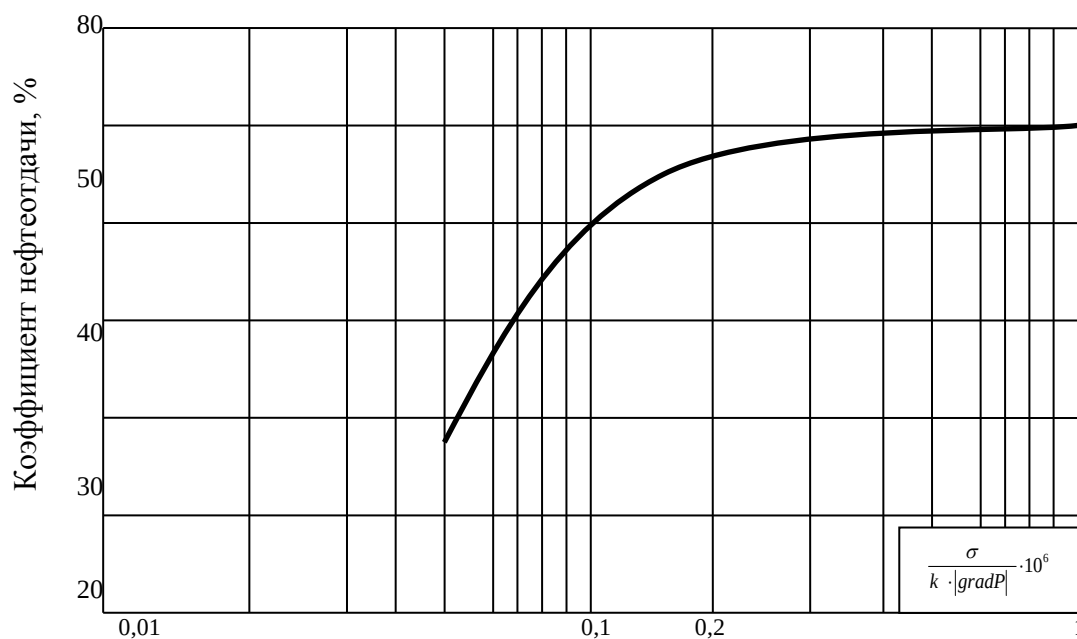


Рисунок 13 – Зависимость безводной нефтеотдачи от критерия π_2 [125]

Таким образом, при $\pi_2 \geq 0,5 \cdot 10^6$ можно ограничиться тем значением π_2 натуре, выше которого его изменение практически не влияет на процесс вытеснения нефти водой. Вышеназванные критерии обеспечивают корректность проведения опытов при сравнительно небольших значениях модели.

Определим наименьший допустимый перепад давления. Из выражения π_1 найдем Δp :

$$\Delta p_{\min} = \frac{\delta}{\sqrt{\frac{k}{m}}} \cdot \frac{1}{\pi_1^*}, \quad (16)$$

где π_1^* – значение π_1 на границе автомодельной области.

Для определения минимально допустимой длины образца в опытах должно выполняться условие:

$$\left[\frac{\delta \cdot L}{k \Delta p} \right]_{\text{мод}} \geq \pi_2^*, \quad (17)$$

где π_2^* – допустимое минимальное значение π_2 , при котором процесс вытеснения становится автомодельным.

Значит,

$$L \geq \frac{\pi_2^* k \Delta p}{\delta}, \quad (18)$$

$$L = \frac{\pi_2^*}{\pi_1^*} \cdot \sqrt{km}. \quad (19)$$

Для несцементированного песка $\pi_2 = 0,5 \cdot 10^6$ примем $\pi_1^* = 0,5$ и получим минимальную длину модели:

$$L_{\min} \approx 10^6 \sqrt{km}. \quad (20)$$

Вышеприведенные значения показывают, что минимально допустимая длина образца зависит от пористости и проницаемости для опытов по вытеснению нефти.

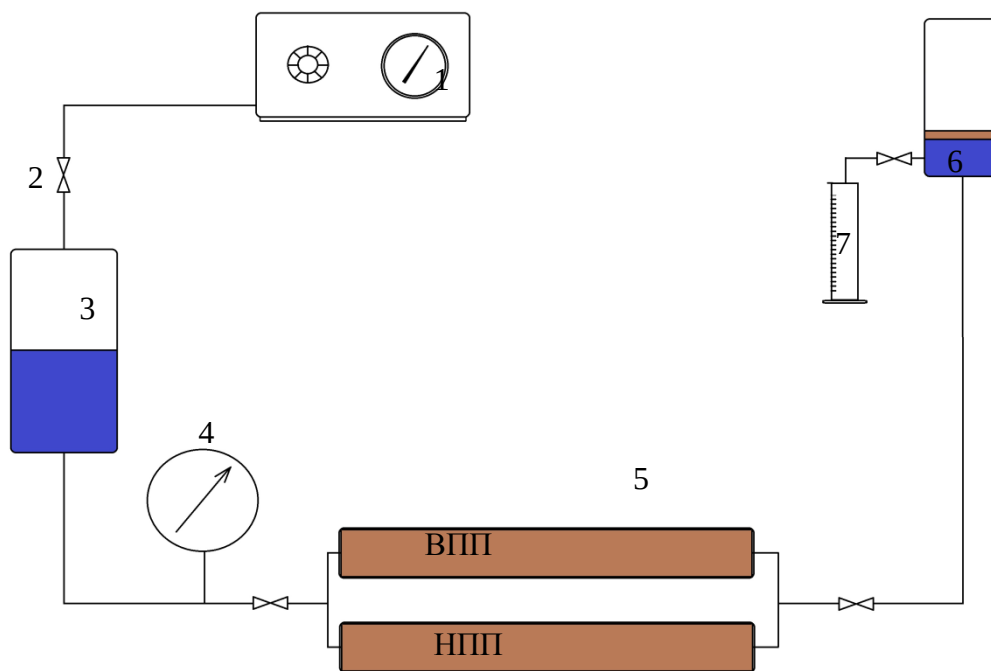
3.6 Методы моделирования лабораторных исследований

Разработка экологически безопасной технологии интенсификации вытеснения нефти с использованием биоразлагаемого ПАВ очень актуальная, но и довольно сложная задача. В данной главе рассматривается комплекс мероприятий по разработке новой экологически безопасной технологии разработки нефтяных

и нефтегазовых месторождений на поздней стадии освоения в условиях неоднородных по проницаемости пластов.

Задача заключается в исследовании возможности использования в качестве вытесняющего нефть агента оторочки изоктана в смеси с экологически безопасным биоПАВ КШАС-М с последующим вытеснением нефти водой для поддержания пластового давления.

Комплекс экспериментальных исследований проводился с целью установления оптимального состава оторочки. Эксперименты проводились на физической модели неоднородного пласта, состоящей из двух гидродинамически несвязанных пропластков (рисунок 14). Пропластки имеют общий вход для закачивания жидкостей. Длина пропластков составляет 0,5 м, диаметр – $2,4 \cdot 10^{-2}$ м. Пористая среда высокопроницаемого пропластка (ВПП) состоит из молотого кварцевого песка (проницаемость $4,6 \text{ мкм}^2$), среда низкопроницаемого пропластка (НПП) состоит из кернового материала (проницаемость $0,42 \text{ мкм}^2$).



- 1 – компрессор для воздушного давления; 2 – зажим Гофмана;
 3 – емкость с закачиваемой жидкостью; 4 – манометр; 5 – модель
 нефтеносной породы (НПП – низкопроницаемый пропласток;
 ВПП – высокопроницаемый пропласток); 6 – бюретка; 7 – мерный цилиндр

Рисунок 14 – Схема лабораторной установки физической модели неоднородного пласта

Методика эксперимента заключается в следующем: предварительно, для создания в пористой среде связанной воды и начальной нефтенасыщенности, пропластки насыщали моделью пластовой воды с последующим вытеснением ее нефтью. Объемы связанной воды и нефти в пористой среде определяли объемно-весовым методом. Начальное заводнение проводили до определенной нефтенасыщенности и стабилизации фильтрационных характеристик. При этом, в высокопроницаемом пропластке обводненность продукции достигала 100 %.

Выводы по главе 3

Разработана компьютерная программа, которая на основе цифровой обработки видеоизображений капель нефти позволяет рассчитывать краевой угол смачивания в автоматическом режиме.

ГЛАВА 4 СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В ПРОЦЕССАХ НЕФТЕДОБЫЧИ

4.1 Объекты исследований

Объектами исследования в рамках настоящей диссертационной работы являлись водорастворимые ПАВ, применяемые в нефтедобыче. Ниже указаны их составы и степени биоразложения [111].

ОП-10 – (ГОСТ 8433-81) неионогенное поверхностно-активное вещество, оксиэтилированный алкилфенол, представляет собой продукты конденсации смеси алкилфенолов с окисью этилена (продукты обработки смеси моно- и диалкилфенолов окисью этилена). Цифра 10 характеризуют среднее число групп окиси этилена на 1 молекулу алкилфенола. По степени воздействия на организм НПАВ относится к веществам 3-ого класса опасности. В настоящее время при заводнении не применяются. Первичная степень биоразложения составляет $95 \pm 2 \%$, полная биоразлагаемость – $63 \pm 4 \%$.

Неонол АФ 9-12 – (ТУ 2483-077-05766801-98) неионогенное водорастворимое поверхностно-активное вещество, представляет собой оксиэтилированные моноалкилфенолы на основе тримеров пропилена (изононила). Цифра 9 – число атомов углерода в алкильном радикале; 12 – число молей окиси этилена, присоединенных к молю алкилфенола. Первичная степень биоразложения составляет $97 \pm 2 \%$, полная биоразлагаемость – $90 \pm 5 \%$.

КШАС-М – (ТУ 2458-005-15283860-2003) биологический поверхностно-активный реагент, представляющий собой композицию ПАВ гликолипидной природы, продуцируемых культурой микроорганизмов *Pseudomonas aeruginosa* S-7. Экологически безопасен.

Сульфонол – (ТУ 2481-008-14331137-2010) анионное поверхностно-активное вещество, представляет собой смесь натриевых солей алкилбензолсульфокислот. Первичная степень биоразложения составляет $98 \pm 0,5 \%$, полная биоразлагаемость – $81 \pm 5 \%$.

В качестве модели нефти использовали трансформаторное масло марки Т-1500У (ТУ 38.401-58-107-94). Физико-химические свойства масла приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Физико-химические свойства масла Т-1500У

Наименование параметра	Значение параметра
Плотность, кг/м ³	844
Вязкость динамическая, мПа·с	9,9
Поверхностное натяжение на границе с воздухом, мН/м	50
Тангенс угла диэлектрических потерь при Т = 90 °С, %	0,5

Лабораторные исследования проводились с нефтью Арланского месторождения Республики Башкортостан Российской Федерации. Характеристики представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Показатели качества нефти по ГОСТ Р 51858-2002 «Нефть. Общие технические условия»

№ п/п	Наименование показателя	Метод испытания	Результат испытания
1.	Плотность нефти при 20 °С, кг/м ³	МИ 2153-2004	855,0
2.	Плотность нефти при 15 °С, кг/м ³	ГОСТ 8.599-2003	858,7
3.	Массовая доля воды, %	ГОСТ 2477-65	0,03
4.	Массовая концентрация хлористых солей, мг/дм ³	ГОСТ 21534-76	21
5.	Массовая доля механических примесей, %	ГОСТ 6370-83	0,0104
6.	Массовая доля серы, %	ГОСТ Р 51947-2002	2,2
7.	Давление насыщенных паров, кПа (мм рт. ст.)	ГОСТ 1756-2000	54,9
8.	Выход фракций, %	ГОСТ 2177-99	
	при температуре до 200 °С		28,0
	при температуре до 300 °С		47,5
9.	Массовая доля парафина, %	ГОСТ 11851-85	5,0
10.	Сероводород, млн ⁻¹ (ppm)	ГОСТ Р 50802-95	2,2
11.	Метилмеркаптан, млн ⁻¹ (ppm)	ГОСТ Р 50802-95	≤ 2
12.	Этилмеркаптан, млн ⁻¹ (ppm)	ГОСТ Р 50802-95	2,9
13.	Массовая доля хлорорганических соединений (в нефти), млн ⁻¹ (ppm)	ГОСТ 52247-2004	0,75

4.2 Разработка метода подбора экологически безопасных композиций поверхностно-активных веществ для повышения коэффициента извлечения нефти

На основе анализа изменения краевого угла смачивания и определения работы адгезии разработан метод подбора экологически безопасных композиций ПАВ для повышения коэффициента извлечения нефти.

Предлагаемый метод предназначен для подбора экологически безопасных композиций ПАВ для повышения коэффициента извлечения нефти.

Он включает в себя следующие исследования ПАВ:

- поверхностное и межфазное натяжение ПАВ;
- измерение степени адсорбции;
- измерение краевого угла смачивания;
- определение эффективности вытеснения нефти.

При проведении экспериментов используется оборудование, описанное в данной главе. Могут использоваться другие приборы и оборудование, если они могут обеспечить аналогичный уровень точности полученных результатов и выше.

Метод предусматривает исследования ПАВ по разным параметрам с целью дальнейшего определения наиболее эффективного и экологически безопасного ПАВ. В случае получения схожих результатов предпочтение отдается наиболее экологически безопасному ПАВ.

4.3 Результаты исследования свойств водных растворов поверхностно-активных веществ на модели нефти

Измерение краевых углов смачивания

Представлена зависимость краевых углов смачивания водных растворов ПАВ от концентрации на поверхности парафина на границе с воздухом (таблица 6, рисунок 15). Как видно из рисунка 15, в пределах изменения концентрации до 0,025 % краевой угол смачивания исследуемых ПАВ различается в довольно широких пределах. При концентрациях 0,03 % и более краевой угол смачивания исследуемых ПАВ практически одинаков, что говорит о том, что при закачках ис-

следуемых ПАВ в обводненные пласты вследствие уменьшения концентрации растворов ПАВ за счет разбавления пластовой водой воздействие исследуемых ПАВ неоднозначно.

Таблица 6 – Краевые углы смачивания на поверхности парафина

Концентрация, %	Краевые углы смачивания, град			
	сульфонол	ОП-10	АФ 9-12	КШАС-М
0	104,50	104,5	104,5	104,5
0,010	73,70	55,2	54,9	50,8
0,025	58,30	52,9	50,6	49,0
0,050	50,64	48,8	47,9	47,4
0,100	48,89	47,7	46,3	46,0

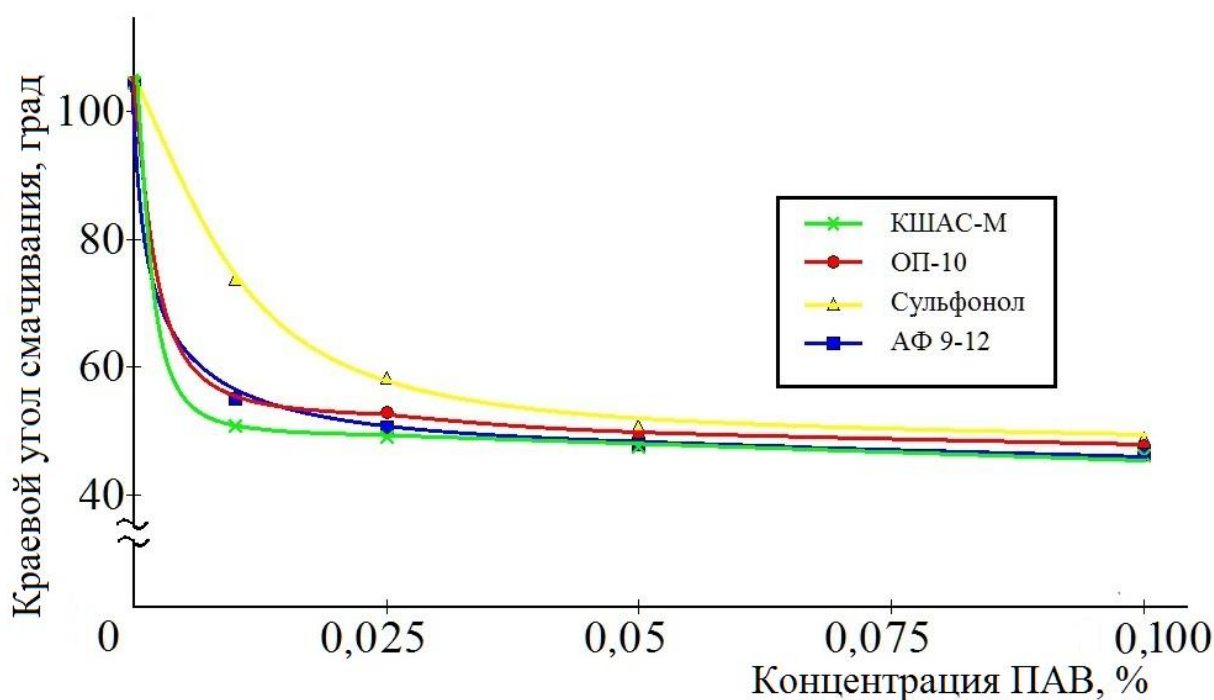


Рисунок 15 – Зависимость краевых углов смачивания водных растворов ПАВ от концентрации на поверхности парафина на границе с воздухом

Измерения поверхностного и межфазного натяжений

В таблице 7 и на рисунке 16 приведены зависимости поверхностного натяжения ПАВ от концентрации на границе с воздухом. Минимальное снижение показывает сульфонол. Характер снижения практически линейный, критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) еще не достигнута. Максимальное снижение характерно для биоПАВ КШАС-М. Зависимости межфазного натяжения на

границе с трансформаторным маслом от концентрации показывают аналогичные результаты (таблица 8, рисунок 17). Характерно, что значения неонала АФ 9-12 и КШАС-М близки.

