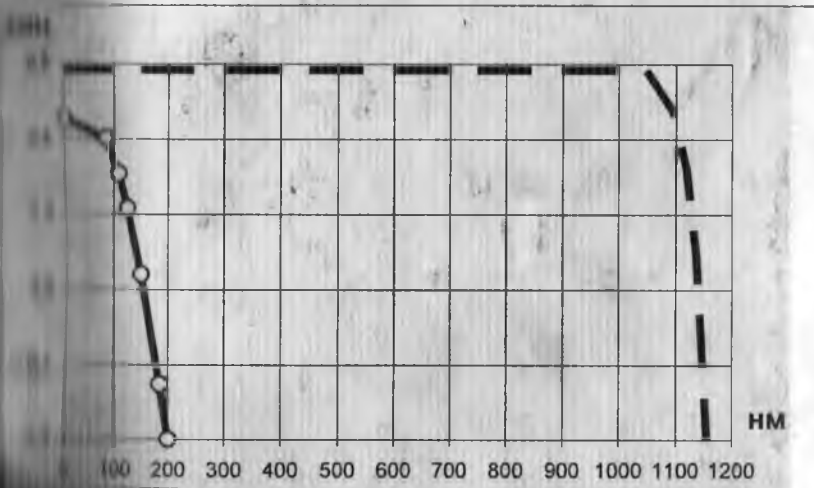


А.Я.Хавкин

# НАНОТЕХНОЛОГИИ В ДОБЫЧЕ НЕФТИ И ГАЗА



2008

33я73  
X127

**Парламентский Центр  
«НАУКОЕМКИЕ ТЕХНОЛОГИИ,  
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНАЯ СОБСТВЕННОСТЬ»  
(ПЦ «НТИС»)**

---

А.Я.Хавкин

**НАНОТЕХНОЛОГИИ  
В ДОБЫЧЕ НЕФТИ И ГАЗА**

Библиотека УрГУ



Под редакцией  
Первого заместителя Председателя Комитета  
по образованию ГД РФ,  
вице-президента ПЦ «НТИС»,  
члена-корреспондента РАН по отделению  
нанотехнологий и информационных технологий  
Г.К.Сафаралиева

Москва 2008

ББК 35.514

X 12

**Хавкин А.Я.**

Нанотехнологии в добыче нефти и газа // М.: Нефть и газ, изд.2, 2008.  
– 171с.

ISBN 5-7246-0474-4

Обоснована определяющая значимость нанотехнологий в добыче нефти и газа. Проведен анализ нанотехнологий для добычи нефти и газа и нанотехнологий в добыче нефти и газа при вытеснении нефти и газа из пористых сред. Показано, что характерный размер явлений, определяющих эффективность нефтевытеснения в пористых средах, – капиллярный гистерезис, ионнообмен, размер асфальтенов – составляет десятые доли нанометра. Целенаправленное регулирование химического и ионного состава закачиваемых в пласт агентов, а также воздействие физическими полями на пласт, особенно глиносодержащий, приведет к изменению ионного равновесия в системе «нефть-газ-вода-порода» и повышению нефтегазоизвлечения. Физико-химические технологии, обеспечивающие высокую эффективность вытеснения нефти и газа в пористых средах, – это нанотехнологии, а особым объектом исследований нефтегазовой науки являются физико-химические наноявления в геологических телах, пластовых флюидах и промышленном оборудовании.

Подготовлено в качестве учебного пособия по специальности «Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений» и «Прикладная геология» для студентов, магистрантов и аспирантов.

ББК 35.514

ISBN 5-7246-0474-4

8 5 6 3 8 3

©Хавкин А.Я., 2008



**Предисловие**  
**(к первому изданию)**

Представленное вниманию читателя пособие написано известным специалистом в области разработки нефтяных и газовых месторождений, д.т.н., заведующим лабораторией Института проблем нефти и газа (ИПНГ) РАН, экспертом Федерального Собрания Российской Федерации Хавкиным А.Я.

В пособии изложены история возникновения, нынешнее состояние и перспективы развития нового крупного научно-технического направления, связанного с применением нанотехнологий в добыче нефти и газа. Автор пособия показал, что нанотехнологии имеют огромные перспективы для повышения эффективности всего нефтегазового комплекса – от добычи до переработки сырья. В пособии приведена классификация нанотехнологий в добыче нефти и газа, даны практические рекомендации.

Работа написана легким языком и будет полезна студентам, магистрам и аспирантам соответствующих специальностей. Она представляет интерес и для организаторов научной деятельности – в ней справедливо указывается на отсутствие раздела по нанотехнологиям нефтегазодобычи в российских государственных программах работ по нанотехнологиям, хотя публикации по изучению физико-химических наноразмерных явлений в нефтегазовых пластах имелись с середины XX века. Полученные автором пособия практические результаты применения нанотехнологий увеличения отдачи нефтегазовых месторождений прямо свидетельствуют о необходимости обратить внимание на дальнейшее развитие работ в этом направлении.

Отечественная наука имеет возможность сохранить лидирующие позиции в мире в области применения нанотехнологий в добыче нефти и газа при условии подготовки кадров квалифицированных специалистов для работы в этом новом и перспективном направлении. Решению этой важной задачи может способствовать настоящее пособие.

Советник Председателя Совета Федерации  
Федерального Собрания РФ,  
д.т.н.

В.М.Лазарев

### Рецензия

на учебное пособие «Нанотехнологии в добыче нефти и газа»  
по специальности «Разработка и эксплуатация нефтяных и  
газовых месторождений», подготовленное д.т.н. Хавкиным А.Я.

В настоящее время развитие нанотехнологий признано одним из приоритетных направлений развития мирового научно-технического прогресса. Большое значение развитию нанотехнологий придается и в нашей стране – организована профильная государственная корпорация, разрабатываются соответствующие программы. Между тем, ощущается острая нехватка квалифицированных кадров в этой бурно развивающейся области, что ставит в повестку дня вопрос о подготовке новых программ обучения и учебных пособий.

Топливо-энергетический комплекс России был и остается локомотивом развития отечественной экономики, и научно-технический прогресс в этой отрасли способен оказать решающее влияние на перспективы социально-экономических преобразований. Органы государственной власти и научно-техническая общественность страны развивают свое сотрудничество в интересах развития отечественного ТЭК. Это выразилось, в частности, в формировании при некоммерческом партнерстве экспертов Федерального собрания РФ «Парламентский Центр «Наукоемкие технологии, интеллектуальная собственность» экспертного совета по проблемам топливо-энергетического комплекса и природных ресурсов. В этот экспертный совет вошли ведущие специалисты нашей страны – видные ученые и проектировщики, производственники. Возглавляет Экспертный совет директор Института проблем нефти и газа (ИПНГ) РАН академик А.Н.Дмитриевский.

Совет активно участвует в рассмотрении парламентским экспертным сообществом предложений по совершенствованию законодательства, регулирующего развитие отрасли, подготовке рекомендаций для депутатского корпуса и органов исполнительной власти. Видную роль в работе Экспертного совета играет д.т.н. Хавкин А.Я., заведующий в ИПНГ РАН лабораторией, занимающейся проблемами повышения эффективности добычи трудноизвлекаемых запасов нефти и газа. Он также ведет преподавательскую работу в

РГУ нефти и газа им. И.М.Губкина, студенты которого смогут в скором времени на практике применять новейшие достижения отечественной науки.

Применение нанотехнологий в процессах добычи нефти и газа несет комплексный синэргетический эффект, позволяя увеличить извлекаемость запасов из месторождений, повысить экономичность разработки природных ресурсов, нарастить экспортный потенциал нашей страны на важнейшем направлении, обеспечить повышение экологической безопасности нефтегазовой отрасли.

Это новаторское направление работ получило высокое одобрение научно-технической общественности страны. Так, за ценные нанотехнологии Хавкин А.Я. был удостоен награды Международной топливно-энергетической ассоциации – премии имени Байбакова Н.К. Комплекс рекомендаций Парламентского центра «Наукоемкие технологии, интеллектуальная собственность» для органов государственной власти по повышению экологической эффективности нефтегазовой отрасли удостоен Национальной Экологической Премии в номинации «Экологическая политика».

В рецензируемом пособии обобщен богатый теоретический материал по физико-химии наноявлений, определяющих эффективность добычи нефти и газа, приведены важные рекомендации по совершенствованию практики извлечения полезных природных ресурсов на основе применения новых методов, разработанных с участием автора пособия.

Пособие принесет большую пользу при подготовке нового поколения специалистов нефтегазовой отрасли.

Генеральный директор Парламентского Центра  
«Наукоемкие технологии, интеллектуальная собственность», к.ф.н.

Т.В.Добрынина

Ученый секретарь Парламентского Центра  
«Наукоемкие технологии, интеллектуальная собственность», к.т.н.

В.Л.Севостьянов

## **Предисловие автора ко второму изданию**

Впервые позиция автора о том, что большинство технологий, регулирующих вытеснение нефти в пористых средах, – это нанотехнологии, была изложена в брошюре автора «Нанотехнологии нефтевытеснения» (июль 2006г., 16с.). В ней было отмечено, что к нанотехнологиям относятся технологии тепловые, физические и биологические, а химические и газовые технологии занимают промежуточное положение между нано- и макротехнологиями в зависимости от применяемых реагентов и механизма их взаимодействия с нефтяным коллектором. К нанотехнологиям относятся такие очень важные для нефтегазового дела технологии, как регулирования ультрадисперсных систем (глин, пленок жидкости на поверхности, мицеллярных систем), механизма смачивания и межфазного массообмена.

Обобщение работ автора по анализу роли нанотехнологий в добыче нефти и газа было изложено в первом издании настоящей работы (март 2008г., 148с.). Нынешнее второе издание предпринято в связи с большим интересом коллег к данной тематике. Так, после выхода первого издания в Удмуртском Государственном университете запланирован на 2008/2009 учебный год курс лекций автора по нанотехнологиям нефтегазодобычи. Значительный интерес проявили ученые Казанского и Московского государственных университетов. Кроме того, автор уже много лет является профессором РГУ нефти и газа им. И.М.Губкина. И второе, дополненное, издание, безусловно, будет весьма полезно студентам этих университетов.

Кроме чисто учебных целей первого издания, оно содержало и новые научные позиции. Так, в нем автор впервые сформулировал, что нефтяная наука, являющаяся частью наук о Земле, и аккумулирующая такие научные дисциплины, как геология, математика, физика, химия, имеет свой специфический объект исследований – физико-химические наноявления в геологических телах, пластовых флюидах и промысловом оборудовании, охватывающий как сами наноявления, так и способы их учета при гидродинамических и технико-экономических расчетах разработки и эксплуатации нефтегазовых залежей.

В первом издании впервые обоснована принципиальная возможность поднять коэффициент извлечения нефти (КИН) до уровня 0,6-0,65 за счет широ-

комасштабного применения нанотехнологий в нефтегазовом секторе промышленности.

Также в первом издании автором впервые было сформулировано, что критерий отнесения к низкопроницаемым пластам пластов со средней проницаемостью менее  $0,05 \text{ мкм}^2$  состоит в том, что извлечение нефти из таких пластов, учитывая капиллярные силы и зарядовые взаимодействия, на уровне физико-химически возможных значений КИН, невозможно без использования наночистот для очистки закачиваемой воды. Или более точно – хорошо проницаемые пласты это те, для которых, с точки зрения КИН вопрос очистки закачиваемых вод не принципиален. А низкопроницаемые пласты – это те, для которых вопрос очистки закачиваемых вод, с точки зрения КИН, принципиален. Поэтому одним из возможных путей повышения КИН в низкопроницаемых коллекторах является применение наночистот для очистки закачиваемой воды.

Второе издание дополнено рядом материалов автора и публикаций по нанотехнологиям за 2008г., в том числе ссылками на публикации материалов общероссийских совещаний. В материалах одного из них, крупнейший специалист в области нанотехнологий академик В.Я.Шевченко отметил, что главное достижение проблемы нанотехнологий заключается в том, что она определяет вектор движения мысли и способствует развитию работ в наноразмерном направлении. Что, собственно, автор и делал с 70-х годов XX века, занимаясь физико-химическими основами нефтеизвлечения, правда, тогда еще не используя «нанотермины», а говоря об ионообменных явлениях, зарядовых взаимодействиях, капиллярном гистерезисе и т.д.

Учитывая, что образование в сфере нанотехнологий является составной частью программы работ государства по нанотехнологиям, автор надеется, что данное издание будет способствовать как нанотехнологическому образованию работников нефтегазовой сферы, так и повлияет на нефтегазовое мировоззрение нынешних студентов, магистрантов и аспирантов, и привлечет в отрасль современных специалистов по физико-химии, гидродинамике, технике, что необходимо для эффективного развития нефтегазовой отрасли.

Доктор технических наук,  
Почетный нефтяник РФ

А.Я.Хавкин



## **Введение**

Первая научно-техническая революция (НТР) началась с появления паровой машины в конце XVIII века. Вторая НТР – с создания кибернетики в середине XX века. По мнению руководителя Центра нанотехнологий МЭИ, нанотехнологии – это системообразующее начало Третьей НТР, которая началась в конце XX века и изменит облик мира уже к концу первого десятилетия XXI века [3].

Исследования последних лет продемонстрировали важную роль наноструктур в различных областях науки и техники (физика, химия, материаловедение, биология, медицина и т.д.). Поэтому в последние годы ученые всего мира уделяют огромное внимание изучению наночастиц и нанотехнологий [3, 13, 14, 20, 21, 29, 49, 51, 56, 63, 73]. Уже считается общепринятым к наноразмерным объектам (структурам) относить объекты с размером 1-100 нм (т.е. до 0,1 мкм) [14, 49, 73].

Под термином «нанотехнология» понимают создание и использование материалов, устройств и систем, структура которых регулируется в нанометровом масштабе, т.е. в диапазоне размеров атомов, молекул и надмолекулярных образований. Т.е. под термином «нанотехнология» понимают умение работать с такими объектами. В связи с этим возникло понятие нанонауки [56].

Нанонаука – это междисциплинарные фундаментальные физико-химические исследования объектов и процессов с масштабами 1-100 нм. Для сравнения масштабов можно отметить, что характерный размер человека – 1,5-2,2 м, толщина карандаша – 1 см, листа бумаги – 1 мм, человеческого волоса – 100 мкм, размер эритроцитов в крови – 10 мкм, современных интегральных микросхем – 1 мкм (1000 нм), вируса – 100 нм, белковой молекулы – 10 нм, атомов – 1 нм. Нанонаука обеспечивает создание в информационных технологиях – супер ЭВМ, в медицине – новые методы лечения, в экологии – новые материалы, в энергетике – топливные элементы [38].

Фактически нанотехнологии возникли как практическое применение многих фундаментальных достижений науки, полученных за долгое время, и только сейчас ставших основой промышленных производств.

И здесь автор считает нужным подчеркнуть – в значительной степени полученных российскими учеными, Нобелевскими лауреатами. Например, Н.Г.Басов и А.М.Прохоров – лазеры, Ж.И.Алферов – полупроводники, П.Л.Капица и Л.Д.Ландау – сверхтекучесть.

Многие фундаментальные исследования, без которых было бы невозможно развитие современных нанотехнологий, проводились на протяжении десятилетий научными школами академиков В.А.Каргина, П.А.Ребиндера, Б.В.Дерягина [75].

Известны пионерские работы В.Б.Алесковского по развитию методов «химической сборки» (послойного (layer-by-layer) синтеза). Еще в советское время под руководством И.Д.Морохова были выполнены исследования по созданию и практическому внедрению в атомную энергетику оригинальных технологий получения ультрадисперсных (нано-) порошков. Примерно к тому же времени относятся фундаментальные исследования научной школы академика И.В.Тананаева, впервые предложившего дополнить классические диаграммы «состав-структура-свойство» координатой дисперсности [75].

А размагничивание кораблей во время войны, создание новых видов вооружения, в том числе и ракет, методы оптимального программирования, пенициллин, космические аппараты, новые сорта растений, открытия месторождений полезных ископаемых, и многое другое. Говоря в целом, научное сообщество страны многократно окупило затраты на научную деятельность. Жаль только, что юридически защитить достижения наших ученых для получения в международном масштабе государством и авторами доходов от реализации научных разработок, у нас пока «руки не доходят» [180].

Считалось, что по количеству публикаций по нанонауке Россия не входит в первые два десятка стран [57]. По этим данным о публикациях в области нанотехнологий [56] следует, что в 1999-2000гг. публикаций в России по этой проблематике были в 4-6 раз меньше, чем в странах Западной Европы или США, и даже 2 раза меньше чем в Японии или Китае. В целом же доля таких публикаций составляла чуть более 1% практически во всех странах, а в Китае – более 2,5%. Количество статей, подготовленных по нанотехнологиям в РАН (АН СССР) в 1988-1996гг. близко

к числу публикаций в основных научных организациях ряда стран, а число патентов было совсем незначительным.

При этом почти во всех промышленно развитых странах были определены национальные приоритеты в области нанонауки и нанотехнологий. Рост затрат на развитие нанотехнологий в 2003г. по отношению к 1997г. в среднем по миру составил 7 раз: с 400 млн. долл. до 3 млрд. долл. Согласно прогнозам, в течение 10-15 лет нанотехнологии в западных странах будут коммерциализированы в такой степени, что валовый продукт наноматериалов составит 1 трлн. долл. [57]. Прогноз долей рынка наноиндустрии к 2015г. таков: наноэлектроника 40-45% рынка 2003г., наноматериалы 30-35%, нанобиотехнологии 9-14%, полимеры 8-12%, наноэлектрохимия 3-5%, нанооптика 2-4% [3].

Старт нанотехнологическому буму дала программа НИИ (Национальная Нанотехнологическая Инициатива) [35], подписанная в январе 2000г. президентом США Б.Клинтоном на основе изложенных в работе [56] данных. США поставили задачу стать лидером во всех нанотехнологических исследованиях. В Японии такая программа появилась в 2001г. [38].

В России обсуждение проблем нанотехнологий прошло на государственном уровне в 2004г. [67], и, по инициативе Президента РФ Путина В.В., 19 июля 2007 г. были приняты Закон РФ «О Российской корпорации нанотехнологий» и Федеральная целевая программа (ФЦП) по развитию нанотехнологий [79, 81].

В утвержденной Правительством ФЦП «Развитие инфраструктуры наноиндустрии в РФ на 2008-2010 годы» предусмотрено формирование в стране современной национальной нанотехнологической сети и Российской корпорации нанотехнологий. Объем финансирования ФЦП составит 27,7 миллиарда рублей, в том числе за счет средств федерального бюджета – 24,9 миллиарда.

Целью Российской корпорации нанотехнологий (Роснанотех) указано содействие реализации государственной политики в сфере нанотехнологий, развитие инновационной инфраструктуры в сфере нанотехнологий, реализация проектов создания перспективных нанотехнологий и наноиндустрии. Задачей Научно-технического совета Корпорации является предварительное рассмотрение проектов в сфере нанотехнологий и подготовка рекомендации правлению Корпорации о целесообразности или нецелесообразности их финансирования за счет средств Корпорации.

Денежные средства Корпорации направляются на финансирование:

1) научно-исследовательских и опытно-конструкторских разработок в сфере нанотехнологий, осуществляемых на возмездной или безвозмездной основе;

2) проектов по внедрению нанотехнологий или производству продукции в сфере наноиндустрии в форме участия в уставных капиталах юридических лиц, в паевых инвестиционных фондах, инвестирующих средства в проекты в сфере нанотехнологий, в некоммерческих организациях, создаваемых в целях развития нанотехнологий, или в форме предоставления денежных средств на условиях возмездности, возвратности и срочности;

3) проектов по подготовке специалистов в сфере нанотехнологий, в том числе путем выделения денежных средств на безвозмездной и безвозвратной основе.

Инвестирование временно свободных средств Корпорации осуществляется на принципах возвратности, прибыльности и ликвидности приобретаемых Корпорацией финансовых инструментов.

В утвержденной правительством ФЦП прописан ход работ до 2010 года. В качестве первого направления работы предполагается поддержка развития инфраструктуры в ведущих научных центрах и университетах страны. При этом более половины средств ФЦП предполагается направить на закупку современного оборудования и приборов в эти центры и университеты. Второе важнейшее направление – метрология и сертификация. Без должного оснащения метрологических центров, которые обеспечивают выработку и проверку стандартов, сегодня никак нельзя. Ведь сейчас нанопродукцией готовы называть все, что угодно. Поэтому крайне важно определиться с понятием нанотехнологии. Третье направление затрат связано с информационно-аналитическим сопровождением программы. По замыслу разработчиков оно должно обеспечить максимально широкий обмен информацией между всеми участниками процесса, чтобы работы по нанотехнологиям оказались в одном информационном поле и были доступны всем участникам – от студентов до руководителей фирм [72].

Комиссия по разработке программы фундаментальных исследований в области нанотехнологий в развитие инициатив Президента и Правительства РФ была создана в РАН в 2007г. В комиссии созданы секции: физика

наноструктур, наноматериалы, наноэлектроника, нанодиагностика, нанобиотехнология, образование [4].

Министерством образования и науки РФ введено новое направление подготовки специалистов – нанотехнологии. Научный совет по этому направлению возглавил Нобелевский лауреат академик Ж.И.Алферов [67].

Задачей секции «образование» является целостная система фундаментального образования на всех уровнях, способствующая непрерывному притоку новых научных идей, подготовке и переподготовке высококвалифицированных кадров, общественному просвещению [4].

По словам Министра образования и науки А.А.Фурсенко, Россия сможет производить к 2015г. нанопродукции на сумму не менее триллиона рублей в год (что при нынешнем курсе чуть менее 25 рублей за доллар, эквивалентно несколько более 40 миллиардов долларов) [81].

Однако в программе работ по нанотехнологиям, по имеющейся у автора информации, к сожалению, нет раздела по нанотехнологиям в нефтегазовой отрасли, и, поэтому, нет государственного внимания к развитию направления «нефтегазовые нанотехнологии».

По мнению автора, нефтегазовые нанотехнологии и наноявления в нефтегазовых пластах (по сути этих терминов) заняли в России ведущее место в публикациях и патентах по нефтегазовым проблемам с 70-х годов XX века [18, 22, 46, 47, 66, 70, 78, 102-112]. Внедрение даже уже созданных таких технологий может обеспечить увеличение нефтеизвлечения до 45-50% (в 1,5-1,7 раза больше, чем ныне достигаемые 30-35%).

Отметим, что нанотехнологии в отличие от обычных технологий отличаются повышенной «наукоемкостью» и затратностью, и в них резко снижена вероятность решения задач методом «проб и ошибок», который традиционно используется в прикладных разработках [75].

Настоящее учебное пособие имеет целью показать определяющую значимость нанотехнологий в добыче нефти и газа. Однако автор не ставил перед собой задачу подробно проанализировать все имеющиеся нефтегазовые нанотехнологии – в пособии обсуждаются только общие принципы и кратко описываются конкретные иллюстрирующие примеры.

## 1. Проблемы рационального нефтеизвлечения

Огромный рост добычи нефти в России во второй половине XX века был обеспечен открытиями уникальных месторождений с приемлемыми геологическими условиями. Нынешняя деятельность нефтяных компаний на территории России осложнена огромными технологическими проблемами, поскольку 65% оставшихся к XXI веку российских запасов нефти и газа относится к категории трудноизвлекаемых запасов нефти (ТИЗН) [44, 169].

При этом традиционные запасы (активные) и ТИЗН характеризуются одним или несколькими осложняющими разработку факторами. Так, в категории активных российских запасов 20% общих запасов нефти находится в залежах с неоднородным коллектором, 10% в малых по запасам залежах, 5% – в залежах с подошвенной водой.

В категории ТИЗН 28% общих запасов нефти находится в низкопроницаемых коллекторах (НПК), 22% – остаточные запасы нефти в заводненных зонах (ОЗН), 8% – запасы в нефтегазоконденсатных месторождениях (НГКМ), 5% – запасы с высоковязкой нефтью, 2% – запасы в битумах. При этом 20% общих запасов находится в карбонатных коллекторах, разработка которых сама по себе более сложная, чем запасов в терригенных коллекторах. Десятки процентов составляют запасы в месторождениях со сложным геологическим строением, наличием в нефти осложняющих разработку компонентов (парафин, сероводород). Месторождения с различными видами ТИЗН расположены по всей территории РФ [8, 41, 44, 54, 55, 70, 124, 129, 169].

По более поздним данным, 43% общих запасов нефти находится в низкопроницаемых коллекторах, и 34% – остаточные запасы нефти в заводненных зонах [8].

Кроме того, средний дебит скважин по нефти уменьшился с 25 т/сут в 1980г. до 9 т/сут в 1994г., а дебит по нефти новых скважин уменьшился с 40 т/сут в 1980г. до 11 т/сут в 1994г., и до 8 т/сут в 1996г. При этом если средний коэффициент извлечения нефти (КИН) для активных запасов составляет 38-45%, то для НПК – 10-35%, а для высоковязких нефтей – 5-25% [8].

Поэтому повышение как общего объема добычи нефти и газа, так и рациональности разработки месторождений, связано, в первую очередь, с созданием эффективных технологий разработки залежей с трудноизвлекаемыми запасами нефти (ТИЗН).

Такие запасы требуют значительно более сложных и дорогостоящих технологий их добычи, что ведет к более низкой доходности по сравнению с добычей нефти в регионах нефтедобычи западными компаниями, выбирающими наиболее рентабельные участки. Применение же традиционных технологий на территории России ведет либо к низкому коэффициенту извлечения нефти (КИН), другим словом – нефтеотдачи, при приемлемой рентабельности добычи нефти, либо к низкой рентабельности при приемлемом КИН.

Развитые страны мира тратят огромные средства на развитие нефтяной науки и создание мощных программных комплексов (ПК) для проектирования разработки нефтегазовых залежей, что позволяет обосновывать высокорентабельные технологии даже для трудноизвлекаемых запасов нефти. Достаточно сослаться на огромные достижения нефтяников Канады и США, освоивших добычу нефти из слабосцементированных песков [8, 91, 169]: за счет внедрения суперсовременных тепловых методов добычи высоковязких нефтей Канада в 2003г. увеличила свои доказанные извлекаемые запасы нефти в десятки раз и вышла на второе место в мире по этому показателю, опередив Иран, Ирак, Кувейт, Венесуэлу, ОАЭ и Россию. И это при том, что Россия до 2003г. кратно опережала Канаду по этому показателю.

Мы не можем сделать такой же рывок в доказанных извлекаемых запасах, воспользовавшись мировым опытом в области современных технологий для высоковязких нефтей, поскольку у России другая структура запасов нефти – нам нужно развивать технологии для уже обводненных месторождений и месторождений с низкопроницаемыми коллекторами (проницаемость меньше  $0,05 \text{ мкм}^2$ ). Остаточные запасы нефти в России по каждой из этих категорий превышают десятки миллиардов тонн [8, 124, 129].

Для увеличения темпов добычи нефти в России в 40-х годах XX века группой ученых во главе с академиком А.П.Крыловым был обосно-

ван метод заводнения, оказавшийся весьма эффективным для месторождений с хорошими условиями залегания нефти [8]. Сегодня заводнение применяется почти на 90% запасов нефти России.

Ухудшение структуры запасов к 70-м годам XX века привело к падению даже проектного КИН (рис. 1.1 [44, 169]), поскольку фактически проектировалось только заводнение.



Рис. 1.1. Динамика проектного коэффициента извлечения нефти (КИН) в России и США.

В 1976г. Правительством РФ было принято Постановление «О мерах по наиболее полному извлечению нефти из недр» и появилась государственная программа по созданию научных и практических основ повышения КИН. Как видно из рис. 1.1, реализация этой государственной программы в 1975-1980гг. привела на некоторое время к преодолению отрицательной российской тенденции падения проектного КИН.

С конца 80-х годов потребности в обосновании высокоэффективных систем разработки практически исчезли – экономические показатели при выборочной добыче нефти оказались весьма привлекательными. Но технологические проблемы остались.



Проблема обводненных месторождений – высокая доля воды в добываемых скважинах, что является причиной их остановки. В последние годы в целом по России простаивает десятки тысяч обводненных скважин, что приближается к 20% всех добываемых скважин. На многих крупнейших нефтяных месторождениях России доля воды в продукции составляет 90%, а в целом по России превышает 83,5%. Это означает, что в продукции добываемых скважин в 5 раз больше воды, чем нефти. Получается, что при уровне добычи нефти в России более 400 млн. т, из добываемых скважин вместе с нефтью поднимается более 2 млрд. т воды. Снижение доли воды в продукции только на 10% приведет к уменьшению отбора воды на 900 млн т, или почти в два раза [181].

Закачка такого количества воды для вытеснения нефти, затем подъем воды, отделение воды от нефти стоит весьма дорого и требует значительных энергозатрат, что означает высокую экономическую выгоду от снижения обводненности продукции скважин. Экономия средств и энергии приведет к снижению себестоимости добычи нефти, что, в свою очередь, приведет к уменьшению экономически оправданного дебита скважин по нефти и, в конечном счете, к увеличению КИН.

Проблема низкопроницаемых коллекторов в том, что и закачать воду в поры коллекторов с проницаемостью меньше  $0,05 \text{ мкм}^2$ , и извлечь из них нефть чрезвычайно трудно. Поэтому нам нужно создавать новые рентабельные технологии для эксплуатации залежей с низкопроницаемыми коллекторами, на которых КИН резко падает из-за происходящих в пластах явлений ионнообмена, приводящих к нарушению структурного равновесия глин [102-114, 118, 124, 129].

Последующее с 90-х годов XX века пренебрежение государственной поддержкой нефтяной науки и погоня недропользователей за «сегодняшними» доходами вернуло отрицательную тенденцию падения проектной нефтеотдачи, что привело к нерациональной разработке месторождений (низкому даже проектному КИН).

При этом ряд специалистов считает, что КИН упал не до 30%, а только до 37%. Как будто эти отличия противоречат отмеченной тенденции и необходимости увеличивать КИН.

А в США государственная поддержка применения современных методов разработки привела к росту проектной нефтеотдачи (рис. 1.1), а, следовательно, к росту налоговых поступлений в бюджет США. В дальнейшей перспективе, согласно материалам Лондонского форума по нефтеотдаче, применение уже освоенных современных технологий позволит увеличить величину среднего проектного КИН до 50% к 2020 г., что означает увеличение мировых доказанных извлекаемых запасов нефти на 40% [90, 169].

Поэтому создание и использование отечественных технологий, способных существенно улучшить показатели разработки нефтегазовых залежей, соответствует требованиям российского законодательства о рациональной разработке месторождений и является базой для долгосрочного увеличения поступлений в российский бюджет от налогов с добычи и продажи нефти.

Возможные группы технологии разработки активных и трудноизвлекаемых запасов, кроме модификаций заводнения, приведены в табл. 1.1 и 1.2.

Таблица 1.1

**Применяемые технологии разработки нефтяных месторождений с активными запасами нефти**

Типы объектов	Доля запасов, %	Применяемые группы технологии кроме заводнения
с неоднородным коллектором	20	Полимерно-гелевые, пенные, многозабойные и горизонтальные скважины, компьютерного моделирования процесса разработки, изменения направления фильтрационных потоков, регулирующие условия смачивания.
малые по запасам	10	Наклонно-направленные скважины, водоизолирующие, регулирующие условия смачивания.
с подошвенной водой	5	Многозабойные и горизонтальные скважины, компьютерного моделирования процесса разработки, пенные.

856383

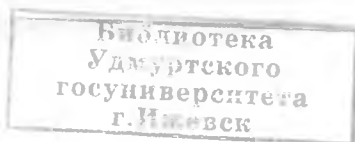


Таблица 1.2

**Применяемые технологии разработки нефтяных  
месторождений с трудноизвлекаемыми запасами нефти**

<b>Типы объектов</b>	<b>Доля запасов, %</b>	<b>Применяемые группы технологии кроме заводнения</b>
с низкопроницаемыми или глинодержащими коллекторами	28	С регулируемой минерализацией закачиваемой воды, глиностабилизирующие, пенные, тепловые, георыхления, гидроразрыва, компьютерного моделирования процесса разработки, закачки низкоконцентрированных полимерных растворов, биополимерные, регулирующие условия смачивания.
остаточные запасы нефти в заводненных зонах	22	Полимерно-гелевые, пенные, многозабойные и горизонтальные скважины, компьютерного моделирования процесса разработки, волновые, регулирующие условия смачивания.
в нефтегазо-конденсатных месторождениях	8	Барьерное заводнение, пенные, многозабойные и горизонтальные скважины, компьютерного моделирования и моделирования процесса разработки
с высоковязкими нефтями	5	Термогазохимические, термополимерные, термощахтные, регулирующие условия смачивания.
с битумами	2	Термоволновые, термогазохимические

Некоторые технологии из групп, указанных в табл. 1.1. и 1.2, уже применяются, часть подготовлена к реализации. Ожидаемый результат от масштабного применения современных модификаций этих технологий – увеличение КИН для активных запасов на 10-15% до 50-70%, для ТИЗН – увеличение КИН на 20-25% до 40-45%. При этом в среднем удастся выйти на проектный КИН=50%.

## 2. Формирование нанонауки

Нанонаука выделилась в качестве отдельной дисциплины лишь в последние 5-10 лет. Именно в наноразмерном интервале на молекулярном уровне природа «программирует» основные характеристики веществ, явлений и процессов. Все природные материалы и системы построены из нанобъектов. Поэтому многие из давно используемых человечеством материалов и процессов

фактически связаны с нанотехнологиями. В частности, фотография, добавки глины в каучук для получения высококачественной резины и др. [56].

Согласно рекомендации 7-ой Международной конференции по нанотехнологиям (Висбаден, 2004 г) выделяют следующие типы наноматериалов [75]: нанопористые структуры; наночастицы; нанотрубки и нановолокна; нанодисперсии (коллоиды); наноструктурированные поверхности и пленки; нанокристаллы и нанокластеры.

Последние представляют собой частицы упорядоченного строения размером от 1 до 5 нм, содержащие до 1000 атомов. Собственно наночастицы диаметром от 5 до 100 нм состоят из 103-106 атомов. Нитевидные и пластинчатые частицы могут содержать гораздо больше атомов и иметь один или даже два линейных размера, превышающих пороговое значение, но их свойства остаются характерными для вещества в нанокристаллическом состоянии. Соотношение линейных размеров наночастиц позволяет рассматривать их как одно-, двух- или трехмерные (соответственно 1D-, 2D- и 3D-наночастицы). Если наночастица имеет сложную форму и строение, то в качестве характеристического рассматривают не линейный размер частицы в целом, а размер ее структурного элемента. Такие частицы, как правило, называют наноструктурами, причем их линейные размеры могут значительно превышать 100 нм. В зависимости от того, какую преимущественную анизотропию имеют структурные элементы наноструктур, последние также подразделяют на одно-, двух- и трехмерные [75].

Кроме непосредственно малоразмерных частиц, наночастицами являются поверхностные наноструктуры (ямки, выступы, канавки, стенки), объемные наноструктуры (поры и капилляры), пленки веществ наноразмерной толщины [35].

Основоположником нанотехнологий считается один из крупнейших физиков XX века Нобелевский лауреат Р.Фейнман, который в 1959г. указал на возможность оперирования наночастицами. В 1966г. была обоснована идея использования туннельного эффекта для определения рельефа поверхности на микроуровне [13].

С 1980г. в технологии производства транзисторов стали использовать искусственно создаваемые пленки толщиной около 10 нм, что позволило существенно улучшить качество транзисторов [38].

В 1981г. появляется сканирующий туннельный микроскоп, позволяющий осуществить воздействие на наночастицы (Нобелевская премия 1986г.). В 1982-1990гг. развитие микроскопной техники достигло возможности управлять отдельными атомами.

Появившаяся в 1980-х годах аппаратура позволила открыть новые явления, связанные с тем, что хотя бы один из размеров исследуемого объекта был менее 100 нм.

Термин «нанотехнология» и общепринятое теперь системное истолкование этого термина впервые ввел сотрудник Массачусетского технологического института Э.Дрекслер (1986г.) в работе «Машины созидания. Грядущая эра нанотехнологии» [89].

В 1991г. были созданы углеродные нанотрубки – крошечные цилиндры диаметром 0,5-1,0 нм и длиной 1 мкм (1000 нм), являющиеся третьей кристаллической формой углерода кроме алмаза и графита [38].

В 1994г. началось применение нанотехнологических методов в промышленности и в 1998г. датские ученые продемонстрировали функционирование атомного бинарного триггера, позволяющего запоминать два состояния.

В 1997-1998гг. углеродные нанотрубки нашли применение в весах для взвешивания вирусов [13].

В 1998г. изготовлен элемент памяти ЭВМ с объемом 128 МВ, работающий при комнатной температуре [38].

В 1999г. микроэлектроника преодолела рубеж 100 нм для размеров элементов в горизонтальной плоскости. В 2000г. разработаны основы нанотомографии – создания трехмерной картины вещества с разрешением 100 нм [35].

В 2002г. созданы основы бионаномеханизма путем соединения углеродной нанотрубки с молекулой ДНК [35]. Фактически наномир снял все различия между биологическим и неорганическим миром – т.е. между мертвой и живой природой [83].

В 2005г. расшифрован механизм копирования клетками генетической информации. В 2007г. разработаны технологии печати с разрешением 10-60 нм [35].

Вместе с тем, основы нанотехнологий были заложены еще во второй половине XIX века в связи с развитием коллоидной химии. Так, золото обычно имеет желтый цвет. Но в 1857г. М.Фарадей впервые получил коллоидный

раствор золота красного цвета. И только в 1903г. был создан оптический ультрамикроскоп, имеющий разрешение до 5 нм (Нобелевская премия в 1925г.). С его помощью удалось установить, что коллоидные растворы золота в отраженном свете имеют желтый цвет при размерах частиц золота до 20 нм, красный цвет – при размерах 20-40 нм, синего – до 100 нм [35].

Уровень теоретических представлений об основных явлениях в наномасштабе и методик их исследования постоянно развивается. Для обеспечения быстрого и непрерывного прогресса в этой области в ближайшем будущем вырабатывается системный подход к нанотехнологиям, основанный на междисциплинарных исследованиях.

Так одним из направлений нанохимии является использование наноразмерных явлений для получения большеобъемных материалов [65]. Также к нанотехнологиям относятся технологии регулирования наноразмерных комплексов и кластеров на основе изученных механизмов их движения, в том числе проблема смачиваемости [69].

Нанотехнологический подход означает целенаправленное регулирование на молекулярном уровне свойств объектов, определяющем их фундаментальные параметры [56].

В настоящее время не существует четкой границы, с помощью которой можно было бы отделить истинно нанотехнологию от близких дисциплин атомной и молекулярной науки. Королевское общество инженеров Великобритании дало следующие определения [13]: «Нанонаука изучает явления и превращения, происходящие с материалами на атомном, молекулярном и макромолекулярном уровнях, когда их свойства значительно отличаются от макроскопических свойств», *«Нанотехнологии – это проектирование, описание, производство и использование структур, средств и систем с помощью управления формой и размерами объектов на наноуровне (в наномасштабе)»*.

Эти определения не указывают ни на какие-нибудь специфические методы или средства (например, такие как нанороботы). В публикациях [13, 56] выделяют две четко отличающиеся друг от друга области нанотехнологий. В большинстве случаев термин «нанотехнология» используют для обозначения «молекулярных нанотехнологий» (МНТ), основанных на силовых механомолекулярных подходах. Механомолекулярный подход заключается в использовании управляемых внешних силовых воздействий с помощью специальных прибо-

ров и систем – сканирующих микроскопов (сканирующий туннельный микроскоп, атомный силовой микроскоп), или наноботов Э.Дрекслера (программируемых механизмов или машин, имеющих наноразмеры).

Другая область нанотехнологии – это супрамолекулярная химия, основанная на фундаментальном принципе самоорганизации, то есть самопостроении систем без грубых силовых воздействий. При осуществлении самоорганизации конечная наноструктура вещества как бы запрограммирована формой и свойствами образующих структуру молекул. Таким образом, системы с необходимой наноструктурой можно сформировать за счет тонких воздействий на макроскопические параметры системы, например, изменив состав системы. При этом фазовые изменения нанокolloидов могут обусловить значительные изменения макроскопических свойств системы [27].

В Национальной нанотехнологической инициативе США указано, что *«нанотехнологии – это научно-исследовательские и технологические разработки на атомарном, молекулярном или макромолекулярном уровнях с субнанометровой шкалой по одной или более координатам для обеспечения фундаментального понимания явлений и свойств материалов при таких размерах и для изготовления и использования структур, приборов и систем, которые имеют новые свойства и функции, вследствие их малых размеров»* [35].

Выделенные курсивом слова полностью можно отнести к нефтегазовым нанотехнологиям.

При этом термин «нанотехнологии» потерял свое первоначальное значение – главное достижение проблемы нанотехнологий заключается в том, что она определяет вектор движения мысли и способствует развитию работ в наноразмерном направлении [83].

Области применения нанотехнологий сейчас стали необычайно широки [13, 19, 21, 38, 56, 57, 65, 67, 69]. Однако ни в одной из указанных работ до 2006г., кроме работ автора [102-104], не говорится о нефтегазовых нанотехнологиях. В 2007г. появились работы автора [105-112] и работа физиков РГУ нефти и газа им. И.М.Губкина [27], в которой акцентировано внимание на наноявлениях, связанных с асфальтенами в нефти.

Рассмотрим, почему же так важно нанотехнологическое видение.

### 3. Объекты наноауки и нанотехнологий

Под наносистемами обычно понимают множество тел, окруженных газовой или жидкой средой, размер которых остается в пределах 0,1-100 нм. Это промежуточные формы между атомами и макроскопическими телами. Особенность нанотел состоит в том, что их размер 1-100 нм соизмерим с радиусом действия сил межфазного взаимодействия, то есть с расстоянием, на котором сказываются взаимодействия между телами на атомарном уровне в обычных материалах. Именно поэтому к объектам исследований наноауки относятся ультрадисперсные системы (УДС), в том числе глины, аэрозоли, мицеллярные коллоидные растворы, полимерные золи и гели, пленки жидкости на поверхности [49].

Характерные радиусы ионов приведены в табл. 3.1 [39]. Из табл. 3.1 видно, что масштаб проявления ионнообменных процессов также менее нанометра.

Таблица 3.1

Характерные радиусы ионов

Ион	Радиус, нм	Ион	Радиус, нм	Ион	Радиус, нм
Al	0,057	H	0,154	O	0,022
Ca	0,106	K	0,133	S	0,174
Cl	0,026	Mg	0,078	H <sub>2</sub> O	0,135
Fe	0,067	Na	0,098	OH	0,153

В объемной фазе свойства веществ и материалов, образованных структурными элементами с размерами в нанометровом интервале, не определяются однозначно. Изменения характеристик обусловлены не только уменьшением размеров структурных элементов, но и проявлением квантовомеханических эффектов, волновой природой процессов переноса и доминирующей ролью поверхности раздела. Наночастицы одновременно слишком малы (для непосредственного наблюдения и изучения) и слишком велики (для квантовомеханических расчетов). В то же время, первоочередной задачей является создание и оптимизация нанотехнологий. Поэтому при моделировании нанотехнологий, наночастицы следует рассматривать в качестве составляющих элементов большей размерности – макро- и мезоразмера [56].

Вот пример влияния квантовых свойств веществ на их макроскопическое поведение – наночастицы (металлические, углеродные, оксидные и т.д.) обла-



дают особыми электрическими, химическими, магнитными и структурными характеристиками. Поэтому использование наночастиц позволило создать магнитогидродинамические системы для чернил в струйных принтерах – наночастицы ведут себя как полностью независимые постоянные магниты, поэтому полная намагниченность такой ферромагнитной жидкости равна нулю до тех пор, пока к ней не прикладывается магнитное поле [56].