Таблица 7 – Поверхностное натяжение растворов ПАВ

Концентрация, %	Поверхностное натяжение, мН/м			
	сульфонол	ОП-10	АФ 9-12	КШАС-М
0	71,2	71,2	71,2	71,2
0,005	70,3	52,4	49,6	55,4
0,010	71,4	42,8	39,9	49,8
0,020	66,2	37,5	38,0	43,1
0,030	63,8	36,3	37,6	36,9
0,040	56,7	35,4	37,0	34,2
0,050	53,7	35,0	36,3	33,7
0,060	53,4	35,0	35,7	32,8
0,070	52,2	34,9	35,3	32,4
0,080	49,9	34,8	35,1	32,3
0,090	49,4	34,7	34,9	32,3
0,100	47,5	34,7	34,9	32,0

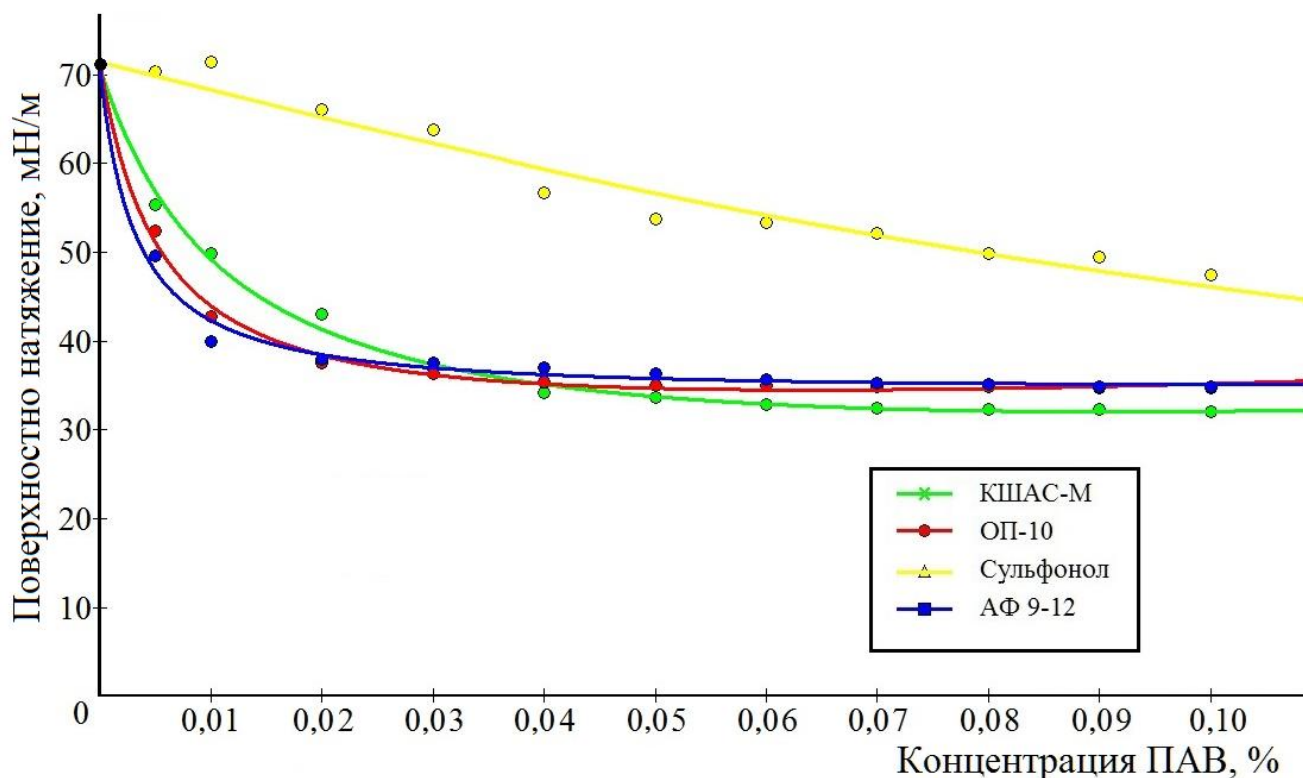


Рисунок 16 – Зависимости поверхностного натяжения растворов ПАВ от концентрации на границе с воздухом

Таблица 8 – Межфазное натяжение растворов ПАВ

Концентрация, %	Межфазное натяжение, мН/м			
	сульфонол	ОП-10	АФ 9-12	КШАС-М
0	50,21	50,21	50,21	50,21
0,005	30,41	15,41	12,50	16,00
0,010	24,99	11,66	9,38	12,06
0,020	19,25	8,13	6,88	7,69
0,030	16,76	6,88	5,41	6,00
0,040	14,89	6,04	5,00	4,75
0,050	11,98	5,83	4,58	3,75
0,060	9,46	5,63	4,38	3,50
0,070	7,58	5,41	4,16	3,31
0,080	7,69	5,21	3,54	3,19
0,090	7,39	5,00	3,33	3,00
0,100	7,17	4,79	3,13	2,88

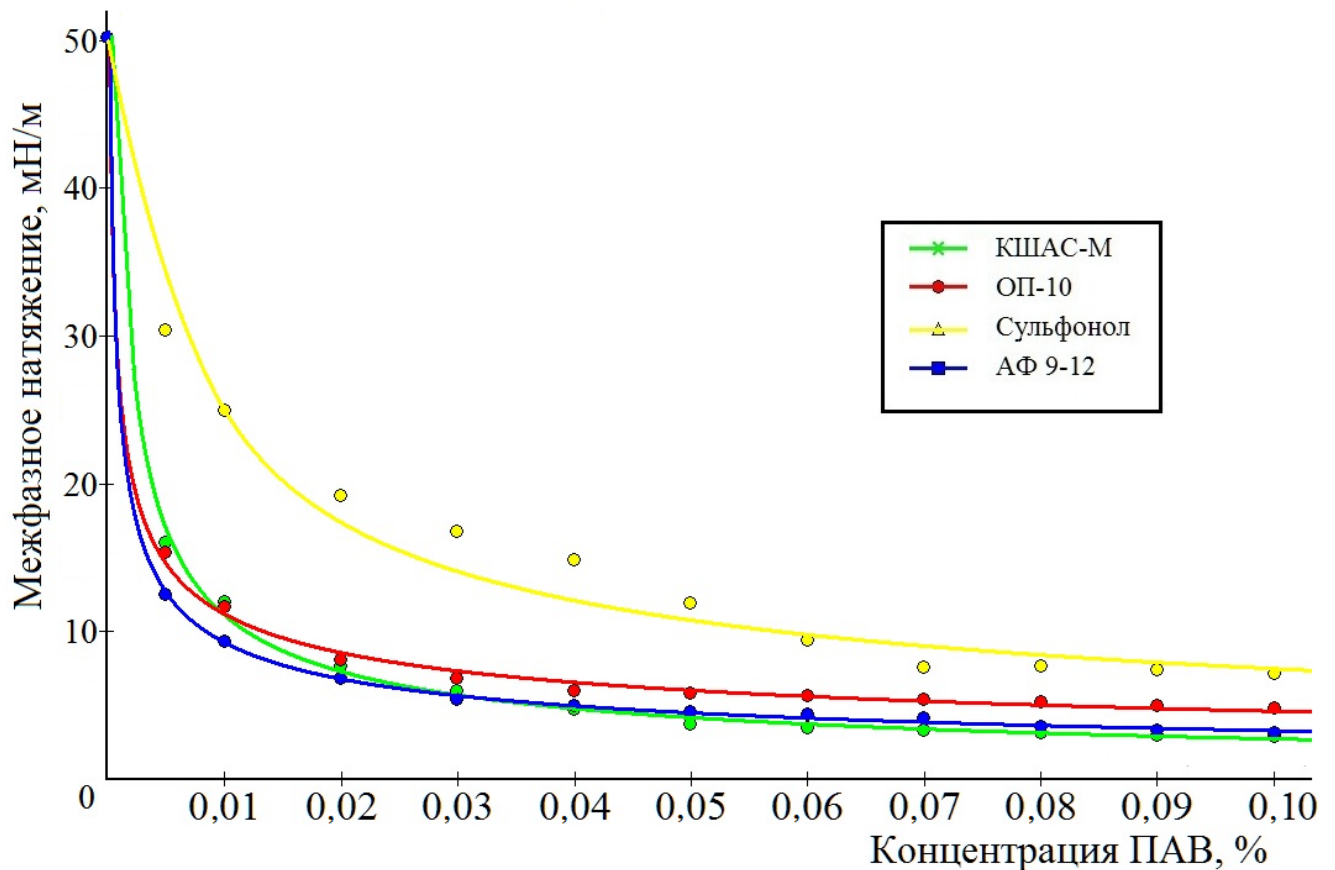


Рисунок 17 – Зависимости межфазного натяжения растворов ПАВ от концентрации на границе «раствор ПАВ – трансформаторное масло»

Измерение величины адсорбции

Подбор ПАВ для адресного использования зависит от его вытесняющей способности, экологической безопасности и экономической эффективности. Исходя из этих требований, исследовали зависимость величины адсорбции от концентрации растворов ПАВ (таблица 9, рисунок 18).

Неионогенные ПАВ обладают меньшей адсорбцией по сравнению с ионогенными. При концентрации ПАВ, превышающей критическую концентрацию мицеллообразования, их адсорбция увеличивается очень слабо. Как видно, максимальную величину адсорбции показывает сульфенол. Наименьшее значение адсорбции показывает биоПАВ.

Таблица 9 – Адсорбция водных растворов ПАВ

Концентрация, %	Адсорбция, мг/г			
	сульфенол	ОП-10	АФ 9-12	КШАС-М
0,005	0,02	0,020	0,01	0,01
0,010	0,03	0,050	0,02	0,01
0,020	0,10	0,070	0,09	0,03
0,030	0,14	0,100	0,11	0,06
0,040	0,20	0,100	0,12	0,08
0,050	0,24	0,130	0,14	0,10
0,060	0,31	0,160	0,18	0,14
0,070	0,36	0,205	0,24	0,17
0,080	0,39	0,223	0,26	0,18
0,090	0,41	0,230	0,27	0,19
0,100	0,44	0,240	0,27	0,20

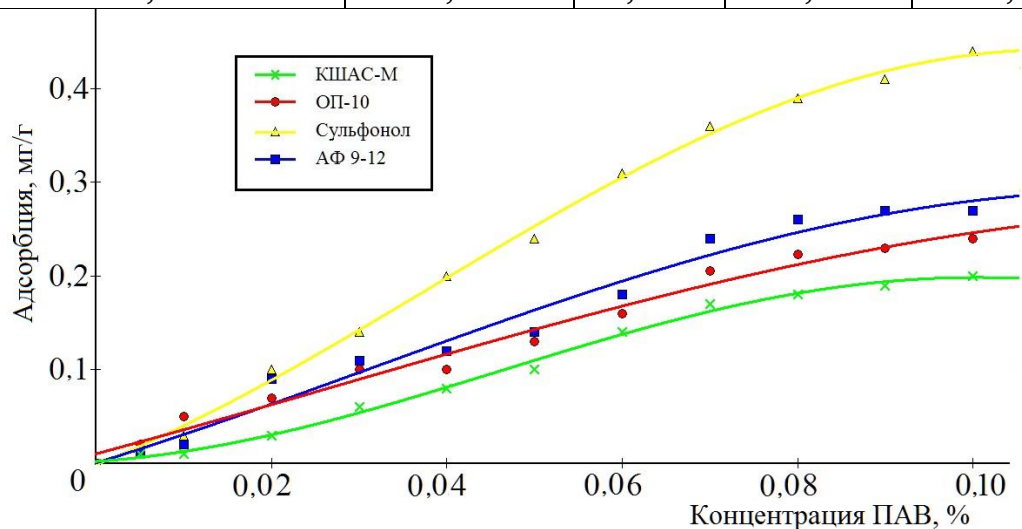


Рисунок 18 – Зависимости величины адсорбции растворов ПАВ от концентрации в статических условиях

Вытеснение модели нефти на насыпной модели

На основе полученных результатов по вытеснению модели нефти (динамическая вязкость 9,9 мПа·с) из модели однородного пласта при воздействии малоконцентрированных растворов ПАВ концентраций 0,05 % видно, что при применении каждого их вытесняющих агентов достигнуто высокое значение коэффициента вытеснения по сравнению с водой (таблица 10, рисунок 19).

Таблица 10 – Результаты вытеснения на модели нефти

Объем прокачанной жидкости, поровый объем	Коэффициент вытеснения модели нефти, %				
	вода	сульфонол	ОП-10	АФ 9-12	КШАС-М
0,5	60,2	61,6	63,6	60,2	63,5
1,0	74,2	78,8	79,8	76,5	78,1
1,5	77,4	83,8	84,8	83,7	83,3
2,0	79,0	85,4	85,9	86,2	85,9
2,5	79,6	85,9	86,4	86,7	87,5
3,0	79,6	85,9	86,4	86,7	88,0

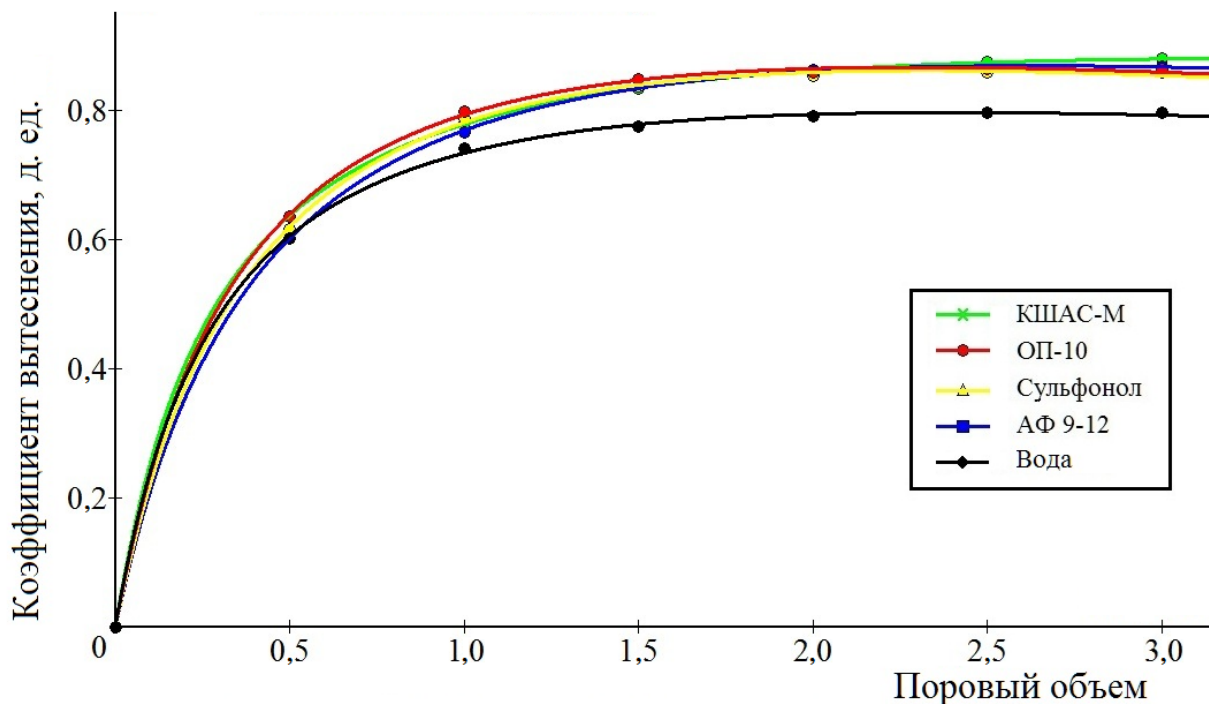


Рисунок 19 – Зависимости коэффициента вытеснения модели нефти от кратности порового объема закачки

Полученные результаты показывают, что самое высокое значение 0,88 было достигнуто при закачке биоПАВ КШАС-М, при закачке воды – 0,79. Эффективность такой закачки наименьшая.

4.4 Результаты исследования свойств водных растворов поверхностно-активных веществ на нефти

В таблице 11 представлены зависимости межфазного натяжения ПАВ от концентрации на границе «водный раствор ПАВ – нефть». Результаты сопоставимы с аналогичными графиками, выполненными на модели нефти.

Таблица 11 – Межфазное натяжение растворов ПАВ на границе с нефтью

Концентрация, %	Межфазное натяжение, мН/м			
	сульфонол	ОП-10	АФ 9-12	КШАС-М
0	44,67	44,67	44,67	44,67
0,005	43,00	18,00	15,00	16,50
0,010	39,88	12,55	12,39	13,00
0,020	32,44	9,36	8,77	8,50
0,030	22,33	6,86	6,70	6,80
0,040	17,02	6,30	5,42	5,50
0,050	15,00	6,20	5,20	4,50
0,060	12,00	6,10	5,10	4,30
0,070	11,00	6,00	5,00	4,20
0,080	9,50	5,90	4,83	4,00
0,090	7,50	5,80	4,30	3,80
0,100	6,27	5,70	3,93	3,51

На рисунке 20 приведены результаты определения коэффициента межфазного натяжения раствора ПАВ на границе с нефтью. Минимальное снижение показывает сульфонол. Характер снижения практически линейный, предел растворимости (так называемая критическая концентрация мицеллообразования) еще не достигнут. Максимальное снижение характерно для биоПАВ КШАС-М. Примечательно, что значения коэффициента межфазного натяжения неонла АФ 9-12 и КШАС-М близки (рисунок 20). Определили диапазон концентрации НПАВ и биоПАВ в водном растворе (0,03 % и более), при котором дальнейшее увеличение

концентрации ПАВ в растворе практически не снижает величину коэффициента межфазного натяжения нефти на границе с пластовой водой.