При переходе к наночастицам происходит качественное изменение многих физико-химических свойств вещества: температуры плавления и затвердевания; растворимости; характера кинетики химических процессов, протекающих на поверхности частиц. Это связано с тем, что для частиц, размеры которых хотя бы по одному направлению соизмеримы (или меньше) с радиусом корреляции какого-либо физического или химического свойства (длина свободного пробега электронов, размера зародыша новой фазы, размера магнитного домена и т.д.), начинают проявляться размерные эффекты. Наличие подобных специфических свойств служит основанием для рассмотрения ультрадисперсного состояния (УДС) как пятого состояния вещества [49, 69].

В областях с субмикронными характерными размерами развиваются напряжения, близкие к теоретическому пределу прочности, даже для тугоплавких металлов. Наблюдается большая разница свойств материалов при переходе от макро- к наномасштабу. Так, в кремнии наблюдается до пяти фаз аморфизации исходной монокристаллической структуры. Скорость деформации кремния и его активационного объема может изменяться в десятки раз в зависимости от времени приложения импульса давления [20].

Одним из наиболее важных проявлений свойств УДС является адсорбционное понижение прочности металлов. Не менее важен эффект зависимости поверхностного натяжения от радиуса кривизны межфазной поверхности, что определяет капиллярные силы и поверхностные явления. Этот эффект особенно заметен для наноразмерных капель [49, 69].

Фактически нанотехнологии в технике меняют направление создания продукта. Традиционно необходимый продукт изготавливают из более крупной заготовки, удаляя лишние части. Такой подход неэффективен по расходам первичной массы и затратам энергии, поскольку их доля составляет не более 1,5%. Наноподход в создании технических устройств означает сборку необходимого продукта из атомов и молекул в требуемом для конечного продукта

сочетании. Так, в современной микросхеме число элементов сопоставимо с количеством жителей Земли (6 млрд.), только размещены эти элементы на площади  $1 \text{ см}^2$  [19].

Большая роль нанотехнологий в охране окружающей среды, поскольку загрязняющие вещества имеют размер менее 300 нм в воде, и менее 20 нм в воздухе. Наночастицы (оксиды железа, глина и другие коллоиды) в окружающей среде выступают в качестве как загрязняющих агентов, так и основных переносчиков питательных веществ. Поэтому изучение механизмов переноса с их участием должно помочь исследователям в управлении этими характеристиками [56].

Однако в публикациях по нанотехнологиям и направлениям их развития не уделено внимание нефтегазовой сфере [3, 13, 19, 38, 64]. Не уделено внимание нефтегазовой сфере и при обсуждении проблем нанотехнологий в РАН и в Госдуме РФ [3, 4, 14, 49, 57, 63, 67, 73]. Видимо поэтому характерный размер отдельных элементов структуры топливно-сырьевого комплекса указан как 1 км, и, как следствие, почему-то, указано, что для работников топливно-сырьевого комплекса не требуется высокой квалификации персонала [19].

Именно о фактическом развитии в России нанотехнологий нефтеизвлечения в 70-80-х годах XX века, в которых реализовывалось регулирование нефтедобычи путем управления наноэффектами в нефтяном пласте, были в 2006г. первые работы автора по нанотехнологиям нефтеизвлечения [102-104]. В них была дана классификация нанотехнологий нефтегазодобычи и показано, что развитие таких технологий означает существенное повышение эффективности разработки месторождений нефти и газа.

После этого появилась работа по нанотехнологиям [27], однако в ней нефтегазовые нанотехнологии трактовались как технологии нефтегазового производства и любые технологии воздействия на нефтегазовые пласты, в связи с тем, что нефть по своей природе является наножидкостью, в которой определяющую роль играют асфальтены [27]. Роль асфальтенов в управлении свойствами нефтей, нефтепереработке, транспорте нефти и нефтепродуктов по трубам (т.е. в процессах очень важных для разработки и эксплуатации месторождений), давно известна [16, 71, 140], огромна и бесспорна. Учет роли асфальтенов в каждом из этих направлений принесет огромные плоды, как в чисто научных результатах, так и в экономике. Это

необходимо для повышения эффективности разработки месторождений нефти и газа. Но, по мнению автора, это слишком расширенное понимание термина «нефтегазовые нанотехнологии», что следует из изложенной ниже классификации нанотехнологий в добыче нефти и газа, непосредственно реализующихся при разработке и эксплуатации месторождений (раздел 7).

Кроме того, нанотехнологии для добычи нефти и газа и нанотехнологии в добыче нефти и газа – это большие, но разные группы технологий.

Как бы то ни было, началось активное современное использование термина «нанотехнологии» в нефтегазовых процессах регулирования наноразмерных явлений. Подтверждением чему может служить следующий факт: в 2007г. в материалах XVII Международной научной конференции (Школы) по морской геологии была секция «Нанотехнологии и потоки вещества и энергии», хотя формально ни одного доклада со словом «нанотехнология» в списке работ этой секции не было [17].

#### 4. Наноявления в геологии и геофизике

Наноразмерные компоненты выступают в качестве основных в фундаментальных процессах геологии, где очень важна проблема различия свойств двумерного состояния вещества (поверхности раздела) и объемного состояния. Установлено, что многие фундаментальные свойства вещества (температура плавления, остаточный магнетизм, смачивающие свойства) в значительной степени определяются размерами кристаллов именно в нанометровом диапазоне [56].

Это оказалось значимым в механизмах минералообразования и выветривания горных пород [14, 56]. Они приводят, например, к преобразованию одних глинистых минералов в другие [40, 63]. На основе изучения наноразмерных комплексов возникло новое направление в науках о Земле – наноминералогия, начавшее формироваться в 1980-1990гг. [63].

Как известно, минеральный состав пород-коллекторов нефти и газа весьма разнообразен. В терригенных нефтяных и газовых коллекторах значительную долю (20-50%) могут составлять глинистые минералы. Они представляют собой гидратированные алюмосиликаты, обычно с частичным замещением алюминия железом и магнием. Глинистые частицы тонкозернисты: их харак-

терный размер изменяется в диапазоне от нескольких миллимикрон (нанометров) до нескольких микрон [22, 118].

Для нефтегазовых коллекторов характерно установившееся равновесие между насыщающей их водной средой и глинистыми минералами, цементирующими коллектор. При изменении ионного равновесия в системе «водоглинистый минерал» реализуется основная особенность глинистых минералов — их способность к ионному обмену. Динамика этого процесса определяется минералогическим составом глин, их специфическими свойствами, а также химическим составом закачиваемой воды, и различается для трех зон осадочного чехла: верхней (зона диагенеза-протокатагенеза); средней (раннего катагенеза); нижней (позднего катагенеза).

Эти зоны отличаются специфическими свойствами и составом глинистых минералов, а отдельные месторождения могут быть приурочены к одной, двум или всем трем зонам. В пределах различных нефтеносных провинций, а также в их разных районах, упомянутые зоны осадочного чехла также существенно различаются, поэтому ниже охарактеризованы только основные тенденции.

В пределах двух верхних зон при заводнении происходит дезагрегация контактного и пленочного типов цементов и даже отрыв частиц, что приводит к коагуляции наиболее мелких пор и тонких поровых каналов. Образование пленок связанной воды, характеризующейся слабой подвижностью, на поверхности частиц разбухающих минералов может обусловить дополнительное уменьшение «живого» сечения тонких межпоровых каналов. Поступление в пласты верхней и средней зон воды иного солевого состава, чем пластовые воды, прежде всего, приводит к катионному обмену в межсолевых промежутках ряда минералов в соответствии с активностью обменных катионов и законами действующих масс. Например, при наличии Са-монтмориллонита в составе ассоциаций глинистых минералов, частичный его переход (в результате катионного обмена) в Na-монтмориллонит может значительно уменьшить проницаемость пород. Может происходить и увеличение количества неразбухающих пакетов в структуре деградированных гидрослюд, и другие процессы [40, 63, 124].

В нижней зоне, несмотря на существенное уменьшение содержания разбухающих пакетов, также могут протекать процессы разбухания и трансформа-

ции глинистых минералов, приводящие к снижению фильтрационных свойств коллекторов [124].

Время протекания ионного обмена зависит от структуры глинистых минералов: ионный обмен в каолините протекает почти мгновенно, а в монтмориллоните или гидрослюдах – за несколько часов. Ионный обмен приводит к поглощению глинами воды из порового пространства (адсорбция воды) и преобразованию одних минералов в другие, а, следовательно, и к изменению структуры пористой среды [14, 40, 58, 118]. При этом возможно как сохранение увеличенного объема глинистого цемента на скелете породы, так и отрыв его части – диспергация глин. В обоих случаях возможно уменьшение проницаемости коллектора в десятки раз и увеличение объема глинистого цемента в несколько раз.

Полиминеральность глинистого вещества также влияет на ухудшение коллекторских свойств, что связано в этом случае с более плотной укладкой как микроблоков отдельных глинистых минералов в агрегатах, так и различных по размеру агрегатов в осадке. В зависимости от количества глинистого цемента наибольшая проницаемость наблюдается у песчано-алевритовых пород с пленочным и контактным типом цемента, тогда как базальный и поровый типы цемента делают породу практически непроницаемой.

Впервые учет влияния ионнообмена в глинах на гидродинамику процессов вытеснения нефти был проведен в работах автора [116, 118]. И в дальнейшем автор указывал на необходимость учета распределения глинистых минералов по телу пласта [124, 129, 170].

Большую роль наноминералогии в процессах повышения нефтеотдачи показывают также исследования межслоевого пространства различных глинистых минералов нефтяного пласта. Так, в [33] показано, что гидрослюдистые комплексы в структуре коллектора обычно формируют нанотрубчатые пленки, изменяющие смачивающие свойства коллектора. Сульфидные же наноминералы, в частности, пирит, при его образовании за счет восстановительных реакций после закачки в пласт сернокислотных композиций, приводят к закупорке пор из-за его расположения в сужениях пор. Вследствие этого в [33] предложено проводить литолого-минеральное картирование залежей нефти.

Большие запасы нефти сосредоточены в карбонатных коллекторах. Особенный интерес в последнее время представляют нефтегазоконденсатные ме-

сторождения (НГКМ), сформированные в рифогенных (биогермных) полифациальных комплексах. В разработку вводится все большее количество сформированных в рифах месторождений, мировые запасы нефти и конденсата в которых составляют около 40% и газа около 25%.

В результате изучения образцов пород анализатором элементного состава выявлено [26] значительное превышение содержания углерода в кристаллах пород, которые имеют кристаллографическую форму кальцита. Эти кристаллы содержат в основном Са, С и О, и их можно было бы принять за чистый карбонат кальция –  $\text{CaCO}_3$ , – в котором содержание углерода равно 12%. Однако, в изучаемых образцах содержание углерода составляет 27-32%, содержание кислорода превышает теоретические 48% и составляет до 63%, а содержание Са вместо 40% составляет в некоторых образцах менее 9%.

Оказалось, что карбонатное породобразующее вещество находится в отдельных зонах залежи в различных фазовых состояниях – от коллоидного до кристаллического, но во всех случаях оно имеет разного порядка глобулярную или фибриллярную надмолекулярную упорядоченную структуру [25, 26]. Его полимерная природа, а также возможное состояние в залежи в набухшем коллоидном состоянии были подтверждены способностью набухать в углеводородах (дизельном топливе, гептане и др.) с увеличением объема зерен до 5-10 раз. Подобные глобулярные микроструктуры характерны для органических полимеров и битумов. Полученные в [25, 26] данные свидетельствуют о необычном полимерном строении карбонатного породобразующего вещества, аналогично строению органических полимеров и битумов, кроме того, содержащем больше углерода и кислорода, чем в карбонате Са. Из чего следует, что это полимерное вещество содержит в своем составе не только карбонат Са, но и некоторую органическую составляющую.

В [26, 87] было показано, что матрица карбонатного породобразующего полимерного вещества имеет сложное упорядоченное минерально-органическое строение и состоит не из чистого карбоната кальция (минеральной составляющей), а включает в себя и органическую составляющую, которые связаны химически. В различных зонах залежей, в том числе в газовых частях, породобразующая матрица, как установлено в результате геохимических исследований, содержит сингенетичные высокомолекулярные соединения (ВМС): асфальтены, смолы, парафины, масла (в концентрациях от сотых

долей процента до 2,4 %-масс.), а также содержащиеся в ВМС металлы, в том числе цветные и благородные, концентрации которых иногда достигают средних промышленных значений.

Веществом, составляющим литифицированный рифогенный (биогермный) полифазный комплекс, является неоднородный по своему составу и строению карбонатный породообразующий минерально-органический полимер, который в свете сегодняшних представлений можно назвать природным гибридным минерально-органическим нанобиокомпозитом, сформированным живым веществом рифового биоценоза в результате природного многостадийного низкотемпературного синтеза [26].

Упорядоченная минерально-органическая матрица породообразующего рифогенного полимера и ее исходный генерационный потенциал в виде органической составляющей в концентрированном виде изначально формируются в фациях рифовой постройки за счет различных природных механизмов самоорганизации: а) биоминерализации в процессе роста тела (ядра) коралла, а также других живущих в рифовой постройке карбонатфиксирующих организмов на органической матрице (матричный синтез) и б) самоорганизации в липидные бислои (геобиохимические мембраны) дифильных липидных компонентов (в основном кальциевых и магниевых солей известных карбоновых кислот, характерных для живого вещества) в составе гумусово-сапропелевого илового концентрата [87].

Реализация нефтегенерационного потенциала минерально-органического полимера будет проходить через вполне правдоподобное образование в качестве промежуточных последовательного ряда соединений: асфальтены → смолы → масла → углеводороды нефтяного ряда [26].

Что касается наноявлений в геофизике, то постоянное эндогенное энергетическое воздействие приводит к формированию пространственно-временных геологических структур (ПВГС), в которых происходит образование суммарного энергетического автоволнового поля [25]. При этом возможна аккумуляция проходящей через ПВГС энергии, что приводит к формированию энергоактивных зон литосферы, трансформация энергии и диссипация с частичным накоплением энергии.

Знание энергетики и динамики пространственно-временных геологических структур (зон) важно для решения задач нефтяной геологии и геофизики. Они

являются либо зонами генерации нефти и газа, либо транзитными зонами (коровые волноводы), в которых происходит процесс накопления углеводородов.

Механизмы аккумуляции энергии в геологической среде следующие: 1) особенности химического потенциала, представленные в молекулярных спектрах ТГц-диапазона частот; 2) заземленные неравновесные состояния, которые при снятии сдерживающих факторов могут проявиться в динамике геосреды; 3) элементы структуры среды – резонаторы. Для решения практических задач прогнозирования скоплений углеводородов требуются геофизические методы диагностики текущего состояния энергоактивных зон [25].

Влияние электроактивных источников тектоносферы в той или иной мере сказывается на характере региональной миграции углеводородов в пределах каждой нефтегазоносной впадины и бассейна в целом, что является следствием различия в диэлектрической проводимости углеводородного коллоидного раствора и воды. Поэтому газовые и газонефтяные залежи в нефтегазоносной впадине (области) будут располагаться ближе к глубинному электроактивному источнику, чем нефтяные или преимущественно нефтяные [42].

#### **Пример 4.1. Начальная нефтенасыщенность в газовых шапках.**

Весьма важным для выявления генезиса нефтегазовых и нефтегазоконденсатных залежей является вопрос о наличии и количествах нефтяной фазы в газовых зонах (шапках) таких месторождений [130].

Нефтенасыщенность в газовой (газоконденсатной) зоне может быть связана с историей формирования (заполнения, генезиса) нефтегазоконденсатной залежи, и тогда нефтенасыщенность носит естественный характер и является первичной. Иной, качественно отличной причиной присутствия жидкой нефти в газовой зоне, может оказаться предшествующий период (опережающий этап) разработки объекта на режиме истощения. В этом случае нефтенасыщенность носит вторичный характер.

При наличии в газовой зоне фазовоподвижной нефти появляется принципиальная возможность подключения ее в процесс добычи и тем самым повышения коэффициента использования (извлечения) запасов нефти в оторочке.

Появление начальной нефтенасыщенности в газовой зоне, принято связывать с двумя процессами. Первый – оттеснение нефти высвободившимся в результате ее дегазации свободным газом. Второй – выпадение жидкой фазы из состава предельно насыщенной ретроградной газовой смеси, мигрировав-



шей в ловушку из места генерации, или оттеснение нефти газом, пришедшим в результате региональной латеральной миграции. Первый процесс характеризует нефтематеринский генезис нефтенасыщения в газовых зонах, второй – миграционный.

Величина нефтенасыщенности по разрезу газовой шапки  $S_0$  в общем закономерно уменьшается по мере удаления от ГНК. Однако зависимости нефтенасыщения от расстояния до ГНК, построенные даже для одного пласта по результатам, полученным геофизическими методами или прямыми измерениями на керновом материале, имеют широкий разброс фактических значений. Так, по результатам оценочного бурения на одном из месторождений средняя нефтенасыщенность пород в газовой шапке залежи  $S_0$  составляла 10%. В то же время в одной из скважин на глубине 280,3-282,5 м  $S_0$  равнялось 36,4%, на глубине 285,9-288,2 м равнялось 60%. В другой скважине на глубине 330,6-331,6 м  $S_0$  составила 23,8%, а на глубине 331,6-334,6 м равнялось 6%. В третьей скважине по двум кернам с глубины 216-222,7 м  $S_0$  была равна 43,7% и 5,8%, на глубине 222,7-228,1 м составила 9,5%, а на глубине 228,1-234 м составила 2,5% [124, 129].

Объяснение этому явлению можно найти при рассмотрении условий образования нефтенасыщенности в газовой зоне с позиций макродисперсности пластовых систем вследствие реализации наноразмерных сил смачивания [127, 130]. При макродисперсном подходе, процесс многофазной фильтрации изучается как движение случайной системы кластеров (целиков, ганглий, глобул) вытесняемой (оттесняемой) фазы (раздел 10). В процессе такого движения остаточная фаза представляет собой не сплошную систему флюида, а хаотически распределенную по пласту систему кластеров вытесняемой (оттесняемой) фазы. Рассматривая процесс оттеснения из купола залежи воды нефтью, а затем и нефти свободным газом, можно получить расчетное распределение остаточных кластеров нефти в газовой зоне [124-129]. Эта информация позволит более адекватно оценивать как запасы нефти в газовых шапках нефтегазовых залежей, так и технологии разработки таких объектов [130].

#### **Пример 4.2. Изменения геофизических характеристик прискважинной зоны.**

Определение коллекторских свойств пласта и контроль за разработкой осуществляется методами промысловой геофизики. Проведенные исследова-

ния [118, 165] показали, что ионный обмен при набухании глин оказывает существенное влияние на распределение воды и минеральных солей в поровом пространстве породы-коллектора, и, следовательно, будет приводить к изменению основных петрофизических и геофизических характеристик глинодержающего коллектора. Если не учесть эти изменения, то определение коллекторских свойств пласта или осуществляемый контроль за разработкой геофизическими методами могут привести к неправильному выводу об эффективности процесса разработки, или даже к неправильному выбору системы воздействия на нефтяной пласт (при неправильном определении коллекторских свойств пласта по данным промысловой геофизики).

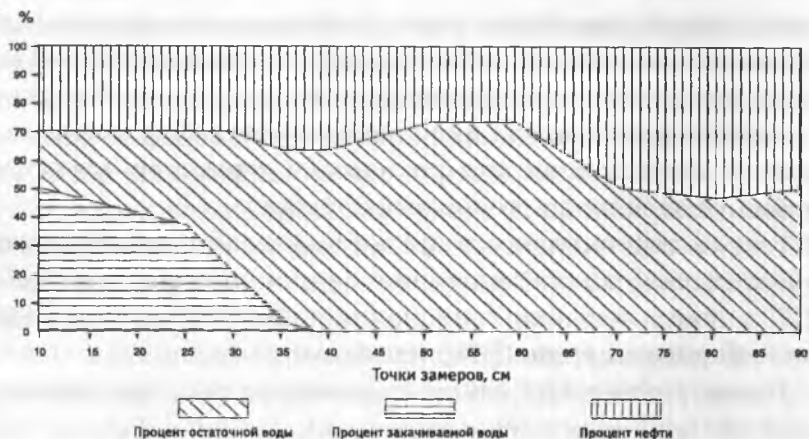
Распределения насыщенности при закачке воды пластовой минерализации и более пресной, сначала рассчитанные с учетом наноявлений ионнообмена [118], а затем полученные с помощью томографического изучения движения фаз в лабораторных моделях [124], показаны на рис. 4.1.

По мере продвижения в глинодержающий пласт воды более пресной, чем пластовая, будет происходить набухание глин, приводящее к изменению распределения воды и минеральных солей в пористой среде по сравнению к их распределению в безглинистом пласте (рис. 4.1).

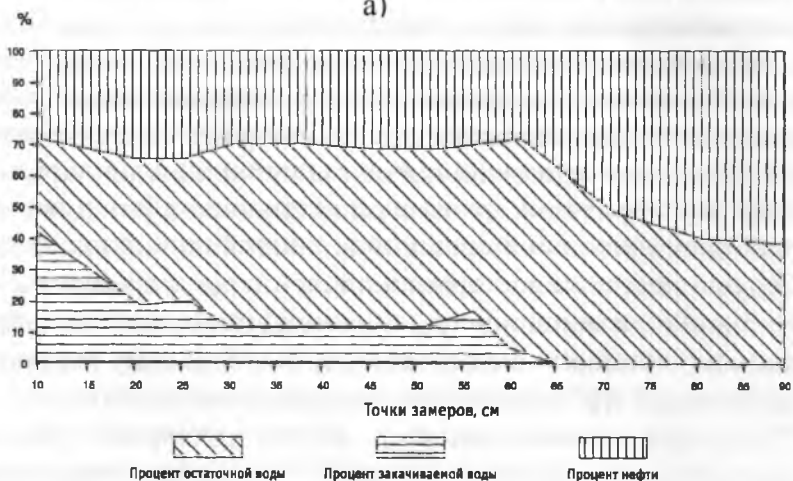
На основе программы гидродинамических расчетов [116] были рассчитаны [118, 165] динамические изменения основных петрофизических и геофизических характеристик пласта-коллектора: размер зоны внедрения опресненной воды; размер зоны проникновения воды в пласт и средней водонасыщенности в этой зоне; эффективной проницаемости и пористости; фактор смешения  $Z$ , характеризующего долю пластовой воды в данной точке пласта; отношение удельного электрического сопротивления породы  $\rho_p$  к сопротивлению области, занятой опресненной водой  $\rho_{ап}$ ; отношения относительной амплитуды потенциалов собственной поляризации  $\Delta U_{сп}$  к коэффициенту диффузионно-адсорбционной ЭДС в коллекторе  $K_{сп}$ ; приведенной влажности  $\omega^*$ .

Для рассматриваемого примера принято, что при набухании глин относительное уменьшение пористости составляет 17%, а фазовая проницаемость для воды уменьшается в 10 раз. Значения минерализации  $C$ , водонасыщенности  $S$ , пористости  $m$  и количество поглощенной глинами воды  $\omega$  определяются непосредственно расчетным путем [118, 165], а значение проницаемости  $k$  оценивалось пропорционально пятой степени пористости. Были приняты следующие

щие значения параметров: начальная пористость  $m_0 = 0,3$ ; начальная водонасыщенность  $S_0 = 0,21$ ; предельная водонасыщенность  $S^0 = 0,8$ ; минерализации пластовой воды 250 г/л; минерализация закачиваемой воды 40г/л.



а)



б)

Рис. 4.1. Распределения насыщенности при закачке воды пластовой минерализации (а) и более пресной (б).

В случае попадания в глиносодержащий пласт воды с минерализацией равной начальной пластовой, распределение водонасыщенности  $S$  будет совпадать с распределением насыщенности в чисто песчаном (безглинистом) коллекторе независимо от минерализации внедряющейся воды. В этом случае петрофизические и геофизические параметры, зависящие только от  $S$ , для чисто песчаного и глиносодержащего коллекторов будут совпадать.

Изменения основных петрофизических характеристик в зоне внедрения воды в чисто песчаный (а) и глиносодержащий (б) пласт-коллектор приведены на рис.4.2 [165]. Зависимости приведены в один и тот же момент времени.

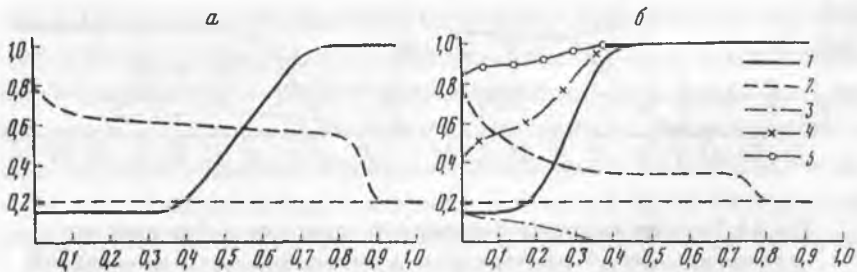


Рис. 4.2. Характер изменения петрофизических характеристик безглинистого (а) и глиносодержащего (б) пластов в области, занятой фильтратом промывочной жидкости, по расстоянию от скважины. 1 -  $S$ ; 2 -  $S$ ; 3 -  $\omega$ ; 4 -  $k_{пп}/k_0$ ; 5 -  $m/m_0$ .

Из сопоставления рис. 4.2.а и 4.2.б видно, что наличие глин приводит к изменению основных петрофизических характеристик пласта-коллектора.

В безглинистом пласте водонасыщение в зоне внедрения воды больше, чем в глинизированном: 0,6 и 0,35, соответственно. В глиносодержащем пласте уменьшается также и размер области проникновения воды в пласт, и размер области, занятой опресненной водой.

В отсутствие ионного обмена (в чисто песчаном коллекторе или при незначительном количестве глин) значения пористости  $m$ , проницаемости  $k$  и количества связанной воды  $W_{св}$  не меняются из-за внедрения более пресной воды. А в глиносодержащем коллекторе происходит изменение этих параметров (рис. 4.2.б). В нашем примере пористость уменьшается на 17% ( $=\omega/m_0$ ), проницаемость – на 60%, а увеличения водосодер-

жания  $W_{св}$ , равно  $\omega(1-S_{св})/m_0$  (согласно [116, 118]), что при  $S_{св} = 0,2$  дает 13,6%. Т.е.  $W_{св} = 0,336$ .

Изменения петрофизических характеристик пласта приводят к изменению основных геофизических характеристик, что показано на (рис.4.3) [165]. Оценка изменений геофизических характеристик проведена на основе фундаментальных эмпирических связей, причем для обоих типов коллектора (глиносодержащего и безглинистого) использовались единые петрофизические связи.

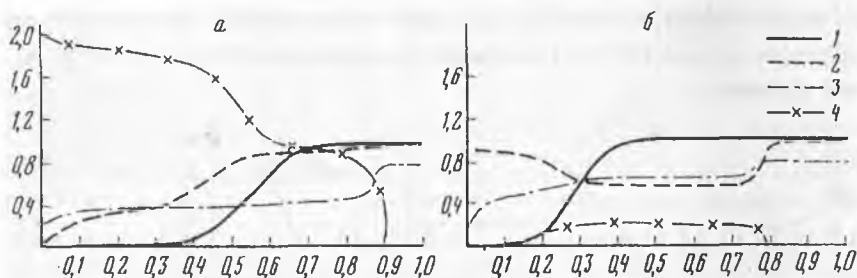


Рис. 4.3. Характер изменения геофизических характеристик безглинистого (а) и глиносодержащего (б) пластов в области, занятой фильтратом промывочной жидкости, по расстоянию от скважины. 1 - Z; 2 -  $\rho_n/\rho_n^*$ ; 3 -  $\omega^*$ ; 4 -  $\Delta U_{сн}/K_{сн}$ .

В безглинистом пласте-коллекторе изменение геофизических параметров определяется только изменением водонасыщенности и минерализации воды. Полученные в этом случае зависимости (рис. 4.3.а) носят монотонный характер.

Величины  $\rho_n/\rho_{зп}$ ,  $\omega^*$  и Z в безглинистом пласте-коллекторе являются монотонно возрастающими функциями от пространственной координаты, а  $U_{сн}/K_{сн}$  - монотонно убывающей (рис. 4.3.а).

При учете ионного обмена для глиносодержащего коллектора монотонность распределения  $\rho_n/\rho_{зп}$  и  $U_{сн}/K_{сн}$  по длине образца нарушается из-за вызванного набуханием глин изменения пористости  $m$  и, вследствие этого, водонасыщенности и минерализации воды S.

В области уменьшения пористости и увеличения количества связанной воды наблюдается уменьшение величины  $\rho_n/\rho_{зп}$  и увеличение  $U_{сн}/K_{сн}$  в направлении фильтрации (рис. 4.3.б). Затем значения этих параметров в области по-

стоянства  $S$  и  $C$  стабилизируются. В области повышения насыщенности наблюдается рост  $\rho_{г}/\rho_{ж}$  и уменьшение  $U_{ст}/K_{сп}$ , что соответствует их изменению в этой области в безглинистом пласте. Отметим, что немонотонный характер распределения  $\rho_{г}/\rho_{ж}$  получен в ряде экспериментальных работ [165].

Характер распределения  $\omega^*$  в обоих случаях совпадает, а фактор смещения  $Z$  в глиносодержащем пласте изменяется в меньшей по размеру области, чем в безглинистом пласте: 15% и 40% по отношению ко всей области внедрения воды, соответственно. В обоих случаях  $Z$  монотонно возрастает от своих минимальных размеров (промытая зона) до максимальных (в невозмущенном пласте).

Таким образом, ионный обмен при взаимодействии более пресной чем пластовая воды с глинистыми минералами в призабойной зоне скважин приводит к увеличению количества связанной воды и уменьшению водонасыщенности в области, занятой пресным фильтратом. Значения пористости и проницаемости в этом случае непостоянны и меняются по расстоянию от скважины. Кроме того, наблюдается значительное отставание фронта минерализации от фронта насыщенности, что изменяет петрофизические связи. Наличие глин нивелирует относительные изменения геофизических параметров по расстоянию от скважины и приводит к немонотонному изменению электрического сопротивления и амплитуды потенциалов собственной поляризации.

#### Пример 4.3. Нанокolleкторы.

Средний радиус пор нефтяного коллектора  $r$  и его фильтрационно-емкостные свойства (проницаемость  $k$  и пористость  $m$ ) и извилистость  $\beta$  связаны следующим соотношением [82]:

$$r = \sqrt{8k\beta / m}$$

С учетом значения извилистости  $\beta$  по [18] получим [124, 129]:

$$r = \sqrt{4,028k / m^{2,1}}$$

Откуда видно, что при проницаемости  $k = 0,1 \text{ мкм}^2$  и пористости  $m = 0,2$  значение  $r$  равно 3,4 мкм.

В породах баженовской свиты Западной Сибири сосредоточены запасы в сотни миллиардов тон [59, 61] и основная часть углеводородов сосредоточена

в коллекторе с фильтрационно-емкостными свойствами  $k = 10^{-8}-10^{-7}$  мкм<sup>2</sup> и  $m = 0,03$  [120, 124, 129]. Это означает, что средний радиус пор такого коллектора составляет 8-25 нм. Такие коллекторы можно называть нанокolleкторами.

Залежь нефти баженовской свиты (БС) Салымского месторождения является уникальным нефтепромысловым объектом. В первую очередь, уникальность этого объекта разработки определяется огромной площадью распространения баженовской свиты по Западной Сибири – тысячи квадратных километров, – и толщиной в несколько десятков метров [59]. Однако оценки балансовых запасов нефти в этом объекте отличались на порядок. Обусловлено это неопределенностью идентификации пласта-коллектора, чрезвычайной изменчивостью его фильтрационно-емкостных свойств (ФЕС), наличием термобарических аномалий. Еще сильнее были различия в оценке извлекаемых запасов нефти, поскольку коллектор был представлен аргиллитами, возможности добычи нефти из которых практически не изучены.

Автор участвовал в проектировании разработки залежи нефти Салымского месторождения [120, 124, 129] и особую сложность при проектировании разработки вызвала именно малая проницаемость продуктивных зон пласта-коллектора в сочетании со значительной ее пространственной изменчивостью.

Продуктивные на нефть отложения баженовской свиты представляют собой весьма сложные по литологии и вещественному составу нефтенасыщенные породы, не имевшие до настоящего времени промышленного освоения. Коллектором нефти служат листовые и тонколистовые битуминозные глины, которые были названы «бажениты», представляющие микролинзовидное неравномерное переслаивание глинистых слоев с органическим веществом или нефтью [59].

Коллекторские разности пород БС залегают в виде прерывистых пропластков, групп пропластков и линзовидных образований внутри преимущественно непроницаемой битуминозной породы [120, 124, 129]. Гидродинамически связанные между собой пропластки и другие формы коллектора образуют отдельные продуктивные объемы, которые далее будем называть линзами. При существенном снижении пластового давления в околоскважинной зоне или в целой линзе возможно подключение к дренируемой линзе другой, находящейся поблизости, через промежуточную породу, которая станет флюидопроводящей при возникшем перепаде давления между этими двумя линзами. В этом

случае скважины, вскрывшие эти две линзы, могут показывать гидродинамическое взаимодействие даже на расстоянии, превышающем средний размер линзы.

Отличительная литологическая особенность объекта – продуктивная нефтенасыщенность преимущественно глинистых пород, имеющих по толщине пласта совершенно разный характер емкостных и фильтрационных свойств. Геологическая модель пласта, по-видимому, представляет чередующиеся по напластованию алевролитовые глины массивной текстуры (50-60% толщины), микрослоистые глины трещиноватые (10-17% толщины), глинизированные известняки, мергели и радиоляриты. По разрезу и простираению нефтенасыщенные глины непрерывно чередуются, составляя изолированные друг от друга линзы разных размеров и конфигураций.

С 1974 г. на Салымском месторождении ведется опытная эксплуатация пласта Ю<sub>0</sub> разведочными и добывающими скважинами, проведен большой комплекс геолого-промысловых геофизических, петрографических, гидродинамических исследований. Из этих исследований следует, что основным продуктивным ядром разреза служат пропластки (пласты) микрослоистых (листовато-пластинчатых) аргиллитов, имеющих широко развитую систему с трещинами разных масштабов и ориентации.

В интервале пласта БС при вскрытии линз скважинами наблюдается АВПД в пределах 28-48 МПа при средней глубине залегания 2800 м. Залежь в целом гидродинамически изолирована от пластовых вод и характеризуется упруго-замкнутым режимом. Наблюдается также аномально высокие значения пластовых температур (АВПТ) – 130-137<sup>0</sup> С.

Химический состав пород пласта Ю<sub>0</sub> разнообразен, и этим он отличается от других объектов Западной Сибири. Содержит эта порода до 60% кремнезема и до 25% глинозема, около 5% и 4% соответственно извести и железа.

Вещественный состав – в основном монтмориллонит со средним (40-60%) и высоким (80%) числом набухающих компонентов.

С развитой трещиноватостью связаны, по-видимому, коллекторские свойства БС. О наличии трещиноватости можно предполагать по различным данным: резкое различие дебитов по скважинам, отличие по проходке глинистых пород в трещиноватых и нетрещиноватых интервалах, обнаружение микро-трещин и сланцеватости в кернах, литологическое объяснение строения листо-



ватых аргиллитов, наличие зон АВПД и АВПТ и, наконец, гидродинамические исследования работающих скважин. Предполагают, что микрослоистые глины имеют две сети трещин: горизонтально-слоистые (более крупные) и вертикально-наклонные (более мелкие). Тектонисты объясняют образование зон трещиноватости в пласте Ю<sub>0</sub> наличием глубинного разлома, что предопределяет обязательное развитие вертикальной трещиноватости. Однако специалисты-литологи связывают трещиноватость с особенностями постседиментационной истории глин этой свиты и дают механизм ее образования и сохранения в условиях АВПД.

Таким образом, характер, ориентация и динамика деформации трещиноватости (как внутренний микропроцесс) в продуктивных горизонтах БС являются определяющим фактором при решении вопросов по технологии вскрытия продуктивных интервалов, методике опробования объектов, освоению и разработке месторождения.

Все приведенные гидродинамические исследования разведочных скважин (диаграммы КВД, данные гидропрослушивания и т.д.), а также анализ уже имеющихся промысловых данных опытно-промышленной эксплуатации подтверждают гипотезу о существовании «литологической трещиноватости» пород-коллекторов БС Салымского месторождения.

Один из осложняющих физико-геологических факторов в коллекторе БС – полное отсутствие в породе признаков свободной воды. Это означает, что порода имеет преимущественно гидрофобную поверхность. Отсюда вытекает сложность представления о характере фильтрационных микропроцессов в матрице гидрофобных глин и даже в трещинной системе со стенками трещин из гидрофобной массы с наноразмерными значениями линейных размеров дренируемой части коллектора. В то же время для качественных и количественных оценок механизма нефтеизвлечения знание этих микропроцессов обязательно и весьма существенно.

Литолого-гидродинамическая модель этого объекта с учетом микропроцессов представляется следующей. Отложения толщиной 30-35 м представляют высоконейтенасыщенные глинистые породы двух видов: глины массивной структуры, характеризующиеся весьма низкой проницаемостью и малой пористостью (до 7%), перемежаются с тонкослоистыми отмученными листовато-пластинчатыми глинами, пористость и проницаемость которых выше. Доля

последних в отложениях свиты составляет 10-17%, они являются трещиновато-пористым коллектором, где между глинистыми слоями, блоками (матрицами) на густую сеть микротрещин литологического генезиса наложена относительно редкая сеть более крупных трещин.

Вся система трещин в каждой линзе гидродинамически связана и по ней возможна фильтрация нефти. В теле пласта линзы микрослоистых глин расположены без системы, имеют незначительное простираие на сотни метров и плавными переходами сочленяются с массивными глинами, которые в этих переходных зонах могут иметь трещиноватость и гидродинамическую связь с нефтепроводящими слоями отложений Ю<sub>0</sub>, т.е. часть массивных нефтенасыщенных глин является отдающей нефть «матрицей» в залежи.

Проведенные оценки на основе гидродинамических расчетов показывают [120, 124, 129], что протяженность самих нефтеносных линз может достигать 1,0-1,5 км, а их наиболее вероятная толщина – 3-5 м. Однако характерные размеры линз и закономерности их размещения пока не выявлены. В этих условиях затруднена оценка степени успешности разведочно-эксплуатационного бурения, добычных возможностей залежи, а также обоснование параметров объекта и методики проектирования разработки.

Нетипичность строения БС проявляется в большом различии начальных дебитов как разведочных, так и добывающих скважин, причем распределение этих величин по залежи имеет вероятностный характер и поэтому может быть изучено путем статистической обработки. Автором для проектирования технологических параметров разработки этого объекта была разработана методика проектирования с учетом вероятностного распределения начальных дебитов скважин и размеров продуктивных зон [120, 124, 129].

Наиболее проницаемая часть коллектора имеет  $k = 0,02$  мкм<sup>2</sup> и  $m = 0,07$ , а менее проницаемая емкостная система имеет параметры  $k = 10^{-8}$ - $10^{-7}$  мкм<sup>2</sup> и  $m = 0,03$  [120, 124, 129].

В последние годы внимание к баженовской свите в других районах Западной Сибири увеличилось [61], но понадобятся значительные усилия ученых для создания эффективных технологий извлечения нефти из этих залежей с наноразмерными линейными размерами дренируемой части коллектора.

Также следует отметить, что в нанокolleкторах сосредоточены огромные запасы природного газа.

## **5. Нанотехнологии для добычи нефти и газа**

Исследования показали, что нефть является «ассоциативной наножидкостью», по своей природе являющейся объектом нанотехнологий. Поэтому, и традиционные технологии для разработки нефтегазовых месторождений могут (должны) по сути стать «нанотехнологиями», в том смысле, что они должны быть оптимизированы или спроектированы заново с учетом наноструктуры нефти [27]. По мнению [27], термин «нанотехнология» можно использовать для описания любых технологических процессов, которые спроектированы и осуществляются с учетом комплексной фазовой диаграммы нанокolloидов в нефтегазовых флюидах.

Нанотехнологии вошли в нефтегазовую промышленность, вроде бы, не так давно, но многие их приложения уже стали неотъемлемой частью, казалось бы, традиционных технологических процессов. Например, использование наноструктурированных цеолитов позволило на 40% повысить выход бензиновых фракций по сравнению с применением обычных катализаторов [71, 96, 97].

В нефтях большинство самоорганизующихся молекул входят в состав асфальтенов, группы которых выделяют по признаку растворимости [94]. Важность изучения свойств коллоидов природных нефтей (как на микро, так и на нано уровнях) осознали уже несколько десятилетий назад в 1938-1940гг., впервые по отношению к природным битумам [27]. В ходе дальнейших исследований выяснилось, что любая нефть представляет собой коллоидную систему, в которой коллоидная фаза представлена, в основном, асфальтенами [70]. Асфальтены являются ассоциативными нанокolloидами [70, 97].

Нефть, добываемая на существующих месторождениях, имеет различное качество. Российские качественные «легкие» нефти (Западная Сибирь) достаточно высоко ценятся на мировом рынке. «Тяжелые» нефти (Башкортостан, Татарстан) дешевле и сложнее для переработки, поскольку содержат более высокий процент серы и парафинов.

Исследования [27] показали, что при прогнозировании экономической эффективности реализации нефти недостаточное внимание уделяется тому обстоятельству, что такие параметры, как качество и ценность добываемой нефти на данном месторождении, в данном регионе, не являются константой, и претерпевают закономерную эволюцию в процессе многолетней эксплуатации.

Как известно, основными количественными показателями качества нефти являются ее плотность (при 20°C) и процентное содержание серы. В настоящее время, как в российской, так и в зарубежной литературе преобладает утверждение о наличии однозначной корреляционной связи между этими показателями. Иными словами, при проведении прогностических оценок считают, что более тяжелые нефти необходимо являются и более высокосернистыми.

Это утверждение опровергает проведенный в [27] корреляционный анализ базы данных для более 390 российских и зарубежных нефтей. На рис. 5.1 показана зависимость вязкости нефти от процентного содержания асфальтенов (серосодержащих соединений), построенная автором по данным [27].

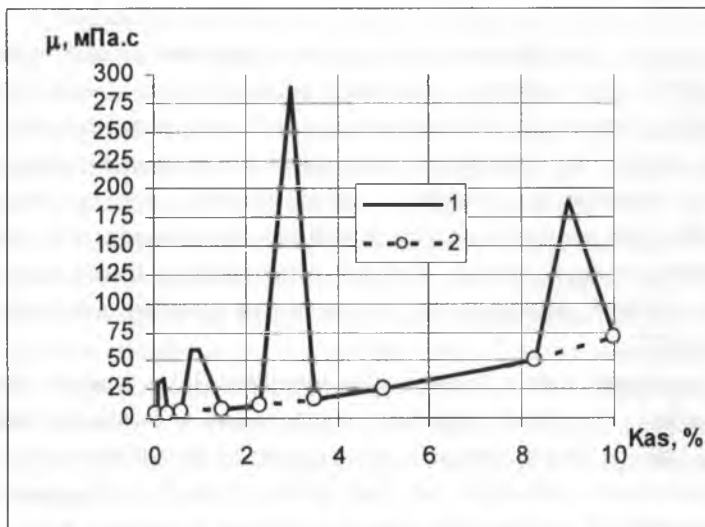


Рис. 5.1. Зависимость вязкости нефти  $\mu$  от содержания в ней асфальтенов  $K_{as}$ .