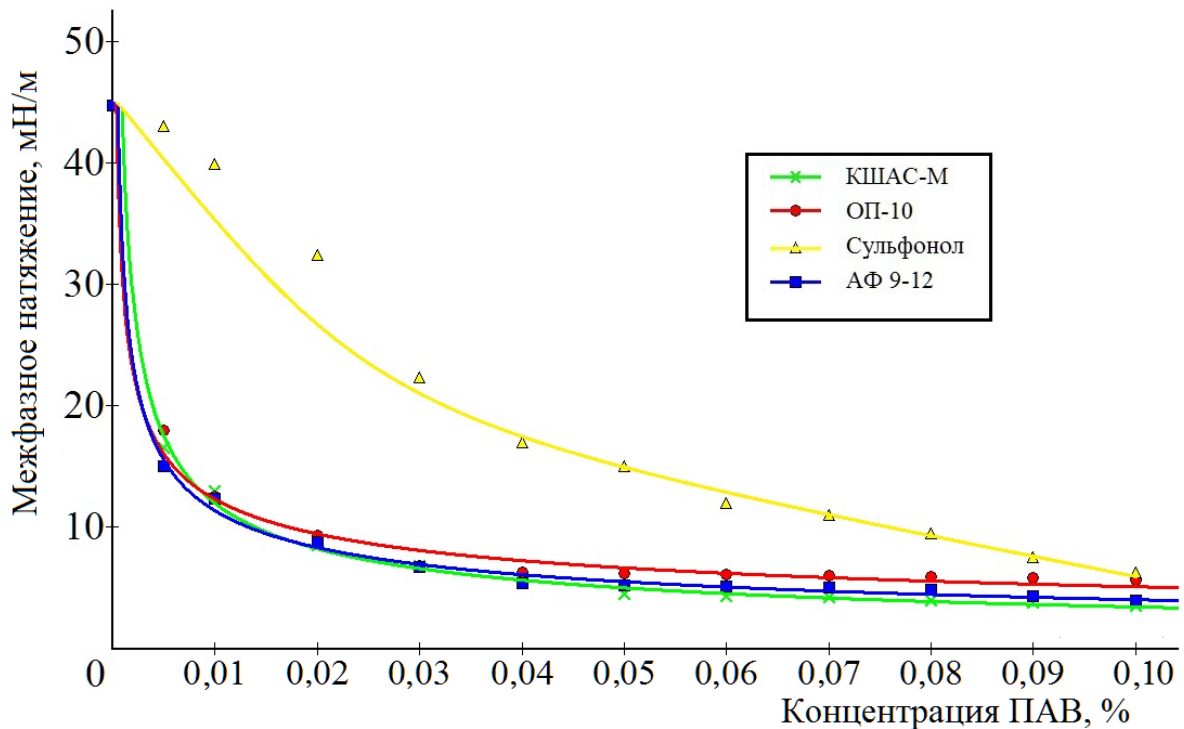


Рисунок 20 – Зависимости межфазного натяжения растворов ПАВ от концентрации на границе «раствор ПАВ – нефть»

Влияние ПАВ на реологические свойства нефти

Аномалия вязкости нефти является одной из причин низкой нефтеотдачи. Она проявляется, прежде всего, в непостоянстве вязкости нефти (изменении ее в широких пределах) в зависимости от действующего напряжения сдвига. Как известно, увеличение концентрации в нефти высокомолекулярных соединений, таких как парафины, смолы и асфальтены, приводит к образованию пространственных структурных сеток, что является наиболее существенным фактором, определяющим аномалию вязкости [89, 129, 130].

Структурные свойства нефтей в значительной мере определяются содержанием в них асфальтенов, которые имеют высокую степень дисперсности. В результате адсорбции смол и ароматических углеводов на поверхности асфальтеновых частиц и возникновения сольватных оболочек агрегаты асфальтенов образу-

ют в нефти коллоидные системы, обладающие тиксотропными свойствами: они самопроизвольно восстанавливаются после механического разрушения. Это обуславливает особенности данной дисперсной системы. При ее течении степень разрушения структуры определяется скоростью движения. В покое структура коагуляционно-тиксотропной системы упрочняется и при возобновлении течения степень ее разрушения при тех же скоростях сдвига будет меньше, а вязкость – больше, чем до перерыва в движении.

При вытеснении нефти с использованием растворов ПАВ можно выделить два механизма воздействия:

- изменение структурно-механических свойств нефти за счет растворения в ней ПАВ;
- образование водонефтяной эмульсии путем диспергирования пленочно-остаточной нефти.

Эффективность вытеснения нефти раствором ПАВ связана с их значительным влиянием на реологические свойства нефти. Как показано у Фрумкина А.Н. и Дерягина Б.В. [131], жидкость в объеме поры образует краевые углы смачивания с прослойкой жидкой фазы, находящейся в силовом поле межфазных поверхностей. В то же время влияние поверхностных сил может изменять структуру граничных слоев, чем объясняются локальные изменения значений их плотности и вязкости, которые выражаются функциями $\rho(x)$ и $\mu(x)$ от расстояния x от поверхности породы. Вид этих функций определяется природой действующих сил и часто удовлетворяет экспоненциальному уменьшению значения плотности и вязкости с удалением от внутренней поверхности поры пласта.

Вязкость нефти зависит от содержания газообразных, жидких и твердых веществ и степени их дисперсности. Добавка 0,05 % ПАВ в раствор нефти влияет на вязкость нефть (таблица 12, рисунок 21).

Таблица 12 – Динамическая вязкость раствора нефти

Градиент сдвига, 1/с	Динамическая вязкость, Па·с				
	нефть	сульфонол	ОП-10	АФ 9-12	КШАС-М
11	0,118	0,031	0,068	0,079	0,061
22	0,099	0,029	0,064	0,067	0,056
33	0,091	0,028	0,059	0,063	0,054
44	0,087	0,028	0,057	0,062	0,053
56	0,084	0,028	0,055	0,061	0,051
67	0,082	0,028	0,054	0,060	0,050
78	0,080	0,028	0,054	0,059	0,050
89	0,079	0,027	0,053	0,059	0,049
100	0,077	0,027	0,052	0,058	0,048

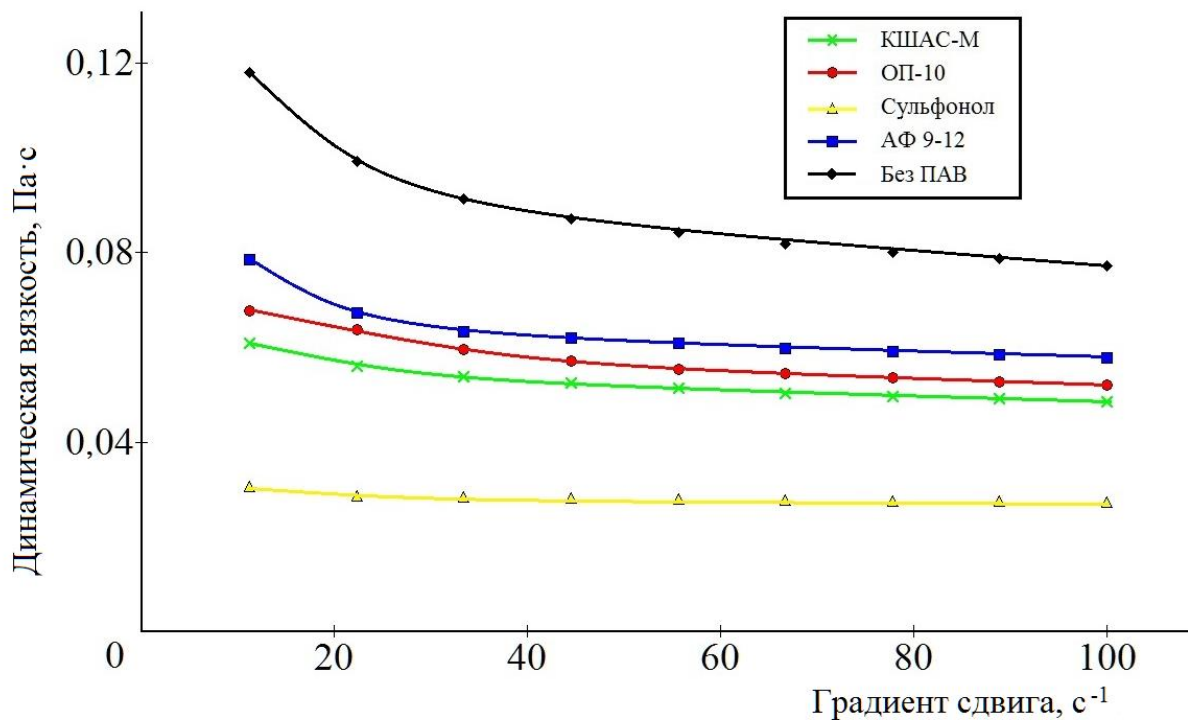


Рисунок 21 – Зависимости динамической вязкости раствора нефти от градиента сдвига

На рисунке 21 представлены зависимости динамической вязкости нефти от градиента сдвига при растворении ПАВ, которые определялись на ротационном реометре Нааке MARS III. В таблице 13 и на рисунке 22 представлены зависимости между напряжением сдвига нефти и его градиентом при растворении 0,05 % ПАВ. Сопоставление графиков на рисунках 21 и 22 позволяет заключить, что оба механизма воздействия растворов ПАВ на пленочную остаточную нефть под-

тверждаются. В то же время заметим, что несмотря на выигрышное положение зависимости сульфанола, экологическую безопасность обеспечивает биоПАВ КШАС-М.

Таблица 13 – Напряжение сдвига раствора нефти

Градиент сдвига, 1/с	Напряжение сдвига, Па				
	нефть	сульфонол	ОП-10	АФ 9-12	КШАС-М
0	0,18	0,12	0,02	0,04	0,08
11	1,32	0,34	0,76	0,88	0,68
22	2,22	0,64	1,42	1,50	1,25
33	3,05	0,95	1,99	2,12	1,80
44	3,88	1,25	2,54	2,76	2,34
56	4,69	1,55	3,08	3,39	2,86
67	5,45	1,84	3,63	3,99	3,36
78	6,22	2,14	4,17	4,60	3,87
89	7,01	2,44	4,69	5,20	4,38
100	7,72	2,72	5,20	5,78	4,85

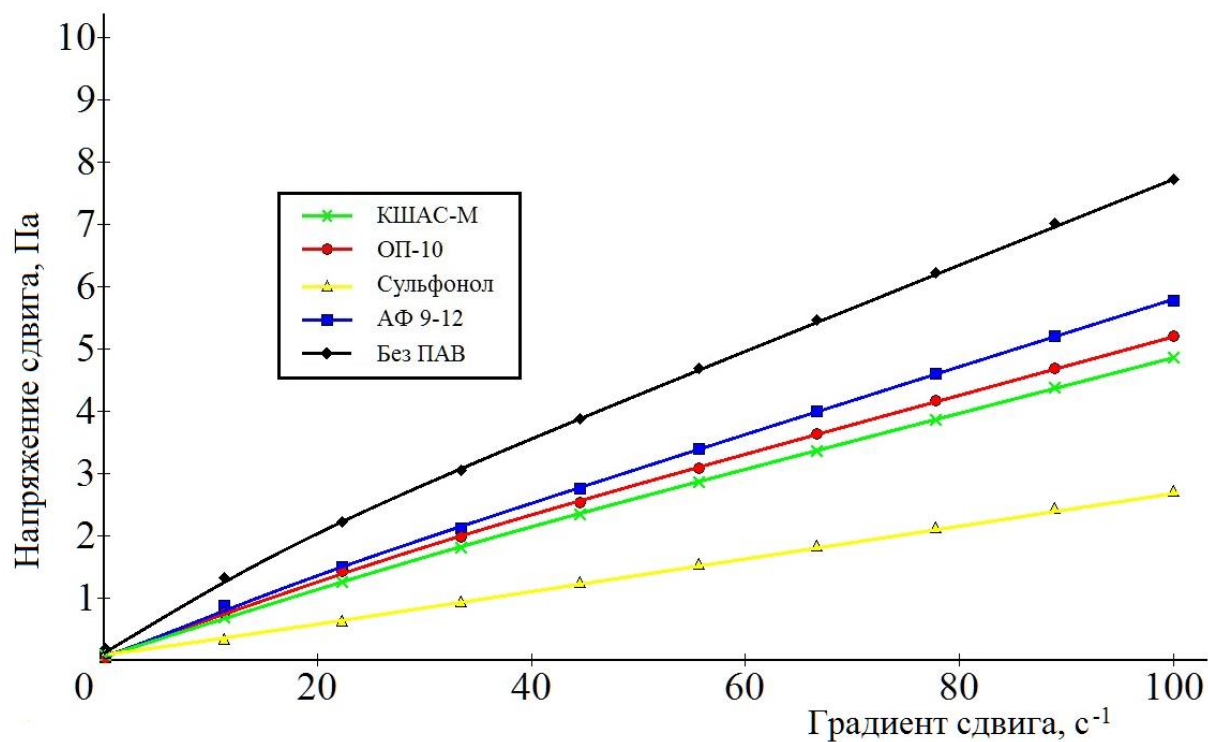


Рисунок 22 – Зависимости напряжения сдвига раствора нефти от градиента сдвига

На рисунке 21 динамическая вязкость жидкости вначале (до 50 с^{-1}) подчиняется нелинейному закону фильтрации и соответствует неньютоновской жидкости. В последующем, при градиенте сдвига 50 с^{-1} и более, динамическая вязкость жидкости практически не зависит от градиента сдвига. Это объясняется тем, что на расстоянии от поверхности поры, где реологические свойства жидкости не зависят от поверхностных сил, жидкость вновь становится ньютоновской, несмотря на то, что в ядре капилляра при этом образуются микроэмульсии.

На рисунке 23 изображена схема отрыва капли нефти потоком воды между двумя частицами породы, где помимо некоторого объема в капилляре нефть может находиться в виде отдельных капель, прилипших к породе. Образование капель может произойти в результате разрушения водным потоком граничного слоя нефти.

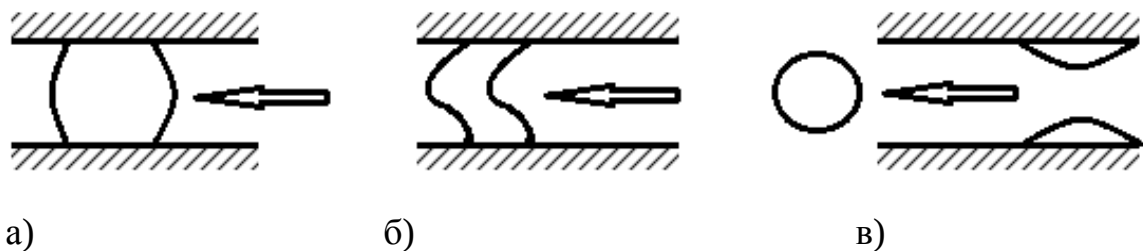


Рисунок 23 – Схема отрыва водой капли нефти, находящейся между двумя частицами

Капля нефти между частицами породы (рисунок 23, а) может вытесняться водой. В местах соприкосновения с поверхностью частиц капля нефти обладает сопротивлением сдвигу, поэтому разрыв ее может произойти в средней части (рисунок 23, б). После разрыва капли и удаления ее центральной части на твердых поверхностях останутся две более мелкие капли (рисунок 23, в). Значения краевых углов смачивания этих капель отличаются от равновесного. Поэтому последующий их отрыв имеет место после установления равновесных краевых углов.

Возможен другой вид отрыва капель нефти, когда капля находится в выеме, образованном двумя частицами. Сначала происходит вытягивание капли в направлении потока, а затем отрыв части капли по линии раздела «жидкость – жидкость». Подобно тому как происходит сопротивление по модели, описывае-

мой [132,133], вытеснение оставшейся части капли затруднено. В первый период адгезии капли нефти, когда еще не достигнуто равновесное значение краевых углов, оторвать каплю легче, чем в последующий период. Адгезия капли нефти к твердой поверхности может происходить в различных условиях: непосредственно к твердой поверхности; через промежуточный гидратный слой жидкости (воды); слиянием с ранее прилипшей каплей, т.е. посредством коалесценции.

Измерение работы адгезии и смачивания

В соответствии с методикой проведения экспериментов нами были проведены опыты, результаты которых представлены в таблицах 14 – 17 и на рисунках 24 – 33. Погрешность измерений не превышала 1 %. Использование компьютерной программы позволило получить результаты с высокой степенью точности.

Работа адгезии капли нефти определяется помимо краевого угла смачивания межфазным натяжением нефти на границе ее с жидкой средой. Межфазное натяжение определяет величину адгезионного напряжения и процесс вытеснения нефти раствором ПАВ. Объективными показателями смачивания и адгезии являются работы адгезии и смачивания.