Рис. 5.1 показывает наличие двух четко разделяющихся ветвей корреляции «вязкость (плотность) - содержание асфальтенов (серы)» в мировых запасах нефти, причем качество обеих корреляций являются достаточно высоким – коэффициенты корреляции 0,83. Поэтому традиционно используемая одна корреляционная зависимость (линия 2 на рис. 5.1) является лишь грубым усреднением выявленных ветвей (рис. 5.1), что ведет к неточностям в результатах экономического прогнозирования.

В результате проведенных исследований было установлено, что корреляционные зависимости качества нефти претерпевают эволюционные изменения за счет изменений состава нефтей при их миграции в процессе эксплуатации месторождений. В свою очередь, изменения молекулярной системы нефти – результат процессов природной «геохроматографии», связанной с преимущественной адсорбцией полярных компонентов нефти на поверхности некоторых минералов. Определяющую роль в этих процессах играют асфальтены, высокомолекулярные серосодержащие нефтяные компоненты. В ряде случаев, благодаря избирательной адсорбции асфальтенов, содержание серы в добываемых тяжелых нефтях может уменьшаться при сохранении их высокой плотности.

Кроме того, при хранении нефти любые продолжительные операции с нефтью вблизи температурной фазовой границы должны, с одной стороны, заранее предотвращаться, иначе может произойти нежелательное повышение вязкости, увеличение температуры застывания или выпадение асфальтенов в осадок при снижении температуры. С другой стороны, продолжительное хранение нефти при температурах вблизи этой фазовой границы может привести к отслоению легких и тяжелых фракций. Механическое удаление некоторых слоев из нефтяной емкости может быть дешевым способом повышения качества нефти [27].

Для транспорта нефти весьма важен результат [27] о наличии зон повышенной вязкости нефти в зависимости от содержания асфальтенов (линия 1 на рис. 5.1), причем анализ вязкости дегазированных нефтей из разных частей мира с выделением аномально высоких значений вязкости показывает хорошую корреляцию с особенностями фазового поведения нанокolloидов [27].

Как видно из рис. 5.1, если смешать нефти с повышенной вязкостью и содержанием асфальтенов по разные стороны от области традиционно ожидаемой вязкости, то полученная смесь будет обладать значительно лучшими технологическими свойствами. С другой стороны, неучет этого факта при смешивании различных нефтей может привести к повышению вязкости смеси и увеличению плотности [27], что приведет к дополнительным затратам при транспорте этой смеси.

В области бурения известны примеры изготовления оборудования из нового поколения наноматериалов [93]. Буровые долота, трубы нефтяного сорта-

мента, элементы оборудования промыслов должны противостоять колоссальным нагрузкам, поэтому потребность нефтегазовой промышленности в прочных и долговечных материалах крайне высока. Применение материалов с заданной наноструктурой позволяет делать более легкое, долговечное и прочное оборудование.

Также при бурении применяются «умные» технологические жидкости, или жидкости с запрограммированными свойствами [93, 101]. К таким жидкостям относятся растворы ПАВ и полимеров, микроэмульсии, гели, а также бижидкостные пены (афроны) [27].

Еще одна развивающаяся область промышленности занимается исследованием и применением «наножидкостей» [101]. Наножидкости – это технологические растворы с добавлением небольшого количества нанодисперсии твердых частиц для улучшения тех или иных свойств. Наножидкости можно создавать таким образом, чтобы они были совместимы с флюидами и горными породами продуктивного пласта и в то же время не представляли опасности для окружающей среды. Некоторые из них уже находят применение и в скором времени они позволят решить ряд острых проблем, возникающих при бурении, заканчивании и эксплуатации скважин. Среди них снижение трения труб о стенки скважины, укрепление слабых песчаных пластов, борьба с гелеобразованием, изменение смачиваемости ствола скважины и борьба с коррозией [101].

Для предотвращения солеотложений в трубах при эксплуатации нефтяных скважин могут быть использованы магнитные устройства, которые показали свою эффективность, и механизм действия которых основан на наноразмерных явлениях [1].

### **Пример 5.1. Гидрофобная наножидкость для скважинных операций.**

Пограничными технологиями для добычи и в добыче являются технологии сохранения коллекторских свойств пласта при технологических операциях в скважинах. Например, при применении гидрофобных эмульсий, обеспечивающих требуемую плотность и одновременно предотвращающих уменьшение проницаемости призабойной зоны, улучшение ее свойств достигается за счет добавления дисперсной твердой фазы с размерами частиц не более 0,1 мкм (т.е. менее 100 нм) [142], что говорит о принадлежности этой технологии к нанотехнологиям. Такие параметры также обеспечивают отвод избыточного

тепла из зоны проведения технологического мероприятия. С 2007г. в развитие этого способа создан состав СНПХ-СХ-3003, промышленно выпускаемый НИИнефтепромхим (г. Казань) [176].

**Пример 5.2. Микробиологическое поражение эксплуатационных скважин.**

Исследователи отмечают, что около 80% коррозионных поражений эксплуатационных скважин, включая обсадные трубы и другое оборудование, связано с деятельностью сульфат-восстанавливающих и других бактерий [12, 62].

Изучение образцов портландцементного камня, находившегося в условиях нефтяного пласта, показало, что в порах цементного камня обнаруживаются нефтеокисляющие бактерии, денитрификаторы, сульфатредуцирующие и сульфатвосстанавливающие бактерии, различные грибки, в результате жизнедеятельности которых происходит послойное разрушение образцов с изменением состава порового пространства [62]. Поскольку размеры пор цементного камня и породы в ряде случаев близки между собой, а некоторые химические элементы (Ca, Mg, Na, Si, P, S) являются основой и цементного камня, и породы, то можно предположить, что и в поровом пространстве породы возможно развитие своеобразных экологических ниш для различных видов микроорганизмов и грибов при наличии органического вещества. На принципе изучения различных микробных ассоциаций разработаны различные способы поисков залежей углеводородов [47].

Микроорганизм отдельно взятый, имеет электрический заряд, как правило, в целом, отрицательный. Это позволяет рассматривать фильтрацию жидкости с микроорганизмами с точки зрения электрокинетической теории [141, 158].

В тоже время, микроорганизмы, образуя в коллекторах и поровом пространстве своеобразные сообщества, при благоприятных условиях, активно участвуют в метаморфизме минералов. Микроорганизмы мобилизуют элементы из кристаллических решеток породообразующих минералов с помощью сильных химических реагентов, которые они же и продуцируют. Эти реагенты представлены разнообразными минеральными и органическими кислотами, биогенными щелочами, что делает биохимический аппарат, которым располагает микрофлора для деструкции минералов, в высшей степени гибким и разнообразным [62].

Поэтому регулирование биологического состава используемых для добычи нефти и газа вод является одной из разновидностей нанотехнологий повышение эффективности разработки нефтегазовых месторождений.

### **Пример 5.3. Обработка цементных растворов магнитным полем.**

Нарушение герметичности цементного кольца как в результате некачественного первичного цементирования, так и в результате физико-химического воздействия на уже сформировавшийся цементный камень, приводит к преждевременному попаданию в продукцию скважин подошвенных вод, газо-водо-нефте-перетокам, образованию грифонов, загрязнению горизонтов с пресной водой и т.п. Экологическое состояние нефтедобывающего региона становится в этом случае просто катастрофическим, а затраты на ликвидацию последствий становятся сопоставимы с первичными затратами на ввод месторождения в эксплуатацию.

Цементный камень наряду с достаточной механической прочностью, расширением, высокой адгезией к металлу и породе, должен обладать и минимальной пористостью. Все это зависит от технологии приготовления цементного раствора [50, 62].

С целью уменьшения влияния неблагоприятных факторов на формирование непроницаемого цементного камня разработаны и используются различные технические средства: от механических перемешивателей до электроимпульсного воздействия. Но в промысловых условиях большинство разработок не находят достаточно широкого использования из-за низкой технологичности.

Метод обработки магнитными полями цементного раствора или воды затворения цемента известен [86]. Наилучший результат (увеличение прочности при сжатии до 80%) достигнут при времени воздействия магнитного поля на цементный раствор до 10 мин. Водоотдача при этом снижается до 67%. Если бы этот метод нашёл практическое использование при креплении скважин, то было бы сэкономлено огромное количество химических реагентов при лучшем качестве крепления. Но ограничением было время обработки.

Анализ механизма влияния магнитного поля на цементный раствор показал, что магнитное поле воздействует главным образом на агрега-



ты ферромагнитных частиц [157], которых в цементе содержится 3,5-5,5% [86]. Под действием лоренцевых сил происходит эффективное их разделение на множество мелких частиц, состоящих главным образом из трехвалентного железа. Эти частицы увеличивают количество центров кристаллизации в цементном растворе, происходит его активация, что в итоге улучшает физико-механические свойства цементного камня и тампонирующую способность цементного раствора, а, следовательно, и качество цементирования.

Для реализации этого механизма было предложено магнитное устройство для обработки цементного раствора в процессе его закачки в скважину [154]. Магнитное устройство с габаритными размерами  $\varnothing$  36+60 мм, длиной 300-450 мм, монтируется внутри нагнетательной части манифольдной линии. Время воздействия составляет доли секунды, т.к. обработка цементного раствора проводится в режиме свободного обтекания цементным раствором магнитного устройства. Для монтажа устройства наиболее приемлемым является его установка в стандартном фильтре.

Физико-механические свойства цементного камня, полученного из раствора, обработанного в лабораторных условиях с помощью магнитного устройства, изменились следующим образом. Плотность цементного камня увеличилась на 5%, прочность на разрыв – в 2,3 раза, прочность на сжатие – на 3%, стабильность – на 5%, растекаемость уменьшилась на 11% [154].

Отметим, что прочность на разрыв, увеличившаяся в 2,3 раза, определяет стабильность цементного камня при перфорации, гидроразрыве, деформации колонн.

#### **Пример 5.4. Разрушение бронирующих оболочек водонефтяной эмульсии.**

За последние годы многие российские месторождения вступили в позднюю стадию разработки, которая характеризуется значительной обводненностью добываемой продукции.

В результате на промысловых объектах возникают серьезные технологические проблемы, связанные с необходимостью обработки

большого количества попутно извлекаемой воды, излишней металлоемкостью установок подготовки нефти. Кроме затрат непосредственно на нефтепромысле, большие объемы попутно извлекаемой воды при транспортировке обуславливают коррозионное разрушение систем нефтесбора и экологические проблемы из-за аварийности трубопроводов. Обычно разрушение водонефтяной эмульсии производится добавкой деэмульгаторов с подогревом этой смеси. Качество подготовки нефти определяется долей воды в нефти, которая по требованиям к I группе качества товарной нефти должна не превышать 1%.

Основным направлением улучшения показателей процесса является разрушение бронирующих оболочек (РБО) водонефтяной эмульсии, приводящее к изменению дисперсного состояния водонефтяной смеси, более активному действию деэмульгатора и разделению эмульсии на нефть и воду. Для решения данного вопроса были разработаны гидродинамические диспергаторы водонефтяной смеси, изменяющие устойчивость бронирующих электрических оболочек. Для повышения активности ионов деэмульгатора были также добавлены магнитные устройства [179].

Эффективность работы установки оценивалась по количеству воды в нефти на выходе из сепаратора. На рис. 5.2 и 5.3 показаны результаты определения работоспособности узла РБО.

Так, зависимости доли воды в нефти  $W$  на входе в установку (рис. 5.2, линия 1) и на выходе (рис. 5.2, линия 2), показывают, что узел РБО позволяет снизить долю воды в нефти на выходе из установки до 1%.

Как видно из рис. 5.3, при отключении узла РБО количество остаточной воды опускалось ниже 19% только при температуре выше  $50^{\circ}\text{C}$ . При введении в работу узла РБО обводненность выходящей продукции не превышала 0,4% при значительно более низких температурах. При работающем узле РБО и регламентированном расходе деэмульгатора 75г/т температура процесса может быть снижена на  $10-15^{\circ}\text{C}$  (относительно  $50^{\circ}\text{C}$ ) при сохранении качества подготовки нефти (доле воды в нефти менее 1%).

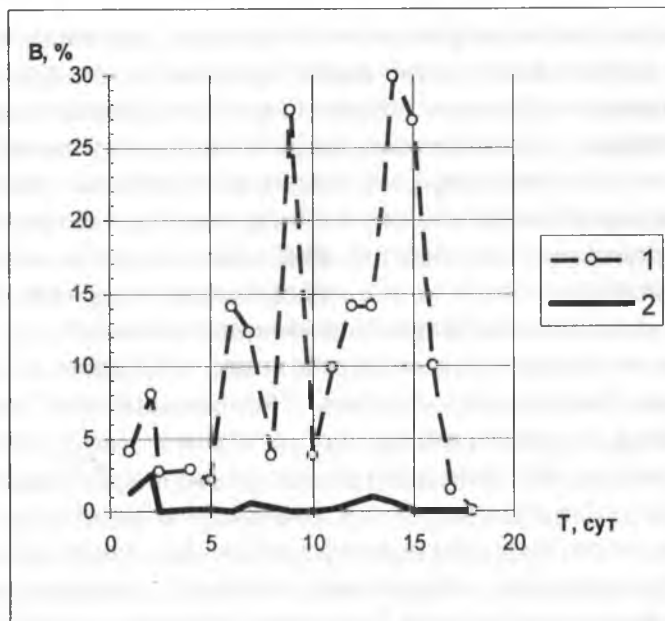


Рис.5.2. Доля воды в нефти на входе (1) и выходе (2) установки подготовки нефти с узлом РБО в зависимости от времени T.

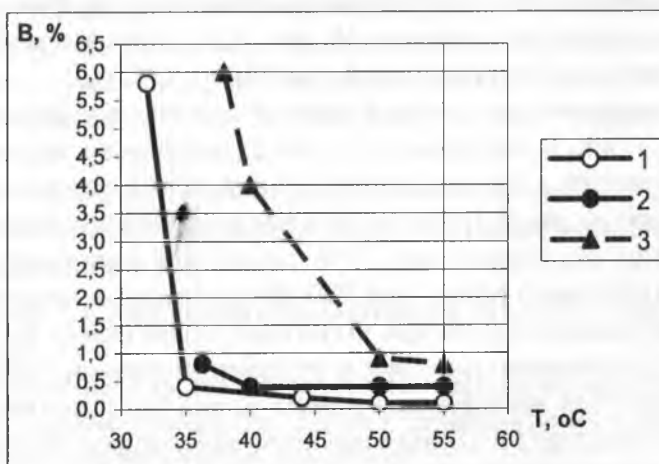


Рис.5.3. Доля воды в нефти на выходе в зависимости от температуры процесса: 1 и 2 - при включенном узле РБО и расходе деэмульгатора 75 г/т (1) и 35 г/т (2), 3 - при отключенном узле РБО и расходе деэмульгатора 75 г/т.

Сравнение кривых 1 и 2 на рис. 5.3 характеризует эффективность установки при изменении удельного расхода деэмульгатора и постоянно работающем узле РБО. Видно, что даже при уменьшении удельного расхода деэмульгатора с регламентированной нормы для данного типа нефтей более чем в 2 раза (до 35г/т), обводненность подготовленной продукции соответствует требованиям к 1 группе качества товарной нефти.

Приведенные исследования показывают, что использование гидродинамических эффектов и магнитных устройств в процессах водонефтеподготовки для разрушения бронирующих оболочек в эмульсиях, позволяет обеспечить качественную подготовку продукции, снизить удельный расход деэмульгатора, температуру процесса, и, за счет этого, уменьшить металлоемкость оборудования.

#### **Пример 5.5. Регулирование образования АСПО в скважинах.**

Особенности формирования асфальто-смолисто-парафиновых отложений (АСПО) в технологическом оборудовании скважин определяют технологические показатели их работы и себестоимость добычи нефти. Исходя из модели образования АСПО вследствие изменения термобарических условий и механического прилипания АСПО к стенкам скважины [76] удаление АСПО производится либо путем подачи в скважину различных реагентов, которые или растворяют АСПО или прогревают зону АСПО, либо скважинными нагревателями, либо механическими способами с использованием скребков [67]. Некоторые технологии позволяют удалять АСПО даже при отсутствии циркуляции внутри НКТ, что было успешно реализовано на Ромашкинском месторождении [164].

Фактически эти технологии направлены на удаление уже появившихся АСПО. Предупреждение формирования АСПО на основе вышеуказанного механизма путем повышения давления или температуры в скважинах имеет минусы: при повышении давления будет падать дебит, при повышении температуры требуются значительные энергозатраты.

Но есть и другой подход. По высоте подъемника состав отложений не одинаков и доля непосредственно парафина в АСПО на стенках скважин редко превышает 50%, причем распределение АСПО по глубине ствола скважины [161] говорит в пользу механизма формирования отложений за счет фазовых переходов [98].

Поскольку алифатические углеводороды являются селективным растворителем парафина [76], были исследованы возможности формирования АСПО с позиции роста кристалла парафина из условного раствора «нефть-парафин» [161], считая нефть состоящей из алифатических, нафтеновых и ароматических углеводородов.

При таком подходе учитывалось, что парафины (высокомолекулярные углеводороды алифатического ряда) меняют растворимость при изменении термодинамических условий системы в лифте скважины. Снижение давления приводит к переходу определенной части легкой алифатики в газовую фазу и меняет равновесное состояние системы «нефть-парафин», а по закону Джоуля-Томпсона при этом снижается температура системы из-за расширения газовой фазы нефти [67].

Нефтепромысловая практика показывает [76], что: в простаивающих, малодобитных и высокодобитных скважинах АСПО отсутствуют; АСПО начинают формироваться с определенной глубины, и, достигнув максимальной величины, постепенно падает; максимальная скорость роста АСПО при близких составах нефти и газовом факторе прослеживается на скважинах с дебитами 20-60 м<sup>3</sup>/сут; АСПО, как правило, начинают формироваться после снижения давления в системе (подъемнике) ниже давления насыщения при температуре, соответствующей равновесному состоянию. Необходимыми критериями кристаллизации из пересыщенных растворов являются превышение сил притяжения Ван-дер-Ваальса и водородной связи над кинетической энергией молекулы, и соответствие кристаллической решетки (сингония) материала подложки и растущего кристалла.

Из коллоидной химии известно, что сингония кристаллической решетки гидратированных окислов железа ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), в которые превращается поверхность железа за непродолжительное время, относится к ромбической структуре, а такую же ромбическую структуру имеет кристалл парафина. Поэтому АСПО формируются на металлических поверхностях.

В скважинах простаивающего и малодобитного фонда, когда течение ламинарное, за массоперенос отвечают диффузионные процессы (выравнивание концентрации раствора), описываемые законом Фика. Коэффициент пропорциональности для среднеквадратичного смещения в законе

Фика имеет величину порядка  $10^{-5}$  [58]. Поэтому роста кристаллов не наблюдается.

По мере увеличения расхода идет увеличение линейной скорости и увеличение массопереноса к НКТ, который достигает максимума при появлении стержня турбулентности. При этом остается зона ламинарного слоя, из которого молекулы (частицы) переносятся к стенкам труб.

При дебитах 20-60 м<sup>3</sup>/сут количество свободного газа в зоне отложений не превышает 3-5 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> и объемный расход газожидкостной смеси достигает 100-200 м<sup>3</sup>/сут. С таким расходом в НКТ диаметром 2,5" при вязкости нефти порядка 10 сСт число Рейнольдса равно 2000-7000, что соответствует переходному режиму течения. В этом режиме скорость формирования АСПО максимальна.

В режиме развитой турбулентности основной поток движется по центру трубы, а между центральным турбулентным ядром и НКТ продолжает оставаться, постепенно сокращаясь, зона ламинарного слоя, из которого частицы переносятся к стенкам. Толщина ламинарного подслоя обратно пропорциональна числу Рейнольдса и после соизмеримости его с высотой гребней шероховатости стенки массоперенос из потока на стенку прекращается.

Шероховатость для цельнотянутых труб равна 0,1 мм, и толщина ламинарного подслоя достигает этого значения при числах Рейнольдса порядка 20000 (200-300 м<sup>3</sup> газожидкостной смеси в сутки).

При подъеме жидкости постепенно увеличивается скоростная характеристика потока, что уменьшает массоперенос к стенкам трубопровода молекул парафина из пересыщенного нефтяного раствора.

Формирование АСПО с позиции теории кристаллизации позволяет прогнозировать успешность для их снижения за счет 1) введения дополнительных центров кристаллизации и 2) искусственного формирования центров кристаллизации за счет локального изменения термодинамических параметров жидкости в подъемнике. Отметим, что это технологии предупреждения образования АСПО без значительных затрат энергии и без потерь дебита.

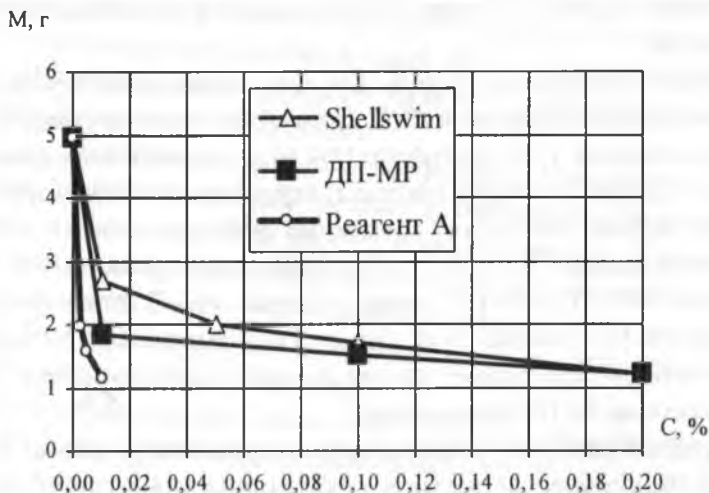


Рис. 5.4. Зависимость количества отложения парафинов М от концентрации С нанопингибитора парафиноотложений.

Первая из этих технологий может реализовываться с применением реагентов фирмы «SHELLSWIM» или отечественного реагента марки ДП-МР. Кроме этих реагентов был исследован наноразмерный (с размером частиц менее 0,1 мкм) суперфобный реагент марки «А». Лабораторные эксперименты по проверке этих реагентов выполнялись с использованием криогенного циркуляционного термостата и термостатируемой водяной бани, в которую помещалась емкость с фиксированным объемом нефти – метод «холодного стержня» [161]. Результаты этих лабораторных испытаний приведены на рис. 5.4.