Таблица 14 – Результаты исследований влияния растворов ПАВ концентрацией 0,05 % на нефть

Параметры	Вода	Неонол АФ 9-12	КШАС-М	ОП- 10	Сульфо- нол
Межфазное натяжение на границе «раствор ПАВ – нефть», мН/м	44,67	5,20	4,50	6,20	15,00
Угол смачивания (θ), град	36,40	52,40	54,30	51,00	47,00
Значение $\cos \theta$	0,80	0,61	0,58	0,63	0,68
$W_{см}$, мН/м	35,95	3,17	2,63	3,90	10,23
W_a , мН/м	8,72	2,03	1,87	2,30	4,77
Относительное изменение $W_{см}$	100 %	9 %	7 %	11 %	28 %
Относительное изменение W_a	100 %	23 %	22 %	26 %	55 %

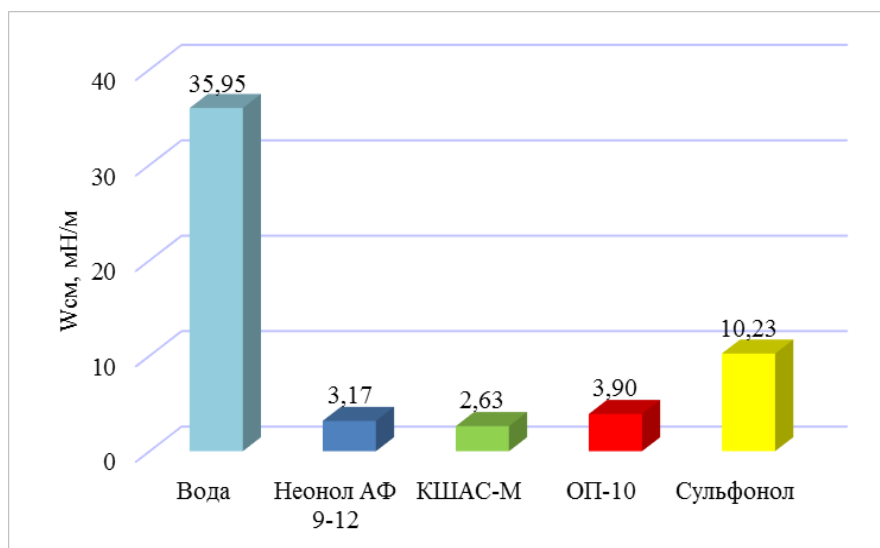


Рисунок 24 – Работа смачивания для раствора ПАВ концентрацией 0,05 %

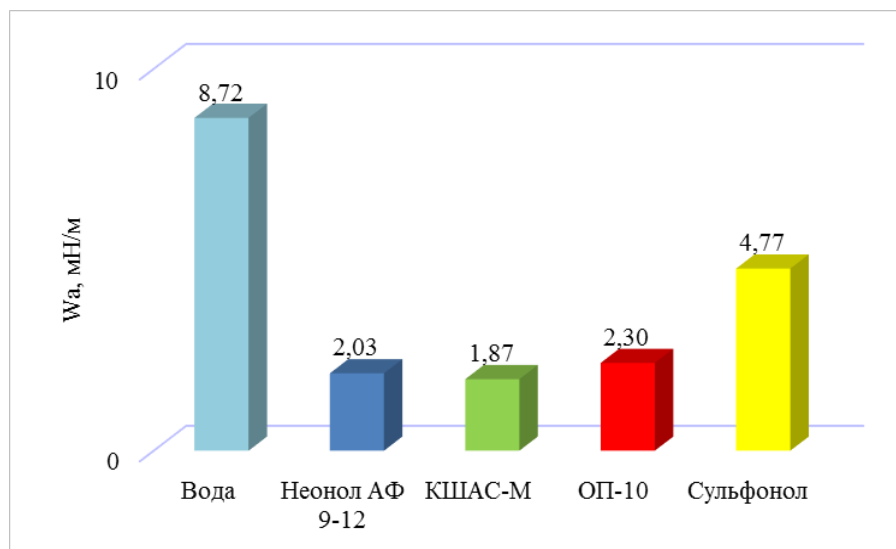


Рисунок 25 – Работа адгезии для раствора ПАВ концентрацией 0,05 %

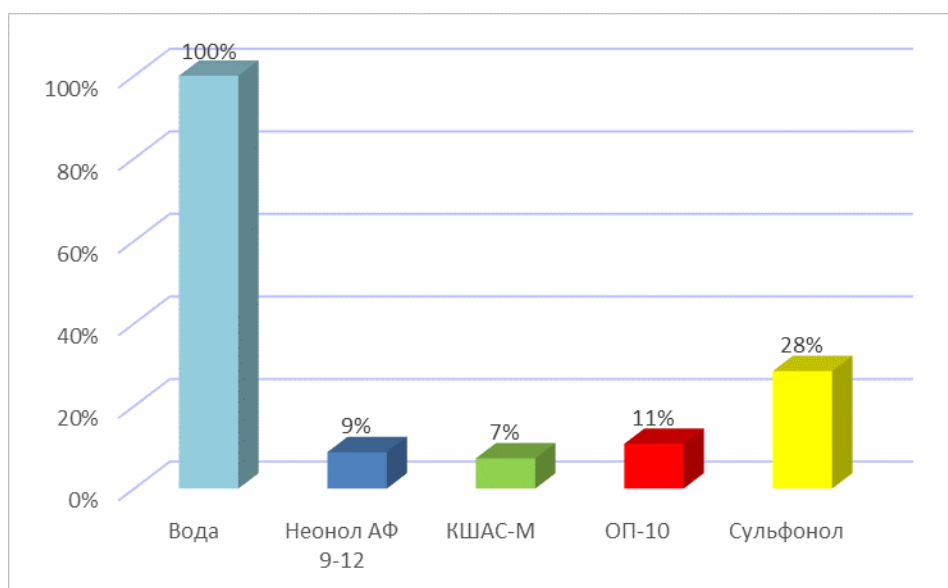


Рисунок 26 – Относительное изменение работы смачивания для раствора ПАВ концентрацией 0,05 %

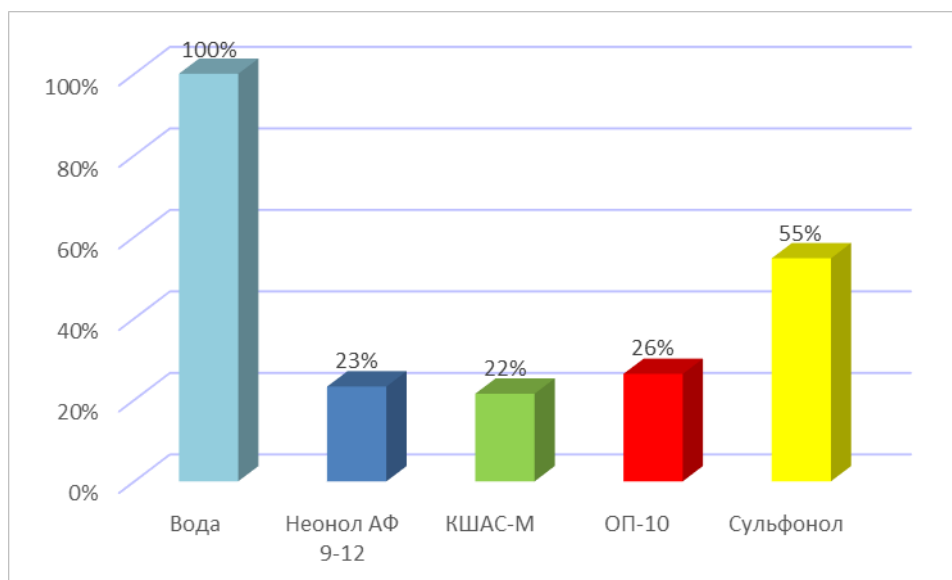


Рисунок 27 – Относительное изменение работы адгезии для раствора ПАВ концентрацией 0,05 %

Таблица 15 – Результаты исследований влияния растворов ПАВ концентрацией 0,10 % на нефть

Параметры	Вода	Неонол АФ 9-12	КШАС-М	ОП-10	Сульфонол
Межфазное натяжение на границе «раствор ПАВ – нефть», мН/м	44,67	3,93	3,51	5,70	6,27
Угол смачивания (θ), град	36,4	54,00	56,00	52,00	52,00
Значение $\cos \theta$	0,80	0,59	0,56	0,62	0,62
$W_{см}$, мН/м	35,95	2,31	1,96	3,51	3,86
W_a , мН/м	8,72	1,62	1,55	2,19	2,41
Относительное изменение $W_{см}$	100 %	6 %	5 %	10 %	11 %
Относительное изменение W_a	100 %	19 %	18 %	25 %	28 %

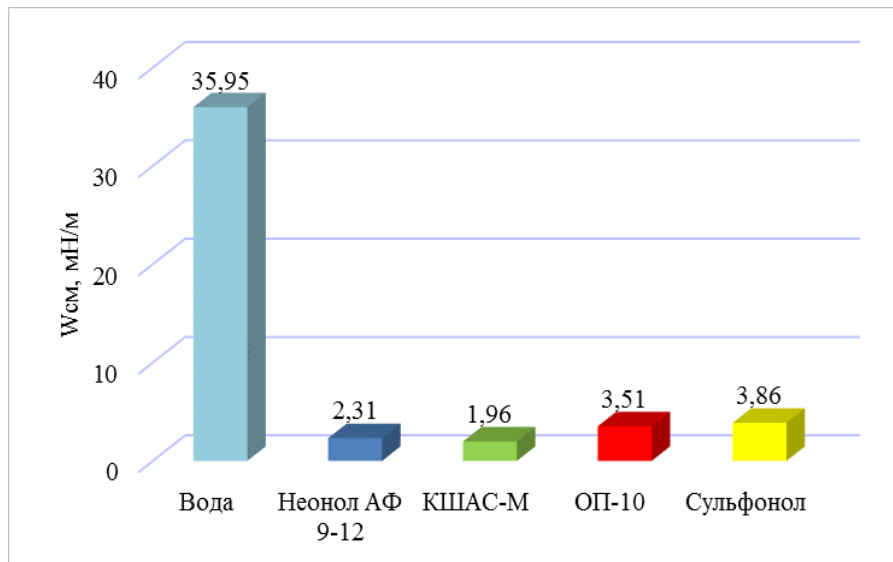


Рисунок 28 – Работа смачивания для раствора ПАВ концентрацией 0,10 %

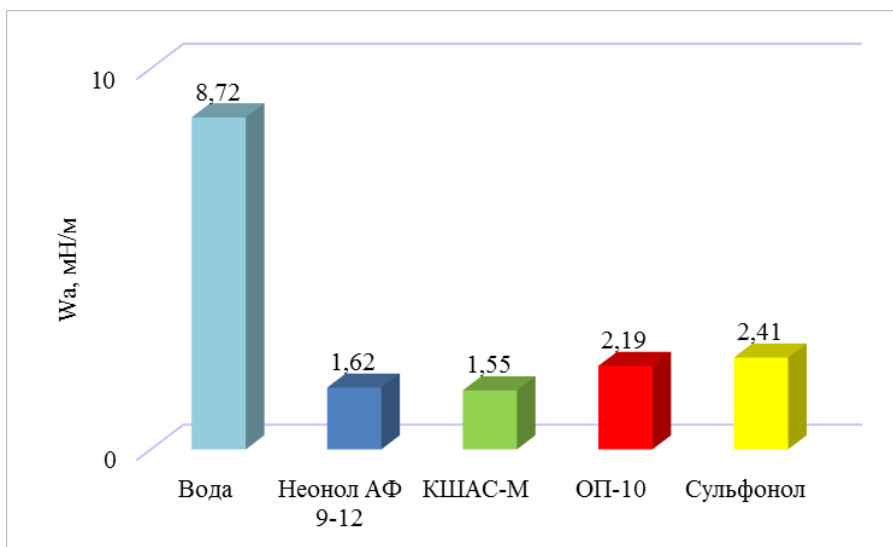


Рисунок 29 – Работа адгезии для раствора ПАВ концентрацией 0,10 %

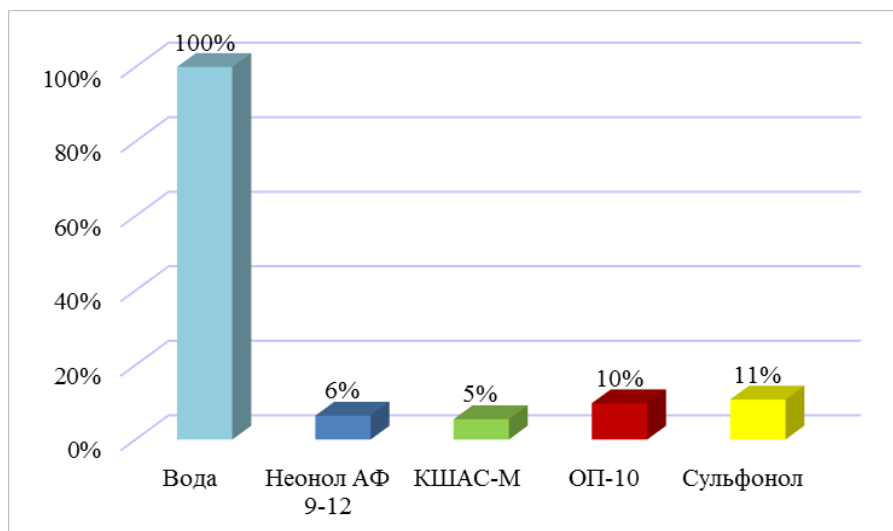


Рисунок 30 – Относительное изменение работы смачивания для раствора ПАВ концентрацией 0,10 %

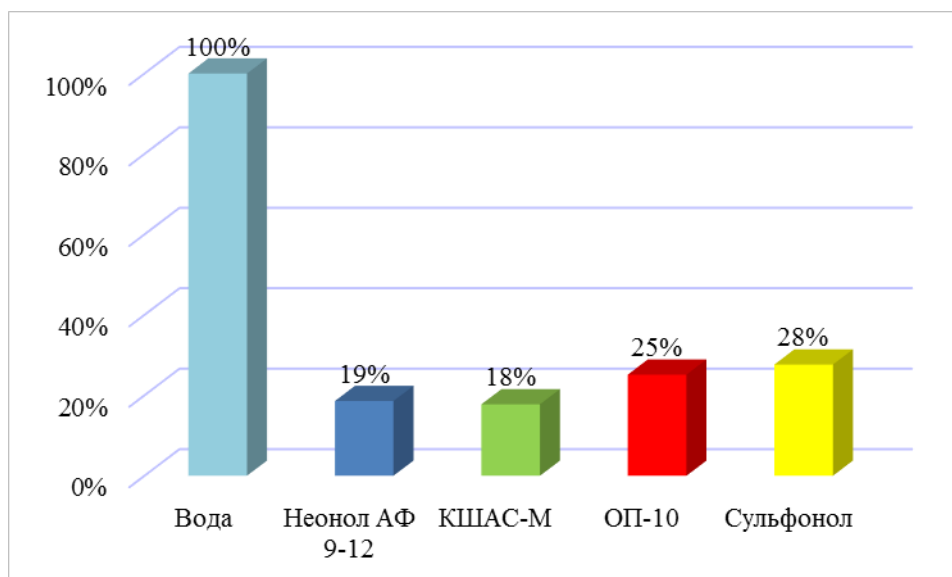


Рисунок 31 – Относительное изменение работы адгезии для раствора ПАВ концентрацией 0,10 %

Увеличение значения краевого угла смачивания на границе «порода – раствор ПАВ» и снижение межфазного натяжения изменяют адгезионное взаимодействие, что наглядно представлено на графике ниже.

Таблица 16 – Работа адгезии

Концентрация, %	Работа адгезии, мДж/м ²			
	сульфонол	ОП-10	АФ 9-12	КШАС-М
0	8,72	8,72	8,72	8,72
0,03	6,82	2,36	2,39	2,61
0,05	5,02	2,30	2,03	1,87
0,10	2,41	2,19	1,62	1,55

Таблица 17 – Работа смачивания

Концентрация, %	Работа смачивания, мДж/м ²			
	сульфонол	ОП-10	АФ 9-12	КШАС-М
0	35,95	35,95	35,95	35,95
0,03	16,06	4,50	4,31	4,19
0,05	10,23	3,90	3,17	2,63
0,10	3,86	3,51	2,31	1,96

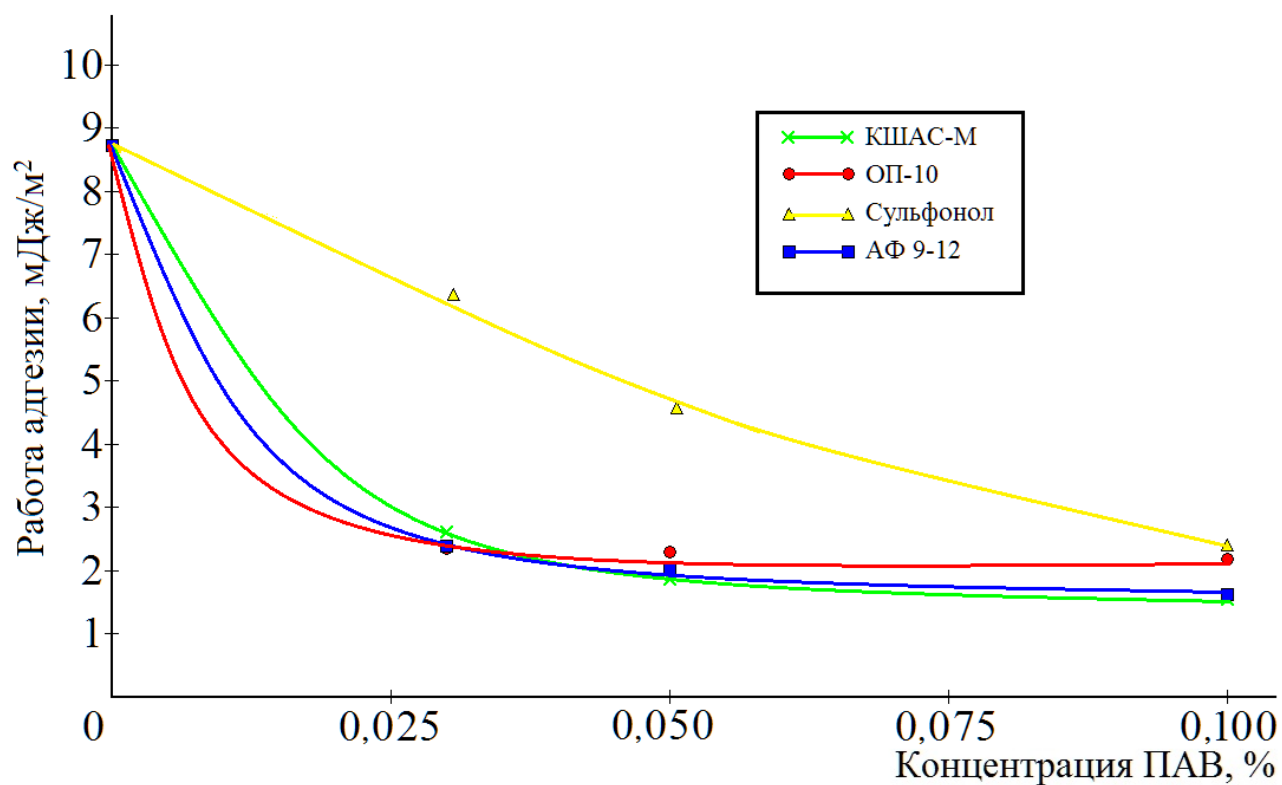


Рисунок 32 – Изменение работы адгезии нефти к поверхности стекла в зависимости от концентрации ПАВ в воде

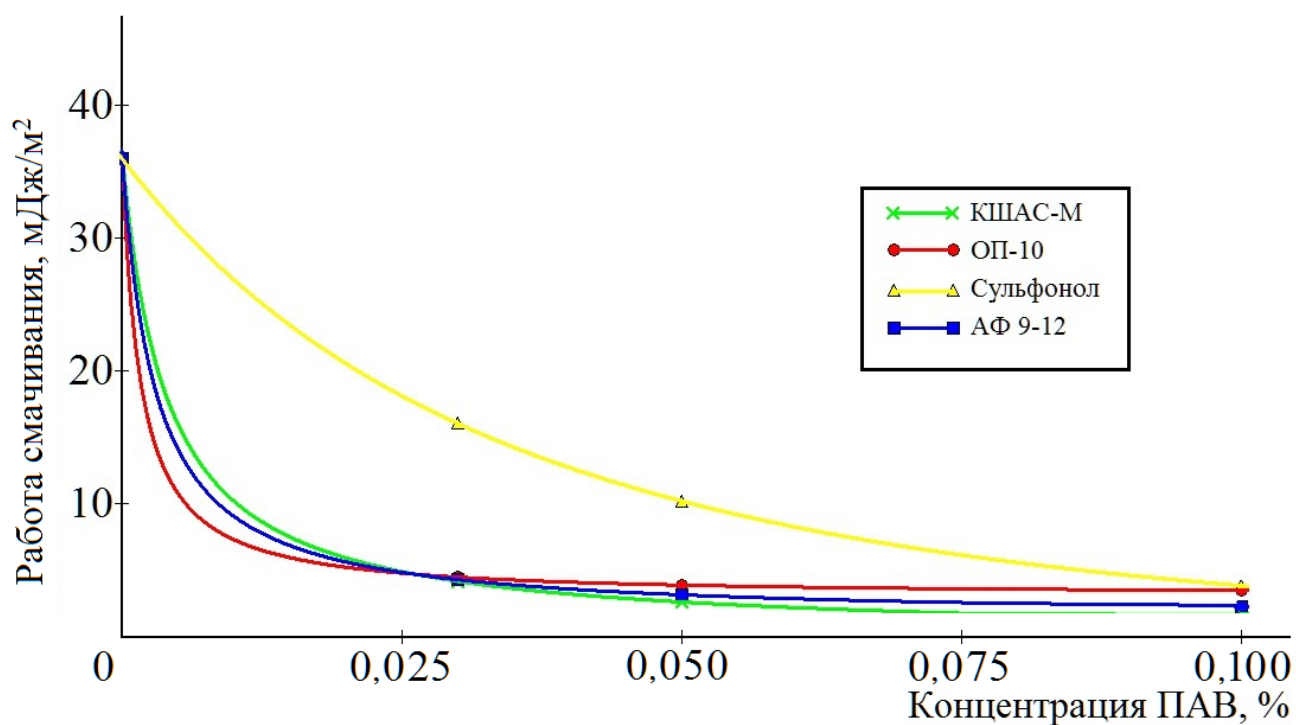


Рисунок 33 – Изменение работы смачивания нефти к поверхности стекла в зависимости от концентрации ПАВ в воде

Исследования по определению работы адгезии и смачивания нефти в зависимости от концентрации растворов ПАВ позволили объяснить механизм образования водонефтяной эмульсии путем диспергирования пленочной остаточной нефти. Диспергирование нефти в воде происходит интенсивнее при воздействии ПАВ, кроме того они стабилизируют образующуюся дисперсию. Образующаяся мелкодисперсная фаза снижает вероятность коалесценции и прилипания к твердой поверхности капель нефти, что способствует увеличению относительной фазовой проницаемости пористой среды для вытесняемой и вытесняющей фаз.

Явления смачивания и адгезии тесно связаны между собой [120]. Чем лучше смачивание, тем больше работа адгезии. Максимальное значение работы адгезии может реализоваться лишь при достижении полного смачивания поверхности твердого тела. Работа адгезии, определяемая как энергия, затрачиваемая на разрыв межфазного соединения и приходящаяся на единицу площади вновь образовавшейся поверхности водонефтяной эмульсии, определяется состоянием поверхности твердого тела и его поверхностным натяжением.

Адгезионное взаимодействие жидкостей и их смачивающая способность с твердыми телами, в основном, определяются природой контактирующих фаз. Основное значение при этом играет состояние поверхности твердого тела: лиофобное или лиофильное. Характер контактного взаимодействия природы поверхности твердого тела можно изменить путем модифицирования ее поверхности, например, проводя ее химическую обработку. Один из широко распространенных способов изменения состава поверхностных слоев основан на адсорбции на них поверхностно-активных веществ. Адсорбционное модифицирование твердых поверхностей проводят либо с водных растворов, либо с органических растворителей. В результате адсорбции ПАВ из водных растворов может изменяться как значение краевого угла смачивания, так и скорость растекания смачивающей жидкости.

Вытеснение нефти на насыпной модели

Были проведены эксперименты по вытеснению нефти растворами ПАВ. Результаты представлены в таблице 18.

Таблица 18 – Коэффициент вытеснения нефти водными растворами ПАВ

Объем прокачанной жидкости, поровый объем	Коэффициент вытеснения нефти, д.ед.				
	вода	сульфонол	ОП-10	АФ 9-12	КШАС-М
0,5	0,28	0,44	0,47	0,45	0,46
1,0	0,37	0,54	0,56	0,57	0,60
1,5	0,43	0,60	0,63	0,64	0,66
2,0	0,48	0,63	0,68	0,69	0,70
2,5	0,53	0,67	0,71	0,71	0,72
3,0	0,56	0,69	0,72	0,72	0,73
3,5	0,57	0,70	0,72	0,73	0,74
4,0	0,59	0,70	0,72	0,73	0,74
5,0	0,59	0,70	0,72	0,73	0,74

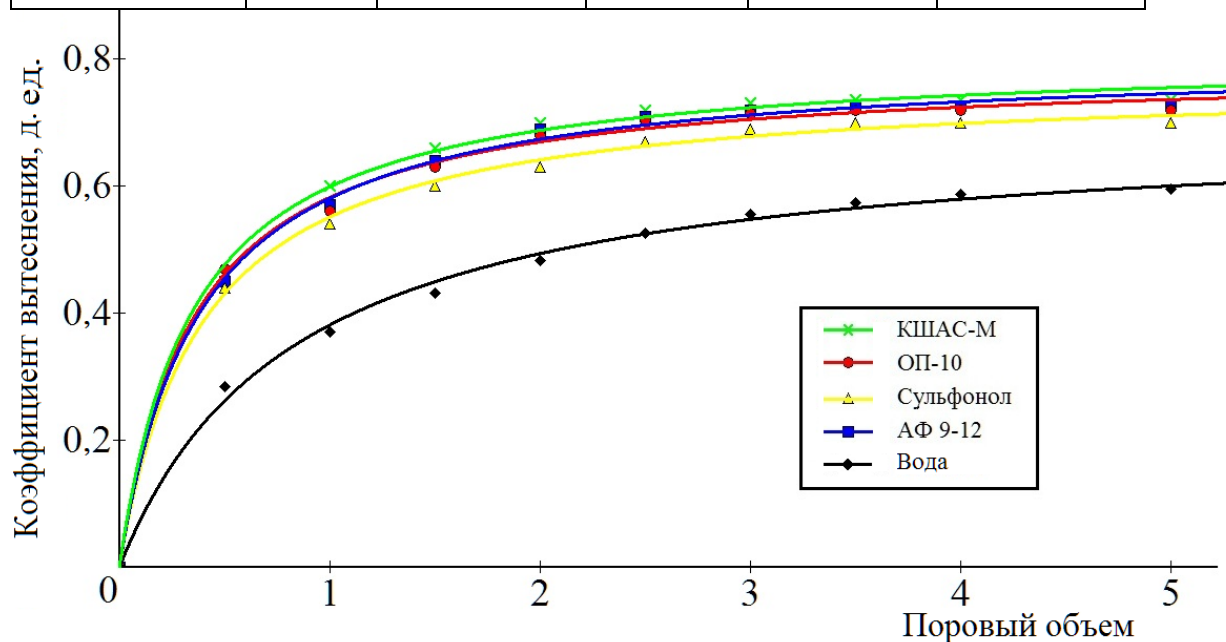


Рисунок 34 – Зависимости коэффициента вытеснения нефти от кратности порового объема закачки

На рисунке 34 представлены зависимости коэффициента вытеснения нефти от порового объема закачки водных растворов ПАВ при концентрации 0,05 %. Как видно, самое высокое значение коэффициента извлечения нефти 0,74 достигнуто при закачке биоПАВ КШАС-М, самое низкое – 0,59 при закачке пластовой воды.

В результатов экспериментальных исследований по вытеснению нефти в модели однородного пласта при воздействии малоконцентрированных растворов ПАВ при концентрации 0,05 % установлено, что использование ПАВ в качестве вытесняющего агента повышает эффективность процесса вытеснения нефти водой по сравнению с обычным заводнением.

Таким образом, по результатам проведенных исследований биоПАВ КШАС-М обладает более ярко выраженными физико-химическими свойствами, в то же время его применение экологически более безопасно. Следует отметить, что применение только одних видов реагентов не всегда оказывается эффективным, поэтому целесообразно правильно выбрать способы и методы воздействия на нефтяную залежь, которые одновременно удовлетворяют требованиям эффективности и экологической безопасности.

Выводы по главе 4

1. На основе анализа изменения краевого угла смачивания и определения работы адгезии разработан метод подбора экологически безопасных композиций ПАВ для повышения коэффициента извлечения нефти.

2. Метод подбора композиционных составов для интенсификации коэффициента извлечения нефти включает в себя проведение исследований поверхностного и межфазного натяжений ПАВ, степени адсорбции, краевого угла смачивания, вытеснения на насыпной модели пласта.

3. Впервые проведены сравнительные исследования эффективности применения водных растворов различных ПАВ, применяемых для увеличения нефтеотдачи пластов с трудноизвлекаемыми запасами нефти. Эффективность действия оценивали по таким физико-химическим свойствам, как поверхностное натяжение, степень ад-

сорбции, краевой угол смачивания, работа адгезии, по влиянию на реологические свойства нефти при вытеснении. Установлено, что из нами исследованных ПАВ наиболее эффективными по увеличению коэффициента извлечения нефти являются АФ 9-12, ОП-10, биоПАВ КШАС-М. В то же время, учитывая степень экологической безопасности, предпочтительно использовать биоПАВ КШАС-М.

ГЛАВА 5 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ УВЕЛИЧЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ ПЛАСТОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

5.1 Испытание предлагаемой технологии на опытной установке, моделирующей вытеснение нефти из пласта неоднородной поровой структуры пород

Для повышения нефтеотдачи неоднородных по проницаемости пластов на поздней стадии их разработки возникает необходимость применения методов регулирования их проницаемости. Для этого применяют различные органические и неорганические составы.

Установлено, что использование неорганических гелеобразующих составов способствует снижению обводненности добываемой нефти. В промышленных условиях испытан способ закачки алюмосиликатов, который позволяет выравнивать фильтрационные потоки и снижать обводненность нефти.

Предлагаемая технология с применением биоПАВ КШАС-М, изооктана и пластовой воды позволяет существенно повысить охват пласта заводнением и одновременно увеличить нефтеотдачу. Рекомендуется применение следующим образом: сначала для выравнивания профиля приемистости неоднородного пласта закачивают оторочку композиционного состава повышенной вязкости и останавливают фильтрацию на 24 ч. Она заполняет высокопроницаемую зону, создавая в ней дополнительное фильтрационное сопротивление, т.е. происходит выравнивание фильтрационных потоков. Затем закачивают вытесняющий агент, который заполняет равномерно все зоны и обеспечивает условия увеличения фазовой водопроницаемости пласта. В качестве композиционного состава повышенной вязкости нами рекомендуется использовать гелеобразующий реагент на основе алюмосиликатов, а в качестве вытесняющего агента – композиционный состав, содержащий биоПАВ, изооктан, пластовую воду и нефть исследуемого месторождения.

На основе экспериментальных исследований установлено, что эффективность предлагаемой технологии достигается при взаимодействии биоПАВ КШАС-М, изооктана, воды и нефти за счет образующейся микроэмульсии, спо-

собствующей обеспечению низкого межфазного натяжения и смачивающей способности. Микроэмульсия обладает повышенной вязкостью. Изоктан способствует сохранению устойчивости получаемой микроэмульсии. Состав эффективен при высокой обводненности нефти, послойной неоднородности пластов, содержащих нефть повышенной вязкости.

Результаты экспериментального исследования процесса нефтевытеснения из различающихся по проницаемости пропластков с вариацией составов и объемов оторочки приведены в таблице 19.

Таблица 19 – Результаты экспериментального исследования процесса нефтевытеснения

№ опыта	Пропласток	Последовательность закачивания реагентов	Объем закачиваемой оторочки, поровый объем	Прирост коэффициента нефтеотдачи, %
1	НПП	водный раствор био-ПАВ КШАС-М + изоктан + нефть + вода (2:4:40:54)	0,1	26,4
	ВПП	гелеобразующий реагент на основе алюмо-силикатов	0,2	
2	НПП	водный раствор био-ПАВ КШАС-М + изоктан + нефть + вода (1:1:10:88)	0,1	25,5
	ВПП	гелеобразующий реагент на основе алюмо-силикатов	0,2	
3	НПП	водный раствор био-ПАВ КШАС-М + изоктан + нефть + вода (1:1:28:70)	0,1	25,8
	ВПП	гелеобразующий реагент на основе алюмо-силикатов	0,2	

На основании полученных результатов рекомендован вытесняющий агент, содержащий 54...88 % воды, 1...2 % водорастворимого биоПАВ КШАС-М, 1...4 % изооктана и 10...40 % нефти.

5.2 Способ получения экологически безопасного композиционного состава вытесняющего агента

Способ осуществляют следующим образом: сначала для выравнивания профиля приемистости неоднородного пласта закачивают алюмосиликатную композицию. Затем закачивают вытесняющий агент, представляющий собой смесь водорастворимого биоПАВ, изооктана, пластовой воды и нефти исследуемого месторождения.

Таким образом, эффективность предлагаемой технологии увеличения нефтеотдачи пластов с применением гелеобразующей оторочки на основе алюмосиликатов и водного раствора биоПАВ достигается за счет:

- 1) использования гелеобразующей оторочки, которая способствует снижению обводненности добываемой нефти;
- 2) применения в качестве вытесняющего агента эмульгирующего состава, образующегося при взаимодействии водного раствора биоПАВ КШАС-М, изооктана, воды и нефти, что обеспечивает снижение межфазного натяжения и повышение смачивающей способности.

Разрабатываемую технологию рекомендуется применять на месторождениях, находящихся на поздней стадии разработки – при высокой обводненности нефти и с любой степенью минерализации пластовых вод.

В качестве одной из составляющей эмульсии является водный раствор биоПАВ КШАС-М (продукт жизнедеятельности бактерий рода *Pseudomonas aeruginosa* S-7) по ТУ 2458-005-15283860-2003, содержащий полисахариды и поверхностно-активные вещества. Вторая составляющая эмульсии – изооктан или его заменитель – газовый бензин. Третья составляющая – нефть с месторождения.

Технические средства, материалы, оборудование, необходимые для осуществления технологии:

- раствор биоПАВ КШАС-М по ТУ 2458-005-15283860-2003;
- изооктан (газовый бензин);
- нефть товарная с месторождения;
- автоцистерны типа АЦ-11-257 вместимостью 8...16 м³ для подвоза биоПАВ КШАС-М, растворителя и буферных жидкостей на скважину;
- насосная установка ЦА-320М для закачивания рабочих растворов в нагнетательную скважину;
- кислотовоз КП-6.5 и прицеп в цистернах типа ПЦ-6К для перевозки соляной кислоты;

Для реализации подготовки гелеобразующего состава на основе алюмосиликатов необходимо использовать кислотостойкие емкости и агрегаты.

Выделяют следующие технологические этапы:

- 1) прием и хранение химических реагентов и исходных продуктов;
- 2) подготовка к внедрению технологии увеличения нефтеотдачи;
- 3) смешение реагентов на дозировочной установке, расположенной вблизи площадки скважины или в цеху;
- 4) закачка оторочки в скважину;
- 5) контроль и управление ходом процесса заводнения.

Доставка реагентов до места хранения может производиться железнодорожным, водным, автомобильным транспортом, от баз хранения к скважинам – автомобильным транспортом. Отгрузка и хранение реагентов должны производиться в соответствии с их техническими условиями.

Производство вытесняющего агента заключается в смешении КШАС-М, изооктана и нефти с целью получения микроэмульсии, рассчитываемого из соотношения: до 88 % пластовой воды; до 1...2 % биоПАВ КШАС-М; до 1...4 % изооктана; до 10 % нефти.

Производство вытесняющего агента может осуществляться как на скважине, так и отдельно. Ниже приведена схема узла получения вытесняющего агента в цехе по производству химических продуктов (рисунок 35).