Эксперименты показали, что при добавках нанореагента «А» в количестве более 0,01%-вес. на литр нефти Рязанского НПЗ с 5% содержанием парафина абсолютное выпадение АСПО на стандартную поверхность (при разнице температур 45°С) уменьшается почти в пять раз по сравнению с выпадением АСПО без добавки реагента «А» в том же режиме испытаний. Видно, что при равных расходах и одинаковых условиях эксперимента ингибирующая эффективность нанореагента «А» превосходит

аналог фирмы «SHELLSWIM», примерно, в 2,5 раза и отечественный материал марки ДП-МР в 1,5 раза.

Промысловая проверка второй из этих технологий [176] была проведена на промыслах на ряде скважин месторождений в республике Казахстан (Узень), ОАО «Пермнефть» (Москудья, Гожан) и республики Беларусь РУП «ПО Белоруснефть» (Речица). Межочистной период по удалению АСПО из подземного оборудования на экспериментальных скважинах при испытании этого способа превысил год при базовом технологическом режиме не более месяца.

#### **Пример 5.6. Извлечение ценных элементов из продукции скважин.**

Повышение эффективности разработки нефтяных месторождений может быть достигнуто путем извлечения металлов из нефти и воды [2, 37, 66, 74]. Извлечение сопутствующих попутных ценных компонентов также является одним из направлений увеличения доходности от добычи природных битумов.

Природные битумы генетически представляют собой в различной степени, дегазированные потерявшие легкие фракции, вязкие-полутвердые естественные производные нефти (мальты, асфальты, асфальтиты), залегающие на глубинах от 3 до 500 м. Кроме повышенного содержания асфальтено-смолистых компонентов (от 25 до 75% мас.), высокой плотности (0,965-1,22 г/см<sup>3</sup>), аномальной вязкости (более 100 мПа с), обуславливающие специфику добычи, транспорта и переработки, природные битумы отличаются от маловязких нефтей значительным содержанием серы и металлов, особенно пятиокиси ванадия V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и никеля (Ni) в концентрациях, соизмеримых с содержанием металлов в промышленных рудных месторождениях в России и странах СНГ (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> до 7800г/т) и за рубежом (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> до 3500 г/т). Наиболее обогащены указанными компонентами природные битумы месторождений Волго-Уральской битумо-нефтегазоносной провинции. Так, в битумах (мальта-высокосмолистая нефть) содержание серы достигает 7,2% мас., а V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и Ni соответственно 2000 г/т и 100 г/т. В асфальтитах Оренбуржья концентрация серы превышает 6-8% мас., а V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и Ni соответственно 6500 г/т в 640 г/т [2].

Даже при переработке нефти с относительно низким содержанием ванадия 55 г/т, можно получить продукты, в которых содержание ванадия возрастает в гудроне до 200 г/т, в битуме деасфальтизации – до 250 г/т, в остатке висбрекинга – до 430 г/т, в коксе замедленного коксования – до 660 г/т, в коксе термо-



контактного крекинга 1050 г/т. При этом нефти некоторых западно-сибирских месторождений содержат до 550 г/т ванадия и до 250 г/т никеля [66].

Таким образом, месторождения природных битумов необходимо рассматривать не только как источник мономинерального сырья для получения только нефти и продуктов её переработки, а и с позиций поликомпонентного сырья.

К сожалению, степень утилизации ряда компонентов из обычных нефтей остается невысокой, а металлы вообще не извлекаются. В результате основная часть необходимых народному хозяйству ценных компонентов нефти при её переработке и использовании безвозвратно теряется. Так, на энергетических установках ГРЭС и ТЭЦ ежегодно сжигается более 90 млн.т сернистых мазутов с содержанием  $V_2O_5$  до 130 г/т, никеля до 50 г/т и серы - 3% мас. При средних объемах выброса  $V_2O_5$  и никеля соответственно 7 тыс. т. и 2,2 тыс. т., серы в виде сернистого ангидрида - 3 млн.т, суммарная годовая величина экономического ущерба от загрязнения атмосферы примесями металлов и сернистыми ангидридами, а так же потери металлов в стоимостном выражении - десятки и сотни миллионов долларов. Величина потерь серы (1,5 млн.т.) значительно превышает существующий её дефицит покрываемый импортом. В то же время зарубежный опыт освоения месторождений природных битумов и высоковязких нефтей, в частности Канады, Венесуэлы, США, свидетельствует о высокой рентабельности комплексного использования битумов и высоковязких нефтей в промышленном масштабе [2].

Для определения уровня извлечения попутных компонентов, содержащихся в битумах и высоковязких нефтях, предлагается использовать коэффициент извлечения попутных компонентов выражаемый отношением стоимости ценных компонентов, извлеченных в товарную продукцию или полупродукт, к стоимости всего количества ценных компонентов в исходном сырье [2].

При разработке Сугушлинского месторождения карьерным способом с годовой производительностью по нефти 0,5 млн. т (10,1 млн. м<sup>3</sup> по битуминозной породе с содержанием битума 5.5 % мас.) после извлечения на экстракционной установке битуминозной нефти, минеральная фаза породы с содержанием битума около 0,6% мас. может быть использована в строительстве и ремонте автодорог. Если приведенные затраты в добычу породы и извлечение битуминозной нефти принять на уровне предельно допустимых, то значительно возрастает удельный эффект на 1 т нефти за счет реализации проэкстраги-

рованной породы и экономии битума (55,5 тыс. т), используемого при изготовлении асфальтобетонных смесей.

За счет комплексного использования добытой продукции возможно вовлечение в промышленную разработку отдельных месторождений природных битумов даже при современном уровне себестоимости добычи нефти и газа. В этом плане наиболее перспективными являются рудничные методы разработки. Расчеты показывают, что карьерная добыча природных битумов на Су-гушлинском месторождении с последующей промысловой комплексной переработкой обеспечивает экономический эффект на 20-30% больше, чем при скважинной разработке (внутрипластовое горение).

Промысловая комплексная переработка природных битумов обеспечит не только получение дополнительной прибыли за счет реализации попутной продукции, но и позволит значительно уменьшить вредные выбросы примесей серы, ванадия и никеля в атмосферу.

В организационном плане экономически целесообразно территориальное и технологическое совмещение процессов добычи первичной комплексной переработки природных битумов с применением передвижных или полустационарных установок термического крекинга (ТКК) мощностью по сырью 0,3-1,0 млн.т в год [2].

Суть технологии выделения ванадия состоит в выжиге углерода и доокислении металлов при температуре 800-900°С. Затем происходит выщелачивание концентрата раствором солей аммония, термическое разложение ванадата аммония и очистка раствора от серосодержащих соединений за счет реакции с известковым молоком [66].

Еще одним направлением извлечения металлов из продукции скважин является выделение йода и брома из промысловых вод.

Попутные воды нефтяных месторождений Саратовской области имеют среднюю минерализацию 120-200 г/л и содержат до 500 мг/л брома, до 100 мг/л окиси бора, до 1000 мг/л калия, до 400 мг/л стронция, до 8 мг/л йода. Расчеты показывают, что из попутных вод нефтяных месторождений Саратовской области можно добывать до 750 т брома, до 11 т йода, до 170 т окиси бора, до 1500 т калия, до 400 т стронция [37].

Аналогичные проценты содержания металлов имеются в водах практически всех регионов России – в Западной Сибири, Башкирии, Татарии. Технологи-

гия получения йода и брома из промышленных вод может быть использована для их извлечения с помощью ионитов из природных и техногенных растворов, содержащих иодид-, бромид- и хлорид-ионы. Способ включает сорбцию йодид-ионов на одной загрузке ионита, сорбцию элементарного брома на другой загрузке ионита, при этом часть загрузки ионита, насыщенного элементарным бромом, направляют на сорбцию йодид-ионов, а после десорбции йода и регенерации возвращают на сорбцию брома [23].

#### **Пример 5.7. Утилизация низконапорного газа.**

Одной из важнейших проблем повышения эффективности добычи нефти и газа является утилизация низконапорного газа из газовых залежей с низким текущим пластовым давлением и попутного нефтяного газа. Естественный нефтяной газ состоит, в основном, из смеси предельных углеводородов и является, прежде всего, ценным химическим сырьем. Но зачастую, низконапорный газ сжигают на факеле с потерей высокоценного химического и энергетического продукта с загрязнением окружающей среды продуктами сгорания.

На ряде объектов проблемы с таким газом решены – он по специальным трубам подается на утилизацию.

Однако в ряде случаев утилизировать такой газ можно только подачей в линию высокого давления. Если линия высоконапорного газа недалеко, то часть этого высоконапорного газа можно использовать для дожима низконапорного газа. Если же такой вариант не реализуется, то низконапорный газ сжигается на факелах.

Для утилизации низконапорного газа в отсутствие возможности использовать для его поджима высоконапорный газ, можно использовать воду, регулируя растворимость в ней газа специальными добавками, изменяющими наноявления на контакте вода-газ [162].

Способ [162] предусматривает индивидуальную систему отбора низконапорного газа на каждой нефтяной скважине с приводом от работающего станка-качалки. В этом случае возникает возможность более эффективного сжатия газа до давления, превышающего давление в выкидной линии без использования дополнительных источников энергии, кроме той, которую расходуют на процесс извлечения нефти из скважины. Давление в выкидной нефтяной линии используют для транспортирования газа. При этом существуют модифи-

кации и трансформации способа таким образом, что в качестве низконапорного можно использовать газ не только из скважины, но и газ на любой стадии переработки углеводородного сырья или химического производства.

На газовых скважинах низконапорный газ можно отбирать (улавливать) эжектором, через который прокачивают рабочую жидкость с требуемым давлением для транспортировки низконапорного газа. После эжектирования водогазовую смесь с требуемым давлением подают в сепаратор, где осуществляют отделение жидкости от газа. Процесс сжатия низконапорного газа и транспортировки его в сепаратор осуществляют, зачастую, исключительно за счет использования механической энергии струи эжектора. Конкретная схема сжатия низконапорного газа зависит от конкретных условий на объекте, свойств низконапорного газа и применяемой рабочей жидкости.

При использовании самой простой схемы механического сжатия низконапорного газа с применением в качестве рабочей жидкости воды, используемую воду облагораживают специальными добавками, изменяющими наноявления на контакте вода-газ, для снижения количества остаточного газа в воде после сепарации водогазовой смеси [162]. Очищенная в установке гидроочистки вода без серосодержащих примесей обладает повышенной сорбционной способностью, чем циркулирующая в качестве рабочей жидкости углеводородсодержащая среда. Чем больше очищенной от примесей воды поступает для подпитки циркулирующей рабочей жидкости, тем больше абсорбируется сероводорода и других вредных примесей из сжимаемого низконапорного углеводородсодержащего газа, и тем более чистый газ получает потребитель. После сепаратора газ с требуемым для транспортировки давлением направляют в магистральный газопровод, а рабочую жидкость, в частности воду, возвращают в эжектор.

## **6. Наноявления в нефтегазовых пластах**

Основным методом разработки нефтяных месторождений является заводнение. Возникающие при этом явления смачивания на контакте водный раствор-нефть определяются зарядовыми взаимодействиями и имеют наноразмерный масштаб. А углеводородные системы (нефть, конденсат, природный газ) сами по себе являются наносистемами. Наносистемы образуются и при конденсации и диспергации исходных тел.

Что касается воды, то основные свойства воды определяются на молекулярном уровне (наноуровне) [29]. Было также установлено, что у воды на наноуровне есть память [57]. Есть память на наноуровне и у других реагентов [28].

Большинство природных и техногенных наносистем находится вдали от равновесия, и их состояние непрерывно изменяется по мере движения к равновесию. После возникновения наночастиц система оказывается удаленной от равновесия, что изменяет основные свойства системы. Появившаяся для описания этих эволюций прикладная физико-химия наносистем посвящена разработке методов предсказания эволюции конкретных наносистем в условиях их использования, созданию теоретических основ применения наносистем в технике и технологиях, а также поиску оптимальных способов эксплуатации, разработке теоретических моделей образования и миграции наночастиц в окружающей среде и методам очистки природных вод [49].

Традиционная физико-химическая механика, должна быть развита для УДС с учетом неравновесности УДС. Одно из центральных положений неравновесной термодинамики состоит в том, что при больших отклонениях от равновесия эволюция УДС завершается образованием самоорганизованных диссипативных структур. К самоорганизованным наноструктурам, например, относятся прямые и обратные мицеллы ПАВ. При диффузии концентрированного раствора соли через гель, содержащий другой электролит с более низкой концентрацией, можно получить труднорастворимый осадок. Возникающие самоорганизующиеся наноструктуры могут иметь масштаб от наноуровня до макроуровня [69].

#### **Пример 6.1. Изменения упругости пласта.**

Большое влияние на продуктивность добывающих скважин оказывают свойства коллектора в призабойной зоне при деформационных процессах пород за счет упругих свойств коллектора [85].

При вскрытии нефтегазового пласта в призабойной зоне может происходить изменение структуры порового пространства – как за счет упругих сил, так и за счет физико-химического нановзаимодействия глинистых минералов с фильтратом бурового раствора. При этом в зависимости от плотности и ее упругих свойств порода в призабойной зоне коллектора может как уплотняться, так и разрыхляться [18, 124, 129]. В призабойной зоне добывающих скважин

изменения структуры порового пространства могут происходить также при прорыве закачиваемых менее минерализованных чем пластовая вод.

Значение упругоёмкости пласта  $\beta^*$  определяется по формуле [85]:

$$\beta^* = m ((1-S) \beta_n + S \beta_v) + \beta_c \quad (6.1)$$

где  $m$  - пористость,  $\beta_n$ ,  $\beta_v$ ,  $\beta_c$  - коэффициенты сжимаемости нефти, воды и пористой среды,  $S$  - водонасыщенность.

Учитывая большую роль глинистых минералов в призабойных зонах скважин, пористость  $m$  и упругоёмкость пористой среды  $\beta_c$  необходимо рассматривать как функцию от коэффициентов объёмной  $K_{г\text{л}}^{\text{об}}$  и активной  $K_{г\text{л}}^{\text{а}}$  глинистости, минерализации фильтрующейся воды  $C$  [124, 126, 129, 152]:

$$\begin{aligned} m &= m(P_{\text{пл}}, \sigma_{\text{эфф}}, K_{г\text{л}}^{\text{об}}, K_{г\text{л}}^{\text{а}}, C, T); \\ \beta_c &= \beta_c(P_{\text{пл}}, \sigma_{\text{эфф}}, K_{г\text{л}}^{\text{об}}, K_{г\text{л}}^{\text{а}}, C, T); \end{aligned} \quad (6.2)$$

где  $P_{\text{пл}}$  - пластовое давление,  $\sigma_{\text{эфф}}$  - эффективное напряжение,  $T$  - температура. Коэффициент активной глинистости определяется в соответствии с разделом 13.

Соотношения (6.2) означают, что  $\beta^*$  также зависит от этих параметров:

$$\beta^* = \beta^*(P_{\text{пл}}, \sigma_{\text{эфф}}, k_{г\text{л}}^{\text{об}}, k_{г\text{л}}^{\text{а}}, C, T) \quad (6.3)$$

Такая запись позволяет понять почему изменение забойного давления, а, следовательно, изменение напряженно-деформированного состояния в призабойной зоне, может вызвать ухудшение коллекторских свойств глиносодержащих пластов – поведение глинистых минералов в очень большой степени зависит от термобарических условий и при низких значениях давления их способность к набуханию (или диспергированию) выражена более сильно [124, 129, 132]. Последующие изменения забойного давления могут привести к перераспределению глинистого цемента в поровом пространстве.

Анализ показывает, что давление от нагнетательных скважин передается по алевролитам хуже, чем по песчаникам, ввиду меньшей гидропроводности и пьезопроводности алевролитов. Сделанный вывод вполне подтверждает результаты гидродинамических расчетов процесса заводнения глиносодержащих коллекторов, показавших, что при набухании глин давление хуже передается к добывающим скважинам и в их околоскважинных зонах оно может быть меньше на 2-3 МПа, чем при отсутствии набухания [124, 129, 132]. Таким образом, снижение забойного давления в глиносодержащем пласте не обеспечит

того подтока жидкости, что было бы при том же среднем давлении в пласте (линзе) в малоглинистом песчанике или при закачке вод пластовой минерализации. Кроме того, деформация глинистой составляющей в этом случае более существенна.

На рис. 6.1 показаны изменения дебитов и коэффициентов продуктивности по жидкости и нефти при изменении пластовых давлений и депрессий в скв. 9030, вскрывшей горизонт Д1 Абдрахмановской площади Ромашкинского месторождения [152].

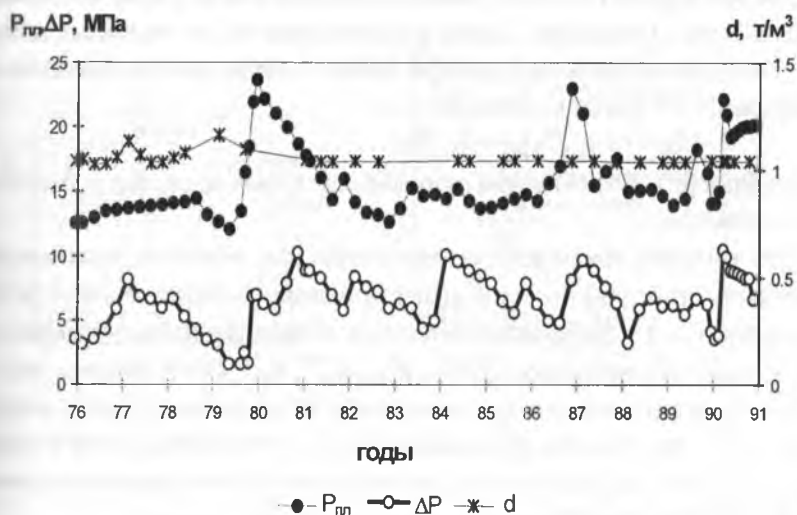
Видно, что снижение пластового давления после всплеска в 1980г. (рис. 6.1.а) ведет к снижению дебитов и коэффициентов продуктивности (рис. 6.1.б). При этом наблюдается гистерезис продуктивности, т.е. их значения не восстанавливаются после увеличения пластовых давлений и депрессий (в 1987г. и 1990г.), хотя некоторый рост коэффициентов продуктивности замечен (рис. 6.1.б).

Изменение минерализации закачиваемой воды существенно влияет на продуктивность скважин горизонта Д1 Ромашкинского месторождения. Начальная пластовая минерализация воды на этом объекте – 220-280 г/л (плотность 1,19 т/м<sup>3</sup>) [152]. В нагнетательные скважины закачивалась вода практически постоянной минерализации 50-70 г/л (плотность 1,05 т/м<sup>3</sup>). Следовательно, в призабойной зоне скв. 9030 вода плотностью 1,05 т/м<sup>3</sup> приведет к изменению состояния глинистых минералов, как из глинистого цемента, так и попавших из бурового раствора.

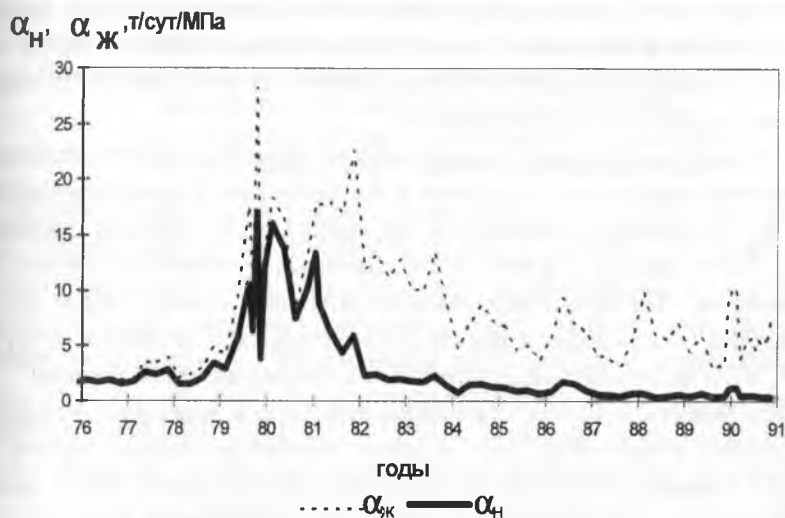
Вместе с тем, после 1980г. попутная вода в скв. 9030 была практически такой же, как закачиваемая (рис. 6.1.а). Следовательно, изменения продуктивности после 1980г. не могут быть связаны с изменением минерализации попутной воды, а являются следствием изменения упруго-пластичных свойств коллектора.

Примем значения  $\beta_n$  и  $\beta_v$  одинаковыми и равными  $0,001 \text{ МПа}^{-1}$ ,  $\beta_c = 0,00045 \text{ МПа}^{-1}$  (что соответствует сжимаемости на глубинах 1500-2000 м цементированных песчаников с глинистым цементом), а  $m = 0,123$  [152].

После пуска скв. 9030 уменьшение минерализации воды от 240 до 60 г/л приведет к уменьшению пористости  $m$  на 5% (в соответствии с зависимостями [124, 129]) и значение  $\beta^*$  (при постоянном  $\beta_c$ ) уменьшится на 4%.



а



б

Рис. 6.1. Изменения пластового давления  $P_{пл}$ , депрессии  $\Delta P$  и плотности закачиваемой воды  $d$  (а), коэффициентов продуктивности по жидкости  $\alpha_{ж}$  и нефти  $\alpha_n$  (б).



Для рассмотрения влияния глинистых минералов на  $\beta_c$  учтем, что пористая среда состоит из песчаного скелета и цементирующих его глинистых минералов. Тогда при сохранении структуры пористой среды (малом изменении минерализации или малых депрессиях)

$$\beta_c = (1 - K_{гн}^{об}) \beta_{п} + K_{гн}^{об} \beta_{г} \quad (6.4)$$

где  $\beta_{п}$  и  $\beta_{г}$  - коэффициенты сжимаемости песчаного скелета и глинистых минералов.