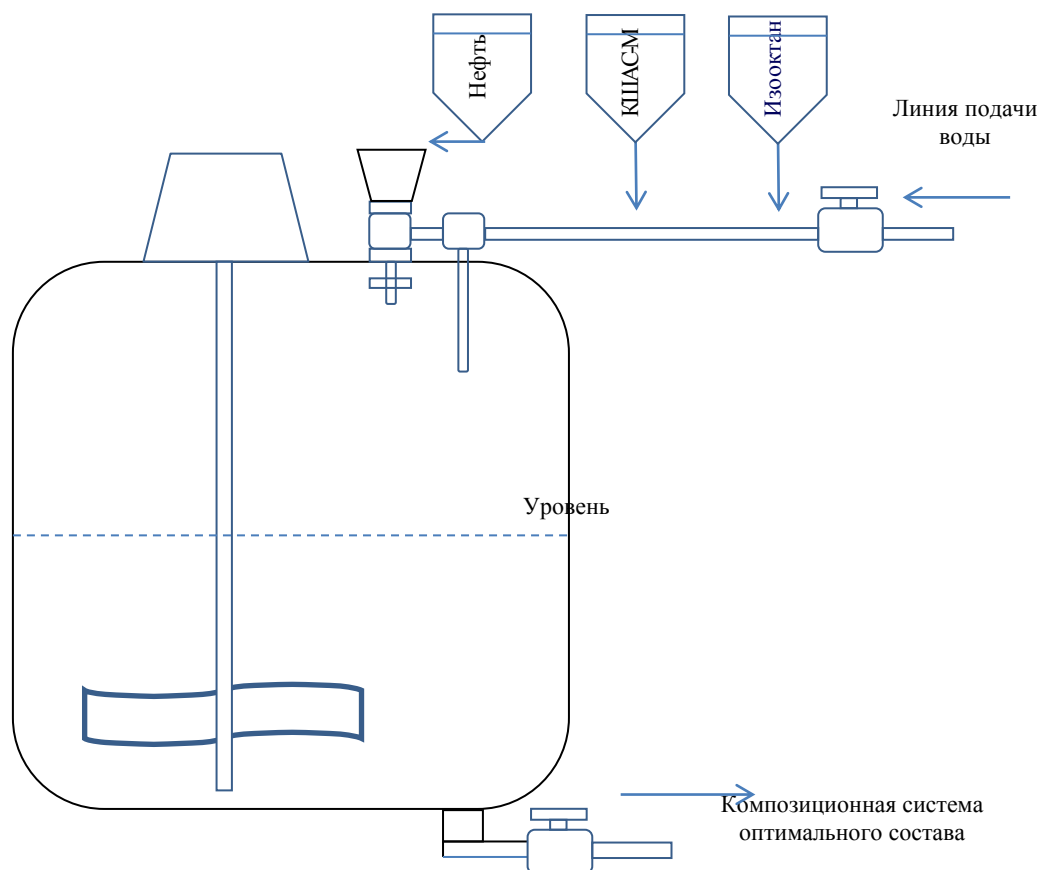


Рисунок 35 – Схема узла получения вытесняющего агента в цехе по производству химических продуктов

Для получения эмульсионного состава вблизи площадки скважины используется стандартное оборудование и аппараты, схема обвязки которых приведена на рисунке 36. Приготовление композиционного состава оптимального состава производится с использованием стандартного диспергатора 2, который необходим для достижения высокой степени дисперсности микроэмульсии. Насос из емкости агрегата 4 подает расчетное количество КШАС-М, нефти и изооктана в диспергатор 2. Через дозатор 1, подключенный к водоводу, вводится расчетное количество пластовой воды. Смесь реагентов далее поступает в емкость 3.

Процесс осуществляется до полного введения необходимого количества реагентов. После этого переходят к стадии приготовления рабочей эмульсии.

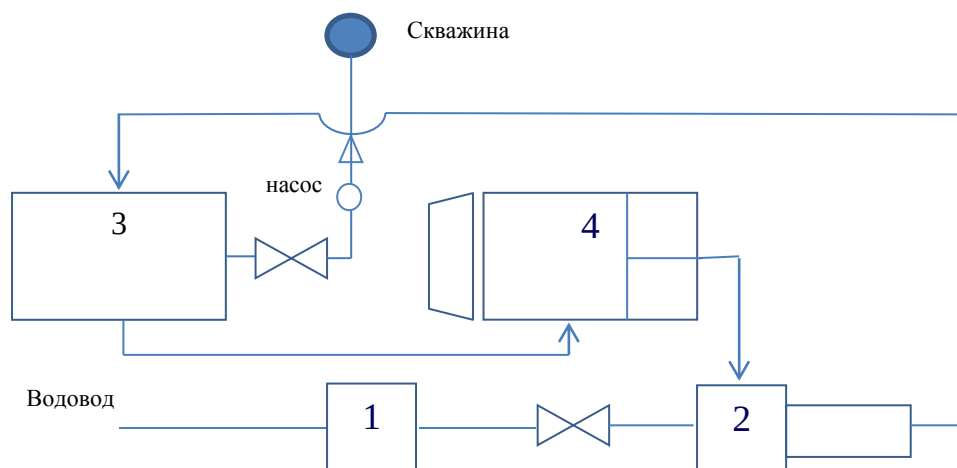


Рисунок 36 – Схема обвязки спецтехники для приготовления рабочей микроэмульсии

Циркуляция рабочей эмульсии производится в емкости 3 с целью получения однородной массы при помощи агрегата 4 по схеме: диспергатор 2 – емкость 3 – циркуляционный агрегат 4. Готовая рабочая эмульсия закачивается с помощью насоса через трубное пространство скважины.

5.3 Применение технологии в промышленных условиях

При внедрении технологии в промышленных условиях необходимо учитывать:

- тип коллектора – терригенный, карбонатный;
- пористость пласта – не менее 14 %;
- проницаемость в пределах – 0,05...2,00 мкм²;
- температура пласта – 15...100 °С;
- пластовое давление – не лимитируется;
- вязкость нефти – до 40 мПа·с;
- минерализация воды – до 200 г/дм³.

Технология увеличения нефтеотдачи пластов с использованием эмульсии биоПАВ не требует специального обустройства месторождения и переоборудова-

ния скважин. Реализация экологически безопасной технологии осуществляется с использованием узлов, приведенных на рисунках 35 и 36.

Закачка оторочки композиционного состава повышенной вязкости производится согласно разработанной технологии [134]. Гелеобразующая композиции повышенной вязкости готовится путем смешения соляной кислоты 12...15 %-ной концентрации массой 3 т и алюмосиликатов массой 0,1 т.

Остановить закачку воды в скважину на реагирование на 12 ч. Закачать пресную воду в объеме 8 м³ для создания буферной оторочки.

Приготовление рабочего раствора эмульсии биоПАВ ведется при перемешивании циркуляционными насосами в отдельной емкости: биоПАВ КШАС-М – 0,3 м³, газовый бензин (изооктан) – 0,6 м³, нефть – 4 м³ и пластовая вода – 6 м³.

Закачка рабочего раствора в скважину производится с помощью цементируемых агрегатов ЦА-320М.

Затем скважина выводится на нормальный режим.

Эффективность воздействия эмульсии биоПАВ определяется на основе сравнения фактической добычи нефти, отбора попутной воды и текущего коэффициента нефтеотдачи с базовыми значениями.

5.4 Оценка экономической эффективности применения технологии увеличения нефтеотдачи

Расчет потребности реагентов проводили применительно к каширо-подольским отложениям Николо-Березовского участка Николо-Березовской площади Арланского месторождения с учетом данных, приведенных в главе 1: биоПАВ КШАС-М – 20 м³; газовый бензин – 40 м³; нефть Арланского месторождения – 200 м³; алюмосиликаты – 5 т; соляная кислота – 150 т.

Основным показателем экономической эффективности предлагаемой экологически безопасной технологии является чистая прибыль. Выручка рассчитывается исходя из условий реализации нефти на внутреннем рынке. Учитывая опыт применения биоПАВ КШАС-М на Арланском месторождении, прогнозируется снижение обводненности с 56 % до 44 %.

Для оценки экономического эффекта использовали данные анализа финансового состояния и результатов деятельности Группы «Башнефть» за 1 полугодие 2014 года [135, 136]. Результаты расчета приведены в таблице 20.

Таблица 20 – Показатели экономической оценки

Показатель	Прогнозное значение
Дополнительная добыча нефти, тыс. т	3
Цена реализации нефти на внутреннем рынке, руб./т	13032
Выручка от реализации продукции, тыс. руб.	39096
Налог на добычу полезных ископаемых, руб./т	6107
Затраты, связанные с внедрением технологии увеличения нефтеотдачи, тыс. руб.	2000
Себестоимость 1 т добываемой нефти, руб./т	1931
Расчетная прибыль, тыс. руб.	12982
Налог на прибыль, тыс. руб.	3115,7
Прогнозный экономический эффект, тыс. руб.	9866,3
Экономический эффект на 1 т дополнительно добытой нефти, руб.	3 288,7

Таким образом, общий экономический эффект в случае применения технологии увеличения нефтеотдачи на каширо-подольских отложениях составил 9886,3 тыс. руб., а на 1 т дополнительно добытой нефти 3,289 тыс. руб.

Выводы по главе 5

1. Разработана экологически безопасная технология интенсификации вытеснения нефти с использованием водного раствора биоразлагаемого ПАВ. Предложенная технология включает:

1) использование гелеобразующей оторочки, которая способствует снижению обводненности добываемой нефти;

2) применение в качестве вытесняющего агента эмульгирующего состава, образующегося при взаимодействии водного раствора биоПАВ КШАС-М, изооктана, воды и нефти, что обеспечивает снижение межфазного натяжения и повышение смачивающей способности.

2. Для промышленных условий применительно к добыче трудноизвлекаемой нефти каширо-подольских отложений Арланского месторождения предложено использовать композиционную систему, состоящую из: до 88 % пластовой воды; до 1...2 % биоПАВ КШАС-М; до 1...4 % изооктана; до 10 % нефти.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ

1. Впервые проведены сравнительные исследования эффективности применения водных растворов различных ПАВ, применяемых для увеличения нефтеотдачи пластов с трудноизвлекаемыми запасами нефти. Эффективность действия оценивали по таким физико-химическим свойствам, как поверхностное натяжение, степень адсорбции, краевой угол смачивания, работа адгезии, по влиянию на реологические свойства нефти при вытеснении. Установлено, что из исследованных нами ПАВ наиболее эффективными по увеличению коэффициента извлечения нефти являются АФ 9-12, ОП-10, биоПАВ КШАС-М. В то же время, учитывая степень экологической безопасности, предпочтительно использовать биоПАВ КШАС-М.

2. Рекомендовано включить в существующую классификацию ПАВ показатель экологической безопасности.

3. Разработана компьютерная программа, которая на основе цифровой обработки видеоизображений позволяет рассчитывать краевой угол смачивания в автоматическом режиме.

4. Разработана экологически безопасная технология вытеснения нефти с применением оторочки, состоящей из биоПАВ КШАС-М, изооктана, воды и нефти.

5. Для промышленных условий применительно к добыче трудноизвлекаемой нефти каширо-подольских отложений Арланского месторождения предложено использовать композиционную систему, состоящую из: до 88 % пластовой воды; до 1...2 % биоПАВ КШАС-М; до 1...4 % изооктана; до 10 % нефти.

Библиографический список использованной литературы

1. Энергетическая стратегия России на период до 2030 года [Текст]. – М.: ИАЦ Энергия, 2010. – 352 с. – 500 экз. – ISBN 978-5-98420-051-6.
2. Андреев, В. Е. Методы повышения эффективности разработки залежей высоковязкой нефти [Текст] / В. Е. Андреев, Г. С. Дубинский, А. Ш. Мияссаров, Р. Р. Хузин, Н.И. Хузин // Нефтегазовые технологии и новые материалы. Проблемы и решения: сб. науч. тр. – Уфа: ООО «Монография», 2013. – Вып. 2(7). – С. 263-282. – ISBN 978-5-94920-148-0.
3. Конопляник, А. Новые роли открытий и переоценки запасов [Текст] / А. Конопляник // Нефтегазовая вертикаль. – 2000. – № 11. – С. 7-15.
4. Российская Федерация. Закон 23.11.2009 г. № 261-ФЗ. Об энергосбережении и о повышении энергетической эффективности и о внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации: федер. закон: [принят Гос. Думой 11 ноября 2009 г.: одобр. Советом Федерации 18 ноября 2009 г.] // Российская газета (27 ноября 2009 г.) [Электронный ресурс]. Режим доступа: URL: <http://www.rg.ru/2009/11/27/energo-dok.htm>.
5. Обзор современных методов повышения нефтеотдачи пласта [Электронный ресурс] / НИК Петрос. – 2010. URL: <http://petros.ru/worldmarketoil/?action=show&id=267>.
6. Применение современных методов увеличения нефтеотдачи в России: важно не упустить время [Электронный ресурс] / Эрнст энд Янг (СНГ) Б.В. – 2013. – URL: [http://www.ey.com/Publication/vwLUAssets/Advanced-recovery-methods-in-Russia/\\$FILE/Advanced-recovery-methods-in-Russia.pdf](http://www.ey.com/Publication/vwLUAssets/Advanced-recovery-methods-in-Russia/$FILE/Advanced-recovery-methods-in-Russia.pdf).
7. Танкаев, Р. У. Государственный доклад в ТПП «Ресурсная база нефтегазового комплекса России и проблемы недропользования» [Электронный ресурс] URL: <http://www.tpprf.ru/img/uploaded/2004111115264820.doc>.
8. Сургучев, М. Л. Эффективность современных методов разработки нефтяных залежей [Текст] / М. Л. Сургучев, Б. Ф. Сазонов, В. И. Колганов. – Куйбышев: Куйбыш. кн. изд-во, 1962. – 92 с.

9. Муслимов, Р. Х. Геология, разработка и эксплуатация Ромашкинского месторождения [Текст]: В 2 т / Р. Х. Муслимов, А. М. Шавалиев, Р. Б. Хисамов, И. Г. Юсупов. – М.: ВНИИОЭНГ, 1995. – Т. 1. – 492 с.
10. Фазлыев, Р. Т. Площадное заводнение нефтяных месторождений [Текст] / Р. Т. Фазлыев. – М.: Недра, 1979. – 254 с.
11. Газизов, А. А. Регулирование заводнения неоднородных нефтяных залежей с применением осадкогелеобразующих технологий [Текст]: дис. ... д-ра техн. наук: 25.00.17 / Газизов, Айдар Алмазович. – Уфа, 2004 – 308 с.
12. Байбаков, Н. К. Тепловые методы разработки нефтяных месторождений [Текст] / Н. К. Байбаков, А. Р. Гарушев. – М.: Недра, 1988. – 343 с. – 3300 экз. – ISBN 5-247-00280-6.
13. Чекалюк, Э. Б. Тепловые методы повышения отдачи нефтяных залежей [Текст] / Э. Б. Чекалюк, К. А. Оганов. – Киев: Наук. думка, 1979. – 208 с.: ил.; 22 см. – Библиогр.: с. 202-206 (115 назв.). – 700 экз.
14. Гиматудинов, Ш. К. Физика нефтяного и газового пласта [Текст]: учебник / Ш. К. Гиматудинов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Недра, 1971. – 312 с. – 5000 экз.
15. Кудинов, В. И. Основы нефтегазового дела [Текст] / В. И. Кудинов. – М.-Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2004. – 720 с. – 700 экз. – ISBN 5-93972-333-0.
16. Ильина Г.Ф., Алтунина Л.К. Методы и технологии повышения нефтеотдачи для коллекторов Западной Сибири Учебное пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2006. – 166 с.
17. Токарев, М. А. Анализ эффективности применения методов повышения нефтеотдачи на крупных объектах разработки [Текст]: учеб. пособие / М. А. Токарев, Э. Р. Ахмерова, А. А. Газизов, И. З. Денисламов. – Уфа: Изд-во УГНТУ, 2001. – 115 с. – 200 экз. – ISBN 5-7831-0232-6.
18. ГОСТ 32509-2013. Вещества поверхностно-активные. Метод определения биоразлагаемости в водной среде [Текст]. – М.: Стандартинформ, 2014. – 28 с.

19. Сафонов, Е. Н. Методы извлечения остаточной нефти на месторождениях Башкортостана [Текст] / Е. Н. Сафонов, Р. Х. Алмаев. – Уфа: РИЦ АНК «Башнефть», 1997. – 247 с. – 1000 экз. – ISBN 5-901004-08-6.

20. Бурдынь, Т. А. Методы увеличения нефтеотдачи пластов при заводнении [Текст] / Т. А. Бурдынь, А. Т. Горбунов, Л. В. Любин и др. – М.: Недра, 1973. – 192 с.

21. МУ 1407-76. Методические указания по санитарной охране водоемов от загрязнения синтетическими поверхностно-активными веществами [Текст]. – М.: Министерство здравоохранения СССР, 1976. – 15 с.

22. Сыркин, А. М. Поверхностные явления в нефтепромысловом деле [Текст]: учебн. пособие / А. М. Сыркин. – Уфа: Уфимский нефтяной институт, 1990. – 70 с.

23. Шерстнев, Н. М. Применение композиций ПАВ при эксплуатации скважин [Текст] / Н. М. Шерстнев, Л. М. Гурвич, И. Г. Булина и др. – М.: Недра, 1988. – 184 с.

24. Орлов, Г. А. Применение обратных эмульсий в нефтедобыче [Текст] / Г. А. Орлов, М. Ш. Кендис, В. Н. Глущенко. – М.: Недра, 1991. – 224 с.

25. Бабалян, Г. А. Разработка нефтяных месторождений с применением поверхностно-активных веществ [Текст] / Г. А. Бабалян, Б. И. Леви, А. Б. Тумасян, Э. М. Халимов. – М.: Недра, 1983. – 216 с.

26. Нурутдинов, А. А. Экологически безопасные технологии добычи нефти с использованием ПАВ [Текст] / А. А. Нурутдинов // Безопасность жизнедеятельности человека в среде обитания: проблемы, пути решения: матер. Всеросс. научн.-практ. конф. с международным участием. – Уфа: РИЦ БашГУ, 2011. – С. 150-151.

27. Рубинштейн, Л. И. К вопросу о применении поверхностно-активных веществ с целью снижения остаточной нефтенасыщенности пластов при заводнении [Текст] / Л. И. Рубинштейн // Нефтяное хозяйство. – 1953. – № 11. – С. 26-29.

28. Шенфельд, Н. Поверхностно-активные вещества на основе оксида этилена [Текст] / Н. Шенфельд. – М.: Химия, 1982. – 748 с.

29. Хисамутдинов, Н. И. Проблемы извлечения остаточной нефти физико-химическими методами [Текст] / Н. И. Хисамутдинов и др. – М.: ОАО «ВНИИО-ЭНГ», 2001. – 181 с.
30. Бабалян, Г. А. Применение ПАВ для увеличения нефтеотдачи пластов [Текст] / Г. А. Бабалян и др. // Нефтяное хозяйство. – 1976. – № 7. – С. 7-16.
31. Бабалян, Г. А. Применение поверхностно-активных веществ с целью увеличения нефтеотдачи [Текст] / Г. А. Бабалян, Г. П. Ованесов, Л. А. Пелевин. – М.: Недра, 1970. – 112 с.
32. Фахретдинов, Р.Н. О химической стабильности ионогенных поверхностно-активных веществ в пластовых условиях при нефтевытеснении / Р. Н. Фахретдинов, К.С. Фазлутдинов, Р.Ф. Нигматуллина // ДАН. – 1988. – Т. 301. – Вып. 2. – С. 355-358.
33. Митрофанов, В. П. Эффективность вытеснения нефти растворами ПАВ из терригенных и карбонатных пород [Текст] / В. П. Митрофанов, В. Г. Михнефич, Б. И. Тульбович // Нефтяное хозяйство. – 1979. – № 2. – С. 37-41.
34. Лозин, Е. В. Эффективность доработки нефтяных месторождений [Текст] / Е. В. Лозин. – Уфа: Башк. кн. изд-во, 1987. – 152 с.
35. Абызбаев, И. И. Разработка залежей с трудноизвлекаемыми запасами нефти Башкортостана [Текст] / И. И. Абызбаев, А. Ш. Сыртланов, П. Ф. Викторов, Е. В. Лозин. – Уфа: Китап, 1994. – 180 с.
36. Храмов, Р. А. Разработка и эксплуатация нефтяных месторождений ОАО «Оренбург-нефть» [Текст] / Р. А. Храмов, М. Н. Персиянцев. – М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 1999. – 527 с.
37. Гимаев, Р. Н. О применении сшитых полимерных систем в нефтедобыче [Текст] / Р. Н. Гимаев, Ф. А. Зайнуллин, А. А. Нурутдинов // Проблемы и методы обеспечения надежности и безопасности систем транспорта нефти, нефтепродуктов и газа: матер. Междунар. научн.-практ. конф. 23 мая 2012 г. – Уфа, 2012. – С. 52-53.
38. Бартенев, Г. М. Физика полимеров [Текст] / Г. М. Бартенев, С. Я. Френкель. – Л.: Химия, 1990. – 432 с.

39. Семчиков, Ю. Д. Введение в химию полимеров [Текст]: учебн. пособие / Ю. Д. Семчиков, С. Ф. Жильцов, В. Н. Кошаева. – М.: Высшая школа, 1988. – 151 с.
40. Lauson, R. V. Water-Soluble Polymers for Drilling Fluids / R. V. Lauson // Oil and Gas J. – 1982. – Vol. 80. – No. 16. – P. 93-98.
41. Глущенко, В. Н. Нефтепромысловая химия [Текст]: в 5 т. / В. Н. Глущенко, М. А. Силин. – М.: Интерконтакт Наука, 2010. – Т. 2: Объемные и поверхностно-активные свойства жидкостей. – 549 с.
42. Рабинович, А. Б. Изучение свойств растворов полиакриламида как агентов для закачки в нефтяные пласты. Новые методы увеличения нефтеотдачи пласта [Текст] / Рабинович А. Б. и др. // Экспресс-информ. ВНИИОЭНГ. Сер. «Добыча нефти». – 1968. – 50 с.
43. Григоращенко, Г. И. Применение полимеров в добыче нефти [Текст] / Г. И. Григоращенко, Ю. В. Зайцев, В. В. Кукин. – М.: Недра, 1978. – 213 с.
44. Гафаров, Ш. А. Применение монокарбоновых кислот для интенсификации добычи нефти [Текст] / Ш. А. Гафаров, А. Г. Жданов. – М.: Химия, 2004. – 192 с.
45. Jewett, R. L. Polymer Flooding – Accurate Appraisal [Text] / R. L. Jewett, G. F. Schurz // J. Petrol Technol. – 1970. – V. 22 (6). – P. 675-684.
46. Мартынцев, О. Ф. Применение водорастворимых полимеров для увеличения нефтеотдачи трещиновато-поровокавернозных пластов [Текст] / О. Ф. Мартынцев, С. В. Котляров и др. // Состояние и перспективы применения новых методов увеличения нефтеотдачи. – Уфа, 1976. – 93 с.
47. Хисамов, Р. С. Увеличение охвата продуктивных пластов воздействием [Текст] / Р. С. Хисамов, А. А. Газизов, А. Ш. Газизов. – М.: ОАО «ВНИИОЭНГ», 2003. – 568 с.
48. Гафаров, Ш. А. О закачке ПДС в карбонатные коллектора на опытном участке Балкановского месторождения [Текст] / Ш. А. Гафаров, А. Ш. Газизов, М. М. Кабиров, В. Г. Султанов // Разработка и эксплуатация нефтяных месторождений: сб. научн. тр. – Уфа: УГНТУ, 1999. – С. 27-33.

49. Хисамутдинов, Н. И. Проблемы извлечения остаточной нефти физико-химическими методами [Текст] / Н. И. Хисамутдинов, Ш. Ф. Тахаутдинов, А. Г. Телин, Т. И. Зайнетдинов и др. – М.: ОАО «ВНИИОЭНГ», 2001. – 181 с.
50. Кривоносов, И. В. Освоение, исследование и эксплуатация многопластовых скважин [Текст] / И. В. Кривоносов, Ю. В. Балакиров. – М.: Недра, 1975. – 168 с.
51. Амиян, В. А. Применение пенных систем в нефтегазодобыче: учебн. пособие для средних профессионально-технических училищ [Текст] / В. А. Амиян, А. В. Амиян, Л. В. Казакевич, Е. Н. Бекиш. – М.: Недра, 1987. – 229 с.
52. Персиянцев, М. Н. Повышение нефтеотдачи неоднородных пластов [Текст] / М. Н. Персиянцев, М. М. Кабиров, Л. Е. Ленченкова. – Оренбург: Кн. изд-во, 1999. – 223 с.
53. Раковский, Н. А. Определение охвата залежи воздействием методов повышения нефтеотдачи [Текст] / Н. А. Раковский, В. Е. Кащавцев // Геология нефти и газа. – 1981. – № 7. – С. 47-49.
54. Сургучев, М. Л. Вторичные и третичные методы увеличения нефтеотдачи пластов [Текст] / М. Л. Сургучев. – М.: Недра, 1985. – 182 с.
55. Галеев, Р. Г. Повышение выработки трудноизвлекаемых запасов углеводородного сырья [Текст] / Р. Г. Галеев. – М.: КУБК, 1997. – 352 с.
56. Голф-Рахт, Т. Д. Фильтрационные свойства трещиноватых горных пород [Текст] / Т. Д. Голф-Рахт. – М.: Недра, 1986. – 605 с.
57. Андреев, В. Е. Биогеотехнологические методы увеличения нефтеотдачи пластов [Текст] / В. Е. Андреев, Ю. А. Котенев, Л. Н. Загидуллина. – Уфа: УГНТУ, 2000. – 137 с.
58. Назина, Т. Н. Образование нефтewытесняющих соединений микроорганизмами из нефтяного месторождения Дацин (КНР) [Текст] / Т. Н. Назина, Д. Ш. Соколова, А. А. Григорьян, Я.-Ф. Сюэ, С. С. Беляев, М. В. Иванов // Микробиология. – 2003. – Т. 72. – № 2. – С. 206-211.
59. Zobell, C. O. Action of Microorganisms on Hydrocarbons [Text] / C.O. Zobell // Bacteriol. Rev. – 1946. – Vol. 10. – No. 1. – P. 1-49.

60. Simon, L. M. Fundamental Aspects of Microbial Enhanced Oil Recovery: A Literature Survey [Text] / L. M. Simon // CSIRO Land and Water. – Floreat, Western Australia, March, 2008.
61. Thangamani, S. Effect of Anionic Biosurfactant on Hexadecane Partitioning in Multiphase Systems [Text] / S. Thangamani, G. S. Shreve // Environmental Science and Technology. – 1994. – Vol. 28 (12). – P. 1993-2000.
62. Ollivier, B. Petroleum Microbiology [Text] / B. Ollivier, M. Magot . – Washington: ASM Press, 2005. – P. 357-365. – ISBN 1-55581-327-5.
63. Evans, D. B. Petroleum Technologies, Improved Crude Oil Recovery by Alkaline Flooding Enhanced with Microbial Hydrocarbon Oxidation [Text] / D. B. Evans, A. K. Stepp, T. French // SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium 19-22, April, 1998.
64. Perfumo, A. Possibilities and Challenges for biosurfactants use in Petroleum Industry [Text] / A. Perfumo, I. Rancich, I. M. Banat // Adv. Exp. Med. Biol. – 2010. – Vol. 672. – P. 135-145.
65. Лозин, Е. В. Вклад ученых БашНИПИНефти в развитие нефтедобывающей промышленности Башкортостана [Текст] / Е. В. Лозин. – Уфа: УИТиС ОАО «АНК «Башнефть», 2002. – 305 с.
66. Хисамов, Р. С. Анализ добычи жидкости на поздней стадии разработки [Текст] / Р. С. Хисамов // Нефтяное хозяйство. – 1994. – № 1. – С. 52-54.
67. Газизов, А. А. Увеличение нефтеотдачи неоднородных пластов на поздней стадии разработки [Текст] / А. А. Газизов. – М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2002. – 639 с.
68. Нефть и здоровье [Текст] / Под. ред. Л.М. Карамовой. – Уфа: УфНИИ МТ и ЭЧ, 1993. – Ч. 1. – 408 с.
69. Ротмистров, М. Н. Микробиология очистки воды [Текст] / М. Н. Ротмистров, П. И. Гвоздяк, С. С. Ставская. – Киев: Наукова думка, 1978. – 265 с.
70. ТУ 2483-077-05766801-98. Неонолы. Технические условия. [Электронный ресурс]. – URL: <http://elarum.ru/info/standards/tu-2483-077-05766801-98>.

71. Холмберг, К. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах [Текст]: Пер. с англ. / К. Холмберг, Б. Йёнссон, Б. Кронберг, Б. Линдман. – М.: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2007. – 528 с.
72. Нурутдинов, А. А. Перспективы использования биоразлагаемых ПАВ в нефтегазовом комплексе [Текст] / А. А. Нурутдинов, Р. М. Хакимов // Инновации и наукоемкие технологии в образовании и экономике: сб. матер. VII Всеросс. научн.-метод. конф. с международным участием 14-15 апреля 2011 г. / Отв. ред. Р.Г. Абдеев. – Уфа: РИЦ БашГУ, 2011. – С. 293-295.
73. Директива Европейского парламента и Совета 648/2004 от 31 марта 2004 г. «О моющих и чистящих средствах» [Текст].
74. ГОСТ Р 50595-93. Вещества поверхностно-активные. Метод определения биоразлагаемости в водной среде [Текст]. – М: Изд-во стандартов, 1994. – 39 с.
75. Shete, A. M. Mapping of Patents on Bioemulsi and Biosurfactant [Text]: a Review / A. M. Shete, G. W. Wadhawa, I. M. Banat, B. A. Chopade // J. Sci. Ind. Res. – 2006. – Vol. 65. – P. 91-115.
76. Fletcher, P. D. I. Surfactant Science [Text] / P. D. I. Fletcher, R. Strey // Curr. Opin. Colloid Interface Sci. – 2002. – Vol. 7. – Issues 1-2. – P. 1-156.
77. Oliver, B. Indigenous Microbial Communities in Oil Fields // Petroleum Microbiology [Text] / B. Oliver, M. Magot. –Washington, DC: ASM Press, 2005. – P. 35-54.
78. Lima, T. M. Biodegradability of Bacterial Surfactants [Text] / T. M. Lima, L. C. Procopio, F. D. Brandao, A. M. Carvalho, M. R. Totola, A. C. Borges // Biodegradation. – 2011. –Vol. 22. – No. 3. – P. 585-592.
79. Desai, J. D. Microbial Production of Surfactants and Their Commercial Potential [Text] / J. D. Desai, I. M. Banat // Microbiology and Molecular Biology Reviews. – 1997. – Vol. 61. – P. 47-64.
80. Abouscoud, M. Biosurfactant Production by Free and Alginate Entrapped Cells of Pseudomonas Fluorescens [Text] / M. Abouscoud, A. Yataghene, A. Amrane, R. Maachi // J. Ind. Microbiol. Biotechnol. – 2008. – Vol. 35. – No. 11. – P. 1303-1308.
81. Gautam, K. K. Microbial Surfactants [Text]: A Review / K. K. Gautam, V. K. Tyagi // J. Oleo. Sci. – 2006. – Vol. 55. – No. 4. – P. 155-166.

82. Makkar, R. S. An Update on the Use of Unconventional Substrates for Biosurfactants Production and Their Applications [Text] / R. S. Makkar, S. S. Cameotra // Appl. Microbiol. Biotechnol. – 2002. – Vol. 58. – P. 428-434.

83. Maneerat, S. Production of Biosurfactants Using Substrates from Renewable Resource [Text] / S. Maneerat, J. Songklanakarin // Ser. Technol. – 2005. – Vol. 27. – P. 675-683.

84. Rosenberg, E. Surface Active Polymers of Acinetobacter [Text] / E. Rosenberg, E. Z. Ron // Biopolymers from Renewable Sources; D. Kaplan (ed.). – Springer-Verlag Berlin Heidelberg. – 1998. – P. 281-291.

85. Чжан Данянь. Новые биотехнологические продукты для процессов бурения и добычи нефти [Текст]: дис. ... канд. техн. наук: 03.02.08, 03.01.06 / Чжан Данянь. – М., 2011 – 167 с.

86. Muthusamy, K. Biosurfactants: Properties, Commercial Production and Application [Text] / K. Muthusamy, S. Gopalakrishnan, Ravi T. Kochupappu, P. Sivachidambaram // Current Science. – 2008. – Vol. 94. – No. 6.

87. Fernando, J. S. O. Bio Surfactants Production by Pseudomonas Aeruginosa FR Using Palm Oil [Text] / J. S. O. Fernando, L. Vazquez, N. P. De Campos, F. P. de Francia // Applied Biochemistry And Biotechnology. – 2006. – Vol. 131. – Issue 1-3. – P. 727-737.

88. Лозин, Е. В. Разработка уникального Арланского нефтяного месторождения востока Русской плиты [Текст] / Е. В. Лозин. – Уфа: БашНИПИнефть, 2012. – 704 с.

89. Девликамов, В. В. Аномальные нефти [Текст] / В. В. Девликамов, З. А. Хабибуллин, М. М. Кабиров. – М.: Недра, 1975. – 168 с.

90. Абрамзон, А. А. Поверхностно-активные вещества. Синтез, анализ, свойства, применение [Текст]: учебн. пособие для вузов / А. А. Абрамзон, Л. П. Зайченко, С. И. Файнгольд / Под ред. А. А. Абрамзона. – Л.: Химия, 1988. – 200 с.

91. Гельфман, М. И. Коллоидная химия [Текст] / М. И. Гельфман, О. В. Ковалевич, В. П. Юстратов. – СПб.: Лань, 2003. – 336 с.

92. Ланге, К. Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение [Текст] / К. Р. Ланге; под научн. ред. Л.П. Зайченко. – СПб.: Профессия, 2004. – 240 с.
93. Волков, В. А. Коллоидная химия [Текст] / В. А. Волков. – М.: МГТУ им. А.Н. Косыгина, 2001. – 640 с.
94. Нурутдинов, А. А. Роль гидрофильно-липофильного баланса при выборе поверхностно-активных веществ [Текст] / А. А. Нурутдинов, М. Р. Гимаев, А. М. Бондарук, Д. С. Пыхов // Энергоэффективность. Проблемы и решения: матер. Десятой Всеросс. научн.-практ. конф. 20 октября 2010 г. – Уфа, 2010. – С. 124-125
95. Филиппов, Г. А. Гидродинамика и тепломассообмен в присутствии ПАВ [Текст] / Г. А. Филиппов, Г. А. Салтанов, А. Н. Кукушкин. – М.: Энергоатомиздат, 1988. – 184 с.
96. Бабалян, Г. А. Физико-химические основы применения поверхностно-активных веществ при разработке нефтяных пластов [Текст] / Г. А. Бабалян, И. И. Кравченко, И. Л. Мархасин, Г. В. Рудаков. – М.: Гостоптехиздат, 1962. – 284 с.
97. Мархасин, И. Л. Физико-химическая механика нефтяного пласта [Текст] / И. Л. Мархасин. – М.: Недра, 1977. – 214 с.
98. Алмаев, Р. Х. Адсорбция НПАВ на песчаниках месторождений с различными геолого-физическими условиями [Текст] / Р. Х. Алмаев и др. // Нефтяное хозяйство. – 1987. – № 2. – С. 20-22.
99. Austad, T. Adsorption of Etoxylated Surfactants on Reservoir Minerals. An Experimental Study [Text] / T. Austad, T. A. Hansen, Q. Staurland // Proceedings European Symposium of Enhanced Oil Recovery. – Hamburg, 1987. – P. 231-242.
100. Lawson, J.B. The Adsorption of Non-Ionic and Anionic Surfactants on Sandstone and Carbonate [Text] / J. B. Lawson // Improved Methods for Oil Recovery of the Society of Petroleum Engineerings: The Fifth Symposium of AIME. – Tulsa, Oklahoma, USA, 1978. – P. 159-170.