При значимых изменениях минерализации или депрессии, приводящих к изменению структуры пористой среды, изменение  $\beta_c$  будет зависеть от конкретных условий и требуются специальные экспериментальные исследования для определения зависимости  $\beta_c(P_{пл}, \sigma_{эфф}, K_{гн}^{об}, K_{гн}^a, C, T)$ . Вопросы математического моделирования упруго-пластической деформации грунтов исследованы в [74]. Для расчетов деформации пород в призабойных зонах к известным уравнениям деформации грунтов требуется добавить уравнение переноса солей [116, 118, 124, 129].

Взаимовлияние механических напряжений и физико-химических наноявлений на контакте жидкости с породой при вытеснении нефти оказывает значительное влияние на изменение фильтрационных свойств пласта и формирование его остаточного нефтенасыщения.

В промысловых условиях проявлением этих эффектов является характерное искривление индикаторных диаграмм к оси депрессии, сопровождающееся к тому же необратимым снижением коэффициента продуктивности скважины. Для оценки характера и уровня деформационных изменений проницаемости применяются специальные механические испытания образцов керна пород-коллекторов. Опыты проводились как на сплошных, так и на трещиноватых образцах, в том числе содержащих естественные макроскопические трещины.

Эксперименты на кернах терригенных коллекторов показывают, что создание больших депрессий на пласт вызывает деформацию скелета породы, ведущую к снижению проницаемости. При возвращении пород пласта в исходное состояние, их проницаемость обычно восстанавливается не полностью. Для пластов, представленных глинодержащими породами, снижение проницаемости наиболее существенно (в разы и даже в десятки раз), и имеет практически необратимый характер, что обусловлено пластическими деформациями грунтового скелета (рис. 6.2).

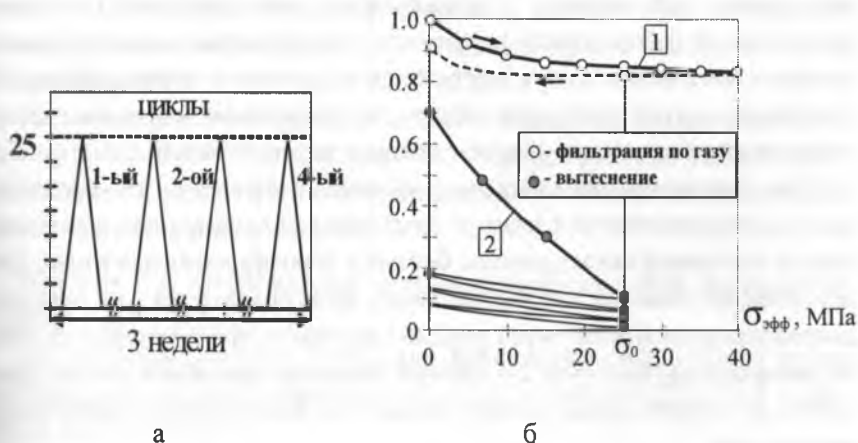


Рис. 6.2. Влияние свойств фильтрующегося флюида на деформационные изменения проницаемости низкопроницаемого песчаника пласта Д<sub>1</sub> Ромашкинского месторождения (проницаемость по газу 0,14 мкм<sup>2</sup>, проницаемость по воде – 0,04 мкм<sup>2</sup>) при циклическом объемном сжатии ( $\sigma_0 = 25$  МПа).

а – программа испытаний, б – изменение проницаемости.  
1 – фильтрация газа, 2 – фильтрация пресной воды.

Взаимовлияние механических напряжений и протекающих физико-химических явлений на контакте жидкости с породой (набухание глин, отрыв глинистых частиц, выпадение осадков, растворение и т.п.) при вытеснении нефти, оказывает значимое влияние на изменение фильтрационных свойств пласта и формирование его остаточного нефтенасыщения. Для исследования этих процессов на установке всестороннего сжатия, разработанной в ИПМех РАН [167], было испытано около двухсот образцов из кернового материала, отобранного с различных месторождений.

Результаты испытаний показали, что снижение пластового давления для большинства исследованных пород приводит к существенному снижению проницаемости. При этом отмечено, что наблюдающиеся в опытах изменения проницаемости напрямую связаны со структурными особенностями грунтового скелета.

Экспериментальные исследования выполнялись на образцах из кернов терригенных коллекторов Ромашкинского месторождения (песчаник, алевролит). В лабораторных испытаниях осуществлялось моделирование процесса вытеснения: а) при разгруженном грунтовой скелете образца; б) в условиях сжатия грунтового скелета, моделирующих пластовые; в) при циклически меняющемся уровне сжатия грунтового скелета.

При моделировании пластовых условий обнаружено, что проницаемость пород изменяется в разы по сравнению со случаем, когда напряжения на грунтовой скелет породы близки к атмосферному давлению. Моделирование показало, что в испытаниях, длившихся сутки, при прокачке дистиллированной воды через образцы песчаника при пластовых условиях наблюдалось более чем 2-х кратное снижение проницаемости по сравнению со случаем, когда скелет породы был разгружен от эффективных напряжений.

Были проведены эксперименты при циклических нагружениях. Обнаружено значительное (в несколько раз) снижение проницаемости породы с ростом напряжений на грунтовой скелет для всех циклов. Кроме того, наблюдается тенденция снижения проницаемости с ростом числа циклов (рис. 6.2) [167].

Исследования показали, что изменения проницаемости и пористости нефтяного коллектора зависят от: 1) его начальной проницаемости, распределения и количества глинистого материала (изменения в пласте и призабойной зоне будут различны), типа коллектора (терригенный, карбонатный), 2) динамики нагружения, 3) величины пластового давления, 4) минерализации воды, 5) неоднородности коллектора, 6) структуры порового пространства.

Были исследованы изменения проницаемости призабойной зоны пласта в процессе его вскрытия. Эти испытания показали, что падение проницаемости пород в этом случае в несколько раз выше, чем в условиях всестороннего сжатия. Для глинодержащих терригенных пород снижение проницаемости в призабойной зоне пласта при вскрытии пластов может быть в 2-3 раза большим и носит необратимый характер. В приствольных зонах резкое необратимое снижение проницаемости составляет от нескольких десятков до сотен процентов. В удаленной от скважины

части пласта уровень механогенного снижения проницаемости намного ниже – от нескольких процентов до первых десятков. Для карбонатных пород, наоборот, наблюдается рост проницаемости в призабойной зоне пласта [132, 167].

Нефтеотдача в очень большой степени зависит от абсолютных значений проницаемости. Поэтому технологии, регулирующие наноявления в коллекторе с учетом влияния его напряженного состояния, будут приводить к повышению нефтеотдачи.

### **Пример 6.2. Особенности компонентообмена при вытеснении нефти.**

Как показали расчеты [166], при вытеснении нефти водой может происходить переход компонентов нефти (таких как  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и другие) в водную фазу.

Компонентообмен между нефтью и водой при заводнении происходит в результате растворимости легких компонентов нефти в недонасыщенной ими закачиваемой в пласт воде. Если пластовая нефть содержит сероводород, то вследствие хорошей растворимости его в воде он начнет переходить в водную фазу и добываться вместе с ней. С учетом токсичности сероводорода степень влияния компонентообмена при разработке пластов с сероводородосодержащими нефтями нуждается в детальном исследовании.

Для изучения особенностей компонентообмена в нефтяных пластах наиболее реально использовать математическое моделирование процессов. Несмотря на большие сложности как гидродинамического (учет всех характеристик процесса в уравнениях математической модели), так и расчетного (сложность алгоритма, требования к объему памяти и скорости счета ЭВМ) характера, математическое моделирование в некоторых случаях при анализе сложных процессов имеет преимущество перед лабораторными исследованиями. Однако основные зависимости, используемые при математическом моделировании, основаны на более простых лабораторных экспериментах.

При математическом моделировании исследуемого процесса вода без каких-либо других компонентов вытесняла из пласта нефть сле-

дующего состава, %: C<sub>1</sub>-42; C<sub>2</sub>-8; C<sub>3</sub>-6; C<sub>4</sub>-3; C<sub>5</sub>-4; C<sub>6</sub>-1; Ф<sub>1</sub>-10; Ф<sub>2</sub>-2; Ф<sub>3</sub>-3; Ф<sub>4</sub>-1; N<sub>2</sub>-1; CO<sub>2</sub>-3; H<sub>2</sub>-16 (Ф<sub>1</sub>; Ф<sub>2</sub>; Ф<sub>3</sub>; Ф<sub>4</sub> – условные фракции для моделирования общих свойств нефти с температурой кипения соответственно 134<sup>0</sup>С, 224<sup>0</sup>С, 297<sup>0</sup>С и 320<sup>0</sup>С и плотностью соответственно 778 кг/м<sup>3</sup>, 831 кг/м<sup>3</sup>, 870 кг/м<sup>3</sup> и 897 кг/м<sup>3</sup>).

Плотность и вязкость нефти при давлении 30 МПа и температуре 105<sup>0</sup>С равны соответственно 450 кг/м<sup>3</sup> и 0,14 мПа.с, плотность и вязкость воды – соответственно 1014 кг/м<sup>3</sup> и 0,3 мПа.с. Пласт считался однородным с проницаемостью 0,03 мкм<sup>2</sup> и пористостью 0,09. Давление насыщения нефти газом 26 МПа. В расчетах использовали фазовые проницаемости для низкопроницаемых коллекторов и константы фазовых равновесий при давлении выше давления насыщения. Плотность воды считали линейно зависящей от давления с коэффициентом сжимаемости воды, лишенной растворенного газа,  $\beta_v^0 = 5 \cdot 10^{-5} \text{ МПа}^{-1}$ .

При математическом моделировании процесса рассматривали изотермическую фильтрацию N-компонентной смеси, состоящей из компонентов углеводородных и неуглеводородных (азота, диоксида углерода, сероводорода). Последним компонентом является водный. Были добавлены формулы для расчета плотности воды по линейной зависимости от давления с коэффициентом сжимаемости воды  $\beta_v$  который определяется массовой и мольной долями растворенных в воде компонентов [166]. Параметр  $\beta_v$  находили по формуле

$$\beta_v = \beta_v^0(1 - \epsilon\Gamma),$$

где  $\epsilon=0,01 \text{ т/м}^3$  - коэффициент;  $\Gamma$  - содержание растворенного газа в воде (м<sup>3</sup>/т), причем  $\Gamma$  можно определить, зная состав воды, т.е. с<sub>i</sub>.

Из расчетов следует, что компонентообмен между нефтью и водой существенно изменяет вязкость  $\mu_n$  и плотность  $\rho_n$  нефти. Если рассматривать эти перемены на момент прокачки одного порового объема воды, то наиболее существенные изменения будут в радиусе 50-100 м от нагнетательной скважины (при расстоянии между скважинами L=500-1000 м). Для водонасыщенности 0,15 значения  $\mu_n$  и  $\rho_n$  изменяются только в зоне нагнетательной скважины, причем  $\mu_n$  на

7%, а  $\rho_n$  – 2,5%. Для водонасыщенности 0,5 процесс перемены свойств нефти захватывает уже большую часть пласта. При этом максимальное изменение  $\mu_n$  в указанной зоне произошло на 41%,  $\rho_n$  – на 11,4%. В случае, когда водонасыщенность равна 0,85, процесс захватывает все зоны пласта и  $\mu_n$  меняется в зоне нагнетательной скважины уже в 2,5 раза и в зоне добывающей скважины – на 15%, а  $\rho_n$  соответственно на 27,3% и 4,9%. При увеличении объемов прокачки зона изменений  $\mu_n$  и  $\rho_n$  будет увеличиваться и в пределе промытой водой части пласта  $\mu_n$  и  $\rho_n$  остаточной нефти будут значительно отличаться от аналогичных параметров начальной.

Расчеты показали, что в воде растворяются только легкие компоненты:  $H_2S$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$  и частично  $C_2H_6$ . Вода после установления равновесия с нефтью без изменения состава продвигается по пласту и вытесняет нефть исходного состава.

Таким образом, первоначально источником легких компонентов для водной фазы является только часть компонентов нефти. При указанных выше параметрах (на момент прокачки одного порового объема воды,  $L=500-1000$  м) размер этой зоны равен 200-400 м. По мере увеличения объема прокачки, размер зоны, отдающей из нефти в воду легкие компоненты будет расти.

Был проведен расчет компонентоизвлечения для варианта вытеснения нефти водой при площадной расстановке скважин. Существенное увеличение отбора получено для  $H_2S$  и  $CO_2$  и незначительное для выноса  $CH_4$ . Коэффициент компонентоизвлечения для  $H_2S$  увеличился на момент времени 20 лет от 0,465 до 0,5, для  $CO_2$  – от 0,465 до 0,487. Если нефть не содержит хорошо растворимых в воде компонентов ( $H_2S$  и  $CO_2$ ), то компонентоизвлечение изменяется незначительно.

Переход компонентов нефти в воду изменяет не только компонентоизвлечение, но и сжимаемость воды и нефти в процессе вытеснения. Расчет влияния компонентообмена на коэффициент сжимаемости нефти в процессе вытеснения показал, что в основном он будет изменяться в промытой водой зоне, где  $\beta_n$  уменьшится на 40% [166].

Казалось бы, в чем проблема увеличения выхода  $H_2S$  на 3,5%. Но этот пример был посчитан для условий месторождения Тенгиз, где содержание  $H_2S$  составляло около 20% [124, 129]. При этом для обессеривания нефти строился завод. Так вот, увеличение количества  $H_2S$  в продукции скважин требовало либо увеличить на эти же 3,5% перерабатывающую мощность завода, либо при заданной перерабатывающей мощности уменьшить на 3,5% уровень добычи нефти. А это уже сотни тысяч тонн [124, 129].

Столь же актуален для условий месторождения Тенгиз вопрос о сжимаемости пласта в процессе заводнения, поскольку усадка поверхности над месторождением Тенгиз с толщиной продуктивного пласта более 1 км имеет важнейшее значение для этой территории [124, 129, 156].

Поэтому облагораживание закачиваемой воды добавками, регулирующими наноявления ионнообмена, имеет огромную практическую значимость.

### **Пример 6.3. Влияние пористой среды на фазовые равновесия.**

Исследованиями показано, что теплоемкость льда в окрестности точки плавления в объеме и в пористой среде с характерным размером частиц 20 нм сильно отличается (рис. 6.3) [6]. Это означает, что плавление льда начнется более чем на  $20^\circ C$  раньше, чем при нулевой температуре, как это следует из замеров в объеме. Данный вывод означает, что при расчете растепления скважин в многолетне мерзлых породах надо ориентироваться не на нуль, а на  $-20^\circ C$ .

Столь же значимо влияние пористой среды на равновесие в системе «вода-гидрат метана-метан» (рис. 6.4) [100]. Как следует из результатов замеров, давление, необходимое для разрушения газогидратов в пористой среде на 1-2 МПа выше, чем это следует из замеров в объеме. Это отличие увеличивается с уменьшением размеров пор. Поэтому для разрушения газогидратов в стволе скважины и в месторождении газогидратов (в пористой среде) требуются давления, отличающиеся на несколько МПа.

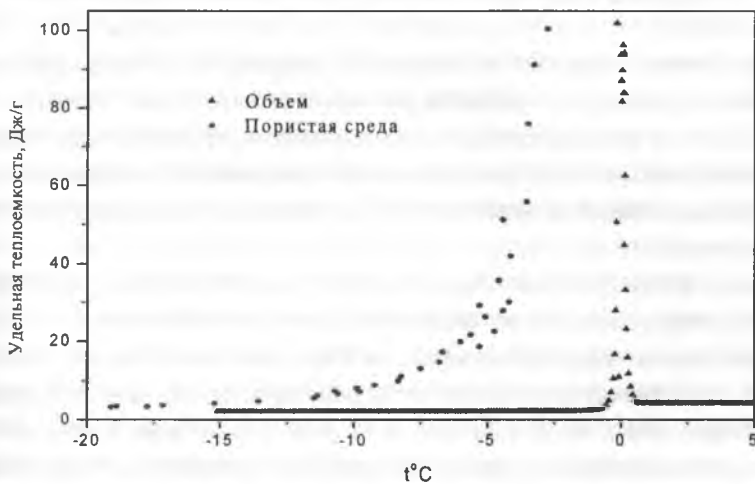


Рис. 6.3. Удельная теплоемкость льда в окрестности точки плавления в объеме ( $\blacktriangle$ ) и в пористой среде с характерным размером частиц 20 нм ( $\bullet$ ).

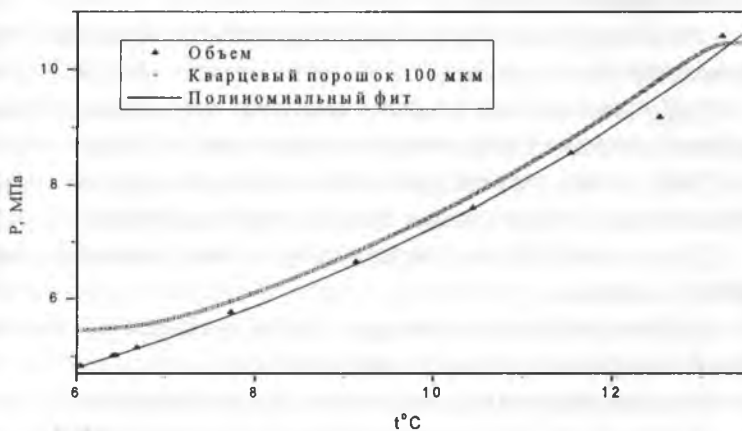


Рис. 6.4. Кривая равновесия системы «вода-гидрат метана-метан» в объеме ( $\blacktriangle$ ) и в пористой среде с характерным размером зерен 100 мкм ( $\bullet$ ).



## 7. Классификация нанотехнологий в добыче нефти и газа

Как отмечено выше, нефть, безусловно, наножидкость. Кстати, как и вода. Но никто же не станет утверждать, что приготовление пищи – это нанотехнология. Поэтому не все процессы выгеснения нефти из пористых сред являются нанотехнологиями. Хотя существует много наноявлений в нефтегазовых пластах, кроме влияния асфальтенов, регулирование которых производится на макроуровне.

Автор считает необходимым подчеркнуть, что нанотехнологии для добычи нефти газа и нанотехнологии в добыче нефти газа – это большие, но разные группы технологий. Так к нанотехнологиям в добыче нефти газа относятся технологии воздействия на нефтегазовый пласт и продукцию скважин, а к нанотехнологиям для добычи нефти газа относятся технологии переработки и транспорта нефти, непосредственно бурения скважин и создания специфического нефтегазового оборудования.

Эффективность выгеснения нефти из нефтяных пластов определяется разномасштабными процессами.

По применяемым средствам мероприятия воздействия на нефтяные пласты могут быть разделены на [132]:

- Уточнение Системы разработки (уплотнение сетки скважин, группирование объектов и пластов),
- Гидродинамические (циклика, изменение направления потоков, изменение депрессии в добывающих или нагнетательных скважинах),
- ТехНические (гидроразрыв, горизонтальные и наклонно-направленные скважины, зарезка боковых стволов, перфорация, режим бурения),
- Химические (ПАВ, полимеры, щелочи, кислоты, эмульсии, соли, гели, ШФЛУ, силикаты),
- Газовые (углекислый, углеводородный и дымовой газы, азот, водогазовые смеси, пены, термонеустойчивые агенты),
- Тепловые (горячая вода, пар, горение, термогенерирующие агенты),
- Физические (магниты, вибротехнологии, электровоздействие),
- Биологические (на основе биотехнологий)
- комбинированные (К – из первых трех групп, КХ – не только).

Заглавные буквы в названиях групп технологий позволяют более кратко записывать тип мероприятия. При воздействии на нефтегазовые пласты к числу газовых технологий, безусловно, относится сайклинг-процесс, а к числу химических технологий – закачка воды с регулируемым химическим составом на барьер между нефтяной оторочкой и газовой шапкой.

С-технологии, основанные на изменении расстановки скважин, имеют характерный масштаб сотни метров. ТН-технологии гидроразрыва и горизонтальных скважин – десятки и сотни метров. ТН-технологии перфорации – метры. Х-технологии ликвидации заколонных перетоков – сантиметры и не могут быть отнесены к нанотехнологиям. КХ-технологии очистки закачиваемых вод, полимерные (загущающие), гелевые, полимер-дисперсные, водогазовые – микроны, и также не могут быть отнесены к нанотехнологиям [102].

Как следует из определения наноауки, к нанотехнологиям следует отнести технологии, регулирующие вытеснение нефти в пористых средах на наноуровне. Поэтому к нанотехнологиям относятся Т, Ф, Б -технологии. Г и Х-технологии занимают промежуточную позицию между нано- и макротехнологиями в зависимости от применяемых реагентов и механизма их взаимодействия с нефтяным коллектором [102].

К нанотехнологиям относятся технологии, основанные, в первую очередь, на регулировании зарядовых взаимодействий (как уже отмечалось выше, технологии регулирования смачиваемости, состояния глин, межфазного массобмена). К нанотехнологиям также относятся технологии регулирования толщины пленок жидкостей на поверхности пород, химического состава подаваемых в скважины агентов, термотехнологии, биотехнологии, технологии на основе применения физических полей. Безусловно, к нанотехнологиям относится такая газохимическая технология как применение пен, основанная на наноявлении смачиваемости, и регулируемая на наноуровне.

Традиционные модели многофазной фильтрации в пористых средах (теоретические и экспериментальные) основаны на крупномасштабных моделях пористых сред с характерным размером элемента пористой среды от сантиметра и более. В этих моделях капиллярными эффектами на наноуровне (капиллярный гистерезис) пренебрегалось [18].

В соответствии с открытием [125-127, 129] именно величина капиллярного гистерезиса в системе «нефть-вода-порода» определяет макропара-

метры нефтьегтеснения. Величина капиллярного гистерезиса зависит от смачивающих свойств поверхности пород, определяемых зарядовыми взаимодействиями [69, 77, 80, 125-127, 129, 132, 140, 168].

Зарядовые взаимодействия определяют распределение фаз в поровом пространстве при различных компонентном и ионном составах фаз, особенности фильтрации воды, нефти и газа, поведения глин, образования газогидратов и асфальто-смолисто-парафинистых отложений (АСПО) [102-179].

Технологии заводнения с применением поверхностно-активных веществ основаны на повышении нефтьегтесняющих свойств воды путем активации капиллярных и диффузионных процессов молекулярного вытеснения нефти со сниженным межфазным натяжением [102].

В основе применения алкилированной серной кислоты для повышения нефтеотдачи пластов лежит комплексное воздействие молекул этого реагента на молекулы минералов скелета пласта с образованием анионоактивных ПАВ.

Управление молекулярной структурой подземных флюидов лежит в основе ряда микробиологических технологий увеличения нефтеотдачи. Так, аэробные углеводородоокисляющие бактерии переводят в подвижное состояние молекулы парафиновых углеводородов нефти [27].

Нефтяные компании проявляют все возрастающий интерес к модификации молекулярных систем в нефтяных пластах с помощью волновых технологий с использованием излучений различной природы, частоты и интенсивности. В настоящее время термин «наножидкость», главным образом, используют для описания суспензий (коллоидных систем с твердой дисперсной фазой). Однако намечается тенденция к расширению понятия, то есть дисперсной фазой в наножидкостях могут быть наночастицы любой природы. Результаты исследований позволили сделать вывод о том, что сырые нефти представляют собой так называемые «ассоциативные наножидкости». В связи с этим многие традиционные технологии разработки месторождений подлежат пересмотру и должны проектироваться с учетом комплексных фазовых диаграмм находящихся в нефти нанокolloидов, формируемых, в основном, асфальтенами [27].

В числе важнейших научно-технических проблем нефтегазодобычи вице-президентом РАН академиком Н.П.Лаверовым отмечены: разработка

математических моделей управления процессами извлечения нефти с использованием химических, физических, тепловых и иных методов воздействия на пласт; промышленная разработка и применение новых технологий нефтегазодобычи; создание и освоение технологий сжижения природного газа [44]. Фактически поставлена задача создания программных комплексов (ПК), адекватно учитывающих наноявления в нефтегазовых пластах.

По реализуемым режимам разработки пластов технологии могут быть разделены на первичные, вторичные и третичные. Первичные – на основе естественных режимов разработки (без специального поддержания пластового давления), вторичные – на основе поддержания пластового давления применением заводнения для нефтяных или сайклинг-процесса для газовых залежей, третичные – на основе поддержания пластового давления применением химических реагентов и физических полей. Такое разделение по режимам является общепринятым в международном плане, поскольку за рубежом (особенно в США) принято сначала извлекать нефть на упругом режиме, и только потом в некоторый момент начинать заводнение [70].

В России же заводнение на более 90% запасов было применено с самого начала, и поэтому часто возникала терминологическая путаница, когда заводнение считалось первичным режимом, а закачка, скажем, растворов полимеров, вторичным. Фактическая точка в этой российской дискуссии была поставлена член-корр. АН СССР М.Л.Сургучевым [70], предложившим придерживаться международной классификации.

Развитие нефтегазовых нанотехнологий вызвано необходимостью повышения выработки месторождений нефти и газа, поскольку потенциал традиционных технологий исчерпан (рис. 1.1). Так, потенциал (нефтеотдача) первичных способов разработки составляет 5-40% (5-10% при нефти с малым газосодержанием, 5-25% при нефти с большим газосодержанием, 10-40% при подгазовой нефти в нефтегазовой залежи с газовой шапкой). При применении вторичных способах разработки на основе заводнения нефтеотдача составляет 20-40%. И только третичные способы имеют потенциал 30-70% [169].

Как следует из данного раздела, большинство третичных способов относится к нанотехнологиям, которые охватывают почти все запасы нефти России (табл. 1.1 и 1.2).

## 8. Особенности гидратообразования

В 1961г. было зарегистрировано открытие российских ученых, возвестившее о новом природном источнике углеводородов – газогидратах [64]. Газогидратные залежи найдены в северных районах Западной Сибири и на Дальнем Востоке России, на Аляске и в Канаде, а позднее во многих других странах. Огромные ресурсы газогидратов также сосредоточены на шельфе России.

По современным оценкам количество газа в газогидратных залежах на нашей планете составляет  $(16-14000)10^{12}$  кубометров. Это энергетический резерв человечества более чем на тысячу лет, отменяющий беспокойство об обеспеченности энергоресурсами. Поэтому разработка газогидратных месторождений – важная мировая научно-техническая проблема.

Добыча, транспортировка и переработка газогидратов достаточно сложна. Основные запасы природного газа метана находятся в твердой гидратной форме (при атмосферном давлении разлагаются при температуре минус 29°С). Поэтому авторами открытия [64] были предложены для добычи газа из газогидратных месторождений повышение температуры или снижение давления.

Однако разработка месторождений газогидратов таким способом не получила распространения из-за стоимости добычи. Так, Мессояхинское месторождение газогидратов в России разрабатывается с помощью закачки метанола для расщепления газогидратов. Из-за высокой стоимости метанола этот проект оказался не рентабелен, хотя современное удорожание энергоресурсов может изменить оценку рентабельности этой технологии.

Фундаментальные исследования физико-химических свойств газогидратов ведутся десятки лет, но общепринятой технологии разработки таких объектов так и не создано.

На взгляд автора, проблемы с поиском эффективных технологий разработки газогидратных залежей связаны с представлениями об их химической (наноразмерной) структуре. Считается, что гидраты относятся к веществам, в которых молекулы одних компонентов размещены в полостях решетки между узлами ассоциированных молекул другого компонента [46]. Такие соединения обычно называют соединения включения (клатраты).

Большой вклад в исследования структуры газогидратов сделан российским ученым Б.А.Никитиным в период 1936-1952гг. [46]. Именно он ввел понятие «газовые клатраты», в которых молекулы газа («гости») включаются в полость, образованную молекулами воды за счет водородных связей («хозяевами»). Клатраты (в переводе с латинского – защищенный решеткой, заключенный) – это такие соединения, которые образованы включением молекул (гостевых) в полость каркаса из других молекул (хозяева).

Общепринятая теория образования гидратов природных газов рассматривает чисто механистический подход, когда молекула углеводорода входит в полость кристалла воды и находится в ней (из-за невозможности выхода) с образованием соединений-включений, которые, как указывалось выше, носят название «клатрат» [46]. Считается, что между молекулами «гостя» и «хозяина» не может существовать никакого взаимодействия кроме незначительных сил Ван-дер-Ваальса, а также сил типа водородной связи между атомами молекулы «хозяина». И поиск технологий расщепления газогидратов основывался на том, что молекулы гидратообразователей в полостях между узлами ассоциированных молекул воды гидратной решетки удерживаются с помощью Ван-дер-Ваальсовых сил.

Поскольку вода при кристаллизации может образовывать два типа структур, то гидраты также образуются в виде двух структур, полости в которых частично или полностью заполняются молекулами гидратообразователей. С этой точки зрения и производятся все технологические операции по предупреждению и удалению гидратообразований в технологическом оборудовании – в основном за счет снижения влажности продукции газовых скважин или попутно извлекаемого с нефтью газа с применением, например, хлористого кальция, а в промышленных масштабах – с использованием метанола [46].

В то же время представляет определенный интерес теория донорно-акцепторной связи (теория Льюиса) [58]. Согласно теории Льюиса, если в составе молекулы *A* имеется атом, обладающий свободной парой электронов или их избытком, этот атом имеет тенденцию использовать эти электроны для связи с другими частицами (молекулами). С другой стороны, если в молекуле *B* имеется атом с незаполненной электронной обо-

лочкой, то этот атом имеет тенденцию пополнять свой внешний электронный слой путем использования чужих электронов. Таким образом, молекула *A* и молекула *B* в зависимости от электроотрицательности и электроположительности определенных атомов в их составе могут образовывать новые соединения. Атом, имеющий избыток электронов, носит название донора. Атом, имеющий дефицит электронов, называется акцептором [58]. Связь во вновь образованной молекуле за счет атомов донора и акцептора носит название донорно-акцепторной.

Вода диссоциирует на ионы водорода (протон) и гидроксила [58]. Абсолютное количество протонов в воде составляет  $10^{-7}$  г-ион/л. Очевидно, что внедрение протона в молекулу метана еще более вероятный процесс по сравнению с внедрением молекулы воды. Однако протон может существовать только в жидкой фазе.

Поэтому вполне возможен такой механизм образования газового гидрата: сначала происходит конденсация паров воды, затем происходит ее диссоциация, затем она взаимодействует с углеводородом, и в итоге – образование газогидрата за счет внедрения иона  $\text{CH}_5^+$  с зарядом протона [72].

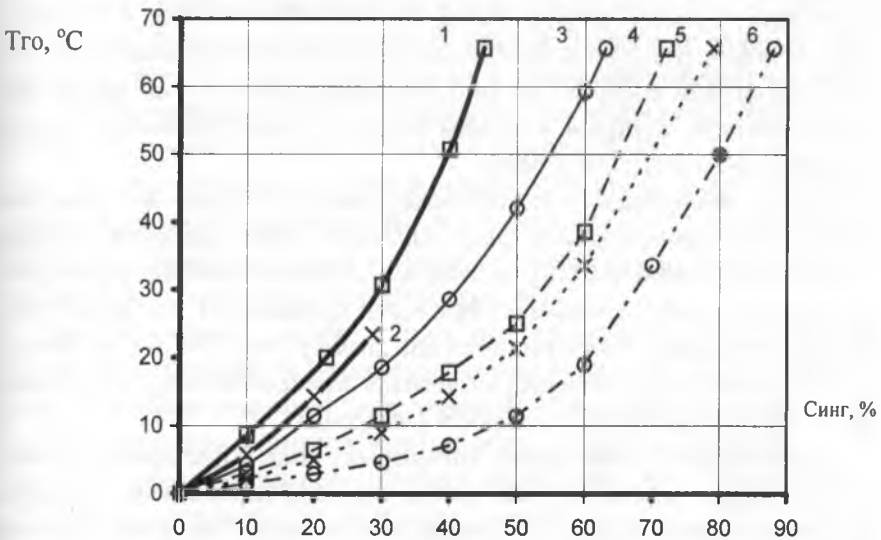
Существование иона  $\text{CH}_5^+$  (этот ион носит название метоний) доказано экспериментально в 1952г. [72]. Поэтому можно предсказать существование многочисленных соединений метана в водных растворах. Однако донорно-акцепторная связь в ионе метония должна быть значительно слабее по сравнению с чисто ковалентной связью в ионе аммония. Поэтому гидратные соединения метония могут существовать в более жестких термодинамических условиях (при высоких давлениях и низких температурах).

Вышеизложенное является достаточно убедительным аргументом в пользу того, что теория гидратообразования должна основываться на существовании иона метония [160].

Известные результаты лабораторных исследований по определению равновесного состояния в зависимости от концентрации кислых газов показывают, что в кислых газах температура гидратообразования значительно повышается, что подтверждает изложенный выше механизм [160]. В свете изложенного можно предположить, что в кислых газах (растворах) способность к гидратообразованию должна увеличиваться.

**Пример 8.1. Регулирование гидратообразования на основе иона метония.**

На рис. 8.1 приведены результаты лабораторных исследований по изменению температуры образования газовых гидратов в зависимости от вида ингибитора и его концентрации [160].



**Рис. 8.1. Зависимость температуры гидратообразования  $T_{гo}$  от вида ингибитора и его концентрации  $Синг$ .**

При этом на рис. 8.1 использованы следующие условные обозначения для кривых: 1 – водный раствор щелочи; 2 – хлористый кальций; 3 – раствор аммиака; 4 – метанол; 5 – диэтиленгликоль; 6 – глицерин. Из рис. 8.1 видно, что водные растворы щелочи являются наиболее эффективными ингибиторами образования газовых гидратов из промышленно используемых реагентов, что подтверждает предложенный механизм образования и разрушения газогидратов [160].

Наноразмерный подход с учетом влияния иона метония может явиться основой для поиска новых реагентов и технологий регулирования состояния газогидратов, что позволит ввести эти месторождения в разработку в ближайшие годы [150].



### 9. Влияние углеводородных ассоциатов в нефти на характер закона фильтрации

Нефть сама по себе является весьма сложной системой и при изучении особенностей ее поведения необходимо учитывать ее дисперсную структуру. Исследования последних лет показали, что вследствие многокомпонентности вещественного состава фильтрующейся водогазонефтяной смеси, и, в первую очередь, нефти, существенно изменяются гидродинамические закономерности движения флюида в пласте. Это связано с проявлением многочисленных физико-химических процессов, в которых участвуют диспергированные в нефти углеводородные частицы и порода.

В результате проведения теоретического анализа и экспериментальных исследований с привлечением методов ЭПР, ДЭЯР, фильтрационных экспериментов, было установлено [16], что асфальто-смолистые компоненты находятся в природной нефти главным образом в виде ассоциатов, из которых формируются нитевидные структуры, имеющие диаметр около 2-4 нм, соответствующий размеру асфальтенового ассоциата, и переменную длину (от нанометров до микрон), зависящую от скорости фильтрации.

При этом время установления стационарного режима фильтрации зависит от того, увеличивается или уменьшается в момент переключения скорость фильтрации (расход жидкости). Стандартная методика определения фазовых проницаемостей требует установления режима стационарной фильтрации не только после изменения соотношения фаз в потоке, но и при изменении скорости фильтрации. При проведении фильтрационных экспериментов после увеличения потока время установления стационарного расхода  $t_1$  составило примерно 120с. В случае переключения на меньший поток время установления новой стационарной величины перепада давления на керне  $t_2$  составляет 3-6 тыс.с [140].

Существенное отличие времен установления новой стационарной величины перепада давления становится понятным с учетом влияния нитяных структур асфальтеновых ассоциатов, когда вязкость нефти в поре определяется средней равновесной длиной нити. При этом  $t_1$  определяется сравнительно быстрым процессом разрыва нитей на более мелкие куски (и соответственным уменьшением вязкости), а  $t_2$  определяется процессом роста нити до новой

средней равновесной длины, который гораздо медленнее, поскольку этот процесс контролируется диффузией.

Неподвижные нити препятствуют движению нефти. Длина неподвижных нитей, обусловленная гидродинамическими силами (градиентом потока внутри поры), по аналогии с длиной удерживаемого породой целика нефти [124], практически обратно пропорциональна скорости потока  $Q$ . Перепад давления линейно зависит от микроскопической вязкости. Влияние нитей на микроскопическую вязкость аналогично влиянию в случае разбавленных полимеров, т.е. микроскопическая вязкость пропорциональна квадратному корню длины нити, что показано лауреатом Нобелевской премии Ж.-П. де Женем [16]. Таким образом, получается, что перепад давления практически пропорционален квадратному корню расхода  $Q$ . Из этого подхода следует, что  $\text{grad } P = A \cdot Q^{0.5}$  [140]. Такая зависимость вполне соответствует известным реологическим зависимостям для нефтяных дисперсных систем [71].

Для лабораторного подтверждения этой зависимости были обработаны эксперименты по замерам зависимостей перепада давления  $\text{grad } P$  от  $Q$  по методу наименьших квадратов. Выполненные [140] эксперименты показали, что в пористых средах имеет место такая же зависимость вязкости нефтяных дисперсных систем от длины асфальтеновых наноагрегатов, что и в вискозиметре. Полученные результаты для аппроксимирующей функции  $\text{grad } P = A Q^n$ , при последовательных изменениях направлений фильтрации на противоположные имели показатели степени 0,58, 0,63, 0,47 [140]. Видно весьма разумное согласие эксперимента и проведенного теоретического анализа. Естественно, что отличие закона фильтрации от линейного зависит от количества асфальтеновых ассоциатов в нефти.

Все это означает необходимость учета наноструктуры нефти при расчетах ее вытеснения в пористых средах и притока в скважину.

### **Пример 9.1. Термополимерные технологии.**

Для снижения вязкости нефти применяются различные термические технологии [41, 70]. Существует много термических технологий: закачка горячей воды, пара, внутрипластовое горение и т.д.

Из опыта известно, что разработка месторождений с высоковязкой нефтью традиционными методами (заводнением) не дает возможности достигнуть

высоких текущих технологических показателей и достаточно существенных значений нефтеотдачи. Технология термополимерного воздействия (ТПВ) предназначена для более рациональной разработки месторождений, относящихся к сложнопостроенным и многопластовым, содержащим высоковязкую нефть в трещиновато-поровых карбонатных коллекторах.

Теоретические и экспериментальные исследования позволили следующим образом охарактеризовать механизм нефтеотдачи при использовании технологии ТПВ [41, 175].

В трещиновато-поровом карбонатном коллекторе извлечение нефти происходит в результате гидродинамического (из трещин) и капиллярного (из матрицы) механизма вытеснений. Нагретый до заданной температуры раствор полиакриламида (ПАА) при закачке в пласт вытесняет в первую очередь нефть из существующей в карбонатном коллекторе естественной системе трещин. Эффективная вязкость нагнетаемого нагретого раствора ПАА невысока и составляет 1,5-2 мПа·с при температуре 85-90°С. По мере продвижения раствора ПАА по пласту происходит теплообмен и нагревание матричных частей пласта, где вязкость вытесняемой нефти уменьшается. Сам же раствор постепенно остывает и эффективная вязкость его увеличивается. Общие гидравлические сопротивления пласта возрастают, в связи с чем неизбежно увеличивается доля раствора, поступающего из трещин в матрицу. Благодаря прогреву пласта увеличивается скорость капиллярной пропитки блоков, за счет которой извлекается нефть из малопроницаемой матрицы. Тем самым, увеличивается общий охват пласта воздействием, и достигается высокая нефтеотдача.

Одним из преимуществ способа ТПВ является уменьшение общего количества рабочего агента, необходимого для нагрева, поскольку создание «теплового охвата» не требует таких больших количеств закачиваемого теплоносителя, как в случае воздействия на пласт горячей водой.

Технология ТПВ положительно влияет на приемистость нагнетательных скважин. Опыт разработки месторождений показывает, что, как правило, использование «холодных» полимерных растворов снижает приемистость нагнетательных скважин. Поэтому для того, чтобы поддержать заданные темпы закачки на установленном уровне, приходится повышать давление закачки. Из-за опасности гидравлического разрыва пласта этот параметр приходится ограничивать. Учитывая то, что «горячий» полимерный раствор нагнетается в

пласт при 80-90°C, вязкость его снижается в 2,5-3 раза, что позволяет увеличить приемистость нагнетательных скважин в соответствующее число раз.

По полученным промысловым данным в ОАО Удмуртнефть был оценен прирост в нефтеотдаче. Результаты показали, что применение ТПВ увеличило нефтеотдачу на 11,6% по сравнению с заводнением, на участке с полимерным воздействием без добавки тепла – на 8,6% по сравнению с заводнением [41, 175].

Развитие термических технологий [41] привело к существенному росту добычи в ОАО «Удмуртнефть», где запасы характеризуются высокой вязкостью нефти. Весьма эффективны термические технологии и для более широкого круга геолого-промысловых условий [169].

### **Пример 9.2. Реагентное снижения вязкости нефти.**

Применение тепловых методов позволяет снизить вязкость нефти и, тем самым, увеличить нефтеотдачу. Ограничением тепловых методов является глубина залегания пласта (до 1 км), поскольку при движении по НКТ закачиваемый агент остывает [70].

С целью повышения теплоемкости закачиваемого агента и, тем самым, расширения диапазона и повышения технико-экономических характеристик теплового воздействия (паротеплового, внутрислоевого горения, закачки горячей воды, термохимического воздействия) и нефтеотдачи пластов, были предложены добавки в закачиваемый агент. Так, в перегретый пар, полученный из растворов углекислого и двууглекислого аммония, – добавки ароматических углеводородов и элементарной серы, а при внутрислоевом горении, закачке горячей воды и термохимическом воздействии – дополнительной закачки оторочки суспензии элементарной серы в ароматических углеводородах [143].

При добавлении ароматических углеводородов в паровую фазу, повышается удельная теплоемкость нагнетаемого пара, поэтому возможно существенное увеличение энергоемкости рабочего агента. Кроме того, уменьшить вязкость нефти можно уменьшением длины асфальтеновых наноагрегатов. Добавление ароматики способствует растворению асфальтенов, что снижает вязкость нефти и должно способствовать повышению нефтеотдачи пластов. А в результате добавки элементарной се-

ры при повышенных температурах разрываются связи в молекулах высокомолекулярных углеводородов алифатического ряда (уменьшается длина асфальтеновых наноагрегатов), что также способствует снижению вязкости нефти.

Опыты по определению эффективности предлагаемого способа проводились на специальной установке, состоящей из модели пласта и приспособлений, предназначенных для охлаждения, сепарации, сбора и замера нефти и воды.

Модель пласта набивалась песчаником, аналогичным Мордово-Кармальскому месторождению, содержащему высоковязкую нефть, близкую по свойствам к битумам. Проницаемость по воде составила  $5,0 \text{ мкм}^2$ . После насыщения модели высоковязкой нефтью общая нефтенасыщенность составила  $0,81$ .

Эксперименты с применением пара, полученного из раствора углекислого аммония и ароматических углеводородов, показали увеличение выхода нефти (коэффициента вытеснения) на  $15,5\%$  с  $75,5\%$  до  $91\%$ , по отношению к закачке пара без добавок. Эксперименты с дополнительной добавкой серы показали, что выход нефти увеличивается еще на  $3\%$  [143].

Для выделения серосодержащих соединений после добычи нефти может быть использован ряд реагентов [143], взаимодействующих с меркаптанами, сульфидами, сероводородом и другими серосодержащими компонентами нефти с образованием сульфида железа и газовой фазы, которую составляют окись углерода  $\text{CO}$  и водород