101. Megers, K. O. The Effect of Oil Brineratio on Surfactant Adsorption from Micro Emulsion [Text] / K. O. Megers, S. J. Salter // SPE Reprint Series. – No. 24. – Vol. 2. – P. 325-336.
102. Бабалян, Г. А. Физико-химические процессы в добыче нефти [Текст] / Г. А. Бабалян. – М.: Недра, 1974. – 200 с.
103. Евстратова, К. И. Физическая и коллоидная химия [Текст] / К. И. Евстратова, Н. А. Купина, Е. Е. Малахова. – М.: Высшая школа, 1990. – 487 с.
104. Нурутдинов, А. А. Роль инверсии смачиваемости в увеличении нефтеотдачи [Текст] / А. А. Нурутдинов // Энергоэффективность. Проблемы и решения: матер. XI Всеросс. научн.-практ. конф. 19 октября 2011 г. – Уфа, 2011. – С. 90-92.
105. Бочаров, В. В. Как управляют нашей химической промышленностью зарубежные конкуренты [Текст] / В. В. Бочаров // Промышленные ведомости. – 2007. – № 2. – С. 30-35.
106. ГОСТ 12.1.007-76. Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности [Текст]. – М.: Стандартиформ, 2007. – 6 с.
107. Bogan, R. H. Biochemical Degradation of Synthetic Detergents [Text] / R. H. Bogan, C. N. Sawyer // I. Preliminary Studies. – Sew. Ind. Wast. – 1954, 26. – No. 9. – P. 1069-1080.
108. Абрамзон, А. А. Поверхностно-активные вещества [Текст]: справочник / А. А. Абрамзон, В. В. Бочаров, Г. М. Гаевой и др.; под ред. А. А. Абрамзона, Г. М. Гаевого. – Л.: Химия, 1979. – 376 с.
109. Barnhart, E. L. Criteria for Biodegradable Syndets [Text] / E. L. Barnhart, W. W. Jr. Eckenfelder // Biotechnol. and Bioeng. – 1963, 5. – No. 4. – P. 347-354.
110. Методические указания по санитарной охране водоемов от загрязнения синтетическими поверхностно-активными веществами [Текст] / Минздрав СССР. № 1407-76.
111. Бочаров, В. В. Биоразлагаемость отечественных ПАВ [Текст] / В. В. Бочаров, Ю. Ф. Перегудин, Л. С. Маркина // Аналитический контроль за содержанием поверхностно-активных веществ и сырья для них в различных объек-

тах окружающей среды: матер. школы-семинара / Под ред. П. А. Петрова. – Белгород, 1991. – С. 3-8.

112. Мурзакаев, Ф. Г. Химизация нефтегазодобывающей промышленности и охрана окружающей среды [Текст] / Ф. Г. Мурзакаев, Г. Г. Максимов. – Уфа: Башк. кн. изд-во, 1989. – 174 с.

113. Рыжкова, О. А. Изучение физико-химических закономерностей биоразлагаемости поверхностно-активных веществ [Текст]: дис. ... канд. хим. наук: 03.00.16 / Рыжкова Ольга Алексеевна. – М., 2010. – 111 с.

114. Prat, J. The Pollution of Water by Detergents [Text] / J. Prat, A. Giraud. – Paris: Organization for Economic Co-operation and Development, 1964. – 86 p.

115. Розанова, Е. П. Микрофлора нефтяных месторождений [Текст] / Е. П. Розанова, С. И. Кузнецов. – М.: Наука, 1974. – 198 с.

116. Розанова, Е. П. Угледородокисляющие бактерии и их активность в нефтяных пластах [Текст] / Е. П. Розанова, Т. Н. Назина // Микробиология. – 1982. – Т. 51. – С. 324-348.

117. Фаткуллин, Л. Г. Оценка влияния ПАВ на активность клеток сульфатвосстанавливающих бактерий [Текст] / Л. Г. Фаткуллин, Г. Р. Ягафарова // Проблемы нефти и газа Тюмени. – Тюмень, 1979. – С. 44-46.

118. Гвоздяк, П. И. Влияние микрофлоры пластовых вод Арланского нефтяного месторождения на неионогенное ПАВ ОП-10 [Текст] / П. И. Гвоздяк, Р. Х. Хазипов, М. В. Удод и др. // Химия и технология воды. – 1983. – Т. 5. – № 4. – С. 357-358.

119. Резяпова, И. Б. Биоразлагаемость и влияние на жизнедеятельность сульфатвосстанавливающих бактерий оксиэтилированного алкилфенола в смеси с н-бутаном [Текст] / И. Б. Резяпова, Р. Х. Хазипов // Микробиология. – 1991. – Т. 60. – № 8. – С. 872-878.

120. Зимон, А. Д. Адгезия жидкости и смачивание [Текст] / А. Д. Зимон. – М.: Химия, 1974. – 416 с.

121. Программа автоматизации микроскопического анализа – Little 2 (Little 2) [Текст]: свидетельство об официальной регистрации программы для

ЭВМ / Д. В. Королев, А. С. Дудырев, К. А. Суворов. – № 990213. Информационный бюллетень официальной регистрации Рос АПО. – 1999.

122. Нурутдинов, А. А. Экспериментальное измерение краевого угла смачивания [Текст] / А. А. Нурутдинов // Проблемы и методы обеспечения надежности и безопасности систем транспорта, нефтепродуктов и газа: матер. Междунар. научн.-практ. конф. 22 мая 2013 г. – Уфа, 2013. – С. 173-174.

123. ГОСТ Р 50097-92. Вещества поверхностно-активные. Определение межфазного натяжения. Метод объема капли [Текст]. – М.: Изд-во стандартов, 1992. – 19 с.

124. Письменко, В. Т. Коллоидная химия: методические указания к лабораторной работе по коллоидной химии [Текст] / В. Т. Письменко, Е. Н. Калюкова. – Ульяновск: УлГТУ, 2007. – 76 с.

125. Эфрос, Д. А. Исследование фильтрации неоднородных систем [Текст] / Д. А. Эфрос. – М.: Гостехиздат, 1963. – 349 с.

126. Файзрахманов, Р. Р. Процессы циклического вытеснения и капиллярной пропитки применительно к подземному хранению газа [Текст]: дис. ... канд. техн. наук: 25.00.17 / Файзрахманов Рустем Раджанович. – М., 2004. – 145 с.

127. Овнатанов, С. Т. Нефтеотдача при разработке нефтяных месторождений [Текст] / С. Т. Овнатанов, К. А. Карапетов. – Л.: Недра, 1970. – 336 с.

128. Мирзаджанзаде, А. Х. Особенности эксплуатации месторождений аномальных нефтей [Текст] / А. Х. Мирзаджанзаде, А. Г. Ковалев, Ю. В. Зайцев. – М.: Недра, 1972. – 199 с.

129. Галеев, Р. Г. Повышение выработки трудноизвлекаемых запасов углеводородного сырья [Текст] / Р. Г. Галеев. – М.: КУБК-а, 1997. – 352 с.

130. Липаев, А. А. Разработка месторождений тяжелых нефтей и природных битумов [Текст]: учебн. пособие / А. А. Липаев. – М.-Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2013. – 484 с.

131. Дерягин, Б. В. Поверхностные силы [Текст] / Б. В. Дерягин, Н. В. Чураев, В. М. Муллер. – М.: Наука, 1985. – 398 с.

132. Пригожин, И. Неравновесная статистическая механика [Текст] / И. Пригожин. – М.: Мир, 1964. – 314 с.

133. Ямалетдинова, К. Ш. Разработка научных основ и способов освоения трудноизвлекаемых запасов нефти в режиме смешивающегося вытеснения [Текст]: дис. ... д-ра техн. наук: 25.00.17 / Ямалетдинова Клара Шаиховна. Уфа, 2006. – 352 с.

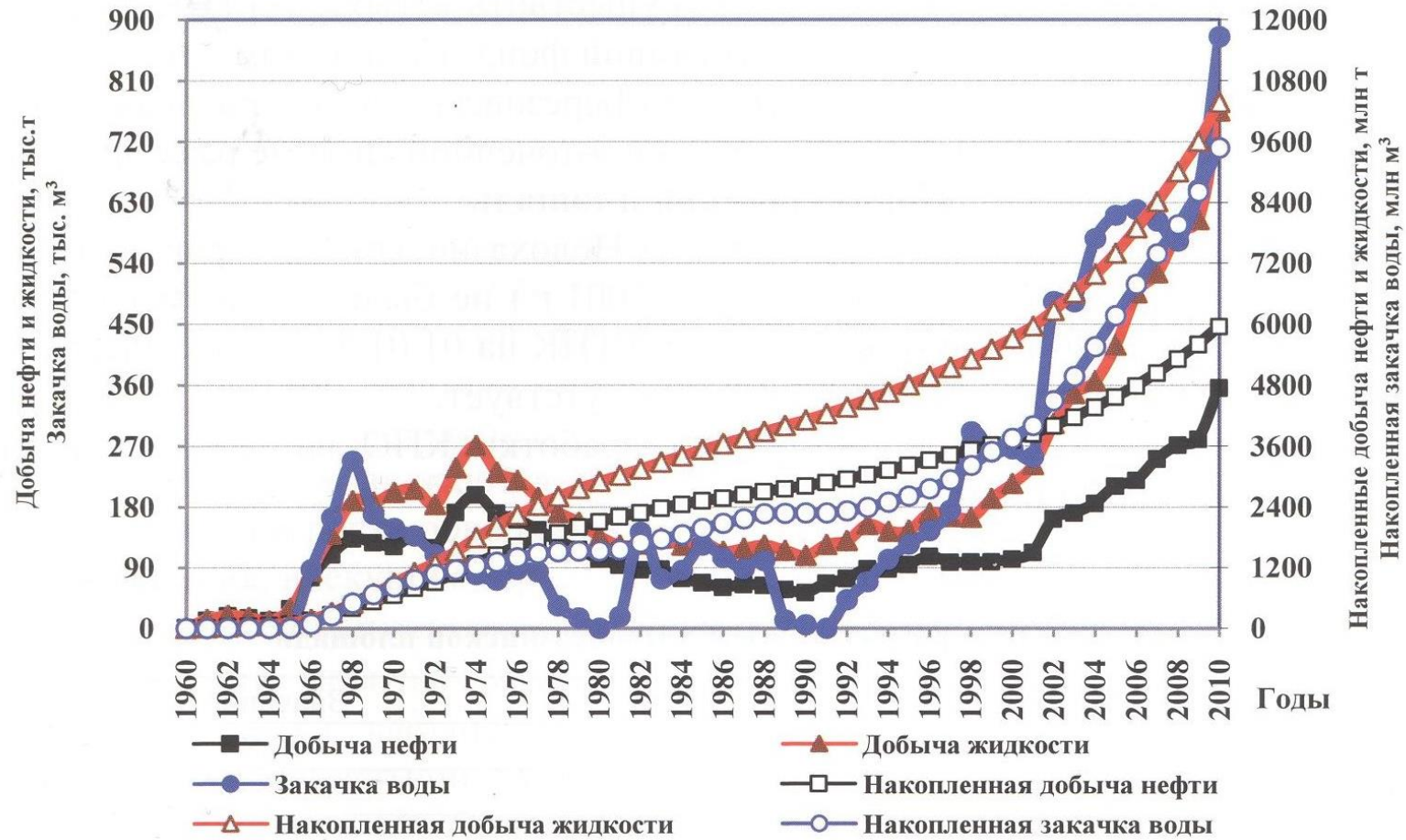
134. Котенев, Ю. А. Научно-методические основы повышения эффективности выработки трудноизвлекаемых запасов нефти с применением методов увеличения нефтеотдачи [Текст]: дис. ... д-ра техн. наук: 25.00.17 / Котенев Юрий Алексеевич. – Уфа, 2004. – 483 с.

135. Группа компаний «Башнефть». Результаты по МСФО за 2 квартал 2014 года. – М., 2014. – 18 с. [Электронный ресурс]. – URL: http://www.bashneft.ru/files/iblock/dab/Presentation_Q2_2014_financial_results_RUS_final.pdf.

136. Анализ руководством финансового состояния и результатов деятельности Группы компаний «Башнефть» за три месяца, закончившихся 30 июня и 31 марта 2014 года, и за шесть месяцев, закончившихся 30 июня 2014 и 2013 годов. – М., 2014. – 21 с. [Электронный ресурс]. – URL: http://www.bashneft.ru/files/iblock/fc5/MDA_2q_2014_financial_results_rus.pdf.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Динамика основных показателей разработки каширо-подольских отложений Арланского нефтяного месторождения [88]



**Распределение запасов нефти Николо-Березовского участка Николо-Березовской площади
Арланского месторождения**

Категория запасов	Площадь, тыс. м ²	Толщина средняя, м	Начальные балансовые запасы	Начальные извлекаемые запасы	Утвержденный КИН, д.ед.	Накопленная добыча, тыс. т	Текущие балансовые запасы	Текущие извлекаемые запасы
Пласт ПЗ								
C1	8776	1,1	1283	231,285	0,180			
C2	44681	1,2	5734	1146	0,200			
Пласт К1								
C1	29597	1,5	5711	1297	0,227			
C2	25891	1,5	4588	1026	0,224			
Пласт К2+К3								
C1	11452		1039	178	0,171			
C2	1500		104	18	0,173			
Итого объект разработки каширо-подольский								
C1	50113	1,3	8033	1706,285	0,212	212	7821	1494
C2	72392	1,3	10426	2190	0,210		10426	2190

Приложение Б

Показатели биоразлагаемости ПАВ [111]

№ п/п	ПАВ	Показатели биоразлагаемости				
		ориентировочно допустимые уровни содержа- ния ПАВ в аэро- тенке, мг/дм ³	индукционный период, инд. сут	класс био- разлагаемо- сти	степень биоразложения адаптированным активным илом, %	
					первичная	полная
1	2	3	4	5	7	8
1	Анионные ПАВ					
1.1	Алкилбензолсульфонаты, в т.ч. на основе:					
	– н-парафинов	50	7,5 ± 0,5	2	98 ± 0,5	81 ± 5
	– альфа-олефинов фр. 180-240 °С	50	7,5 ± 0,5	2	97 ± 2	81 ± 5
	– керосиновой фракции	50	более 40	4	75 ± 10	60 ± 5
1.2	Алкиларилсульфонаты, в т.ч.:					
	– контакт Петрова	10	более 40	4	60 ± 5	35 ± 5
	– деэмульгатор НЧК	10	более 40	4	60 ± 5	35 ± 5
	– КЧНР	10	более 40	4	60 ± 5	35 ± 5
	– паста ДС-РАС	10	более 40	4	60 ± 5	35 ± 5

№ п/п	ПАВ	Показатели биоразлагаемости				
		ориентировочно допустимые уровни содержа- ния ПАВ в аэро- тенке, мг/дм ³	индукционный период, инд. сут	класс био- разлагаемо- сти	степень биоразложения адаптированным активным илом, %	
					первичная	полная
1	2	3	4	5	7	8
1.3	Алкилсульфаты, в т.ч. – н-алкилсульфаты – втор-алкилсульфаты	50 50	1,5 ± 0,5 1 ± 0,5	1 1	98 ± 1 98 ± 1	95 ± 2 92 ± 2
1.4	Алкансульфонаты	50	3,5 ± 0,5	1	99 ± 0,5	91 ± 2
1.5	Алкилсульфосукцинаты (ДНС)	30	1,5 ± 0,5	1	99 ± 0,5	96 ± 2
1.6	Мыло (натрий карбоксилаты фр. C12–C20) (выпадают с солями жесткости)	-	-	1	более 99	более 98
1.7	Алкилполиэтиленгликольсульфонаты (сульфозтоксилат)	30	6,5 ± 0,5	2	99 ± 0,5	86 ± 5

№ п/п	ПАВ	Показатели биоразлагаемости				
		ориентировочно допустимые уровни содержа- ния ПАВ в аэро- тенке, мг/дм ³	индукционный период, инд. сут	класс био- разлагаемо- сти	степень биоразложения адаптированным активным илом, %	
					первичная	полная
1	2	3	4	5	7	8
2	Неионогенные ПАВ					
2.1	Оксиэтилированные алкилфенолы, в т.ч. – на тримерах пропилена (неонол АФ9-10, 12) – на полимердистилляте (ОП-4, ОП-7, ОП-10)	30 30	6,5 ± 0,5 19 ± 2	2 3	97 ± 0,2 95 ± 2	90 ± 5 63 ± 4
2.2	Оксиэтилированные жирные спирты, в т.ч.: – Синтанол ДТ-7, АЛМ-7 – Синтанол ДС-10 – ОС-20	30 30 50	10,5 ± 0,5 10,0 ± 0,5 11,0 ± 0,5	2 2 2	97 ± 2 96 ± 2 92 ± 2	90 ± 4 90 ± 3 85 ± 3

№ п/п	ПАВ	Показатели биоразлагаемости				
		ориентировочно допустимые уровни содержа- ния ПАВ в аэро- тенке, мг/дм ³	индукционный период, инд. сут	класс био- разлагаемо- сти	степень биоразложения адаптированным активным илом, %	
					первичная	полная
1	2	3	4	5	7	8
2.3	Оксиэтилированные жирные кислоты в т. ч.: – Стеарокс-6 – ОЖК	30 30	12 ± 2 15 ± 2	3 3	90 ± 3 88 ± 3	83 ± 5 80 ± 2
2.4	Алкилоламида	-	-	-	-	-
2.5	Оксиэтилированные амиды	30	12 ± 2	3	92 ± 3	75 ± 5
2.6	Оксиэтилированные амины	20...30	15 ± 2	3	85 ± 5	75 ± 5
2.7	Блоксополимеры окисей этилена и пропилена (проксанолы, проксамин- ны)	30	40	4	60 ± 10	40 ± 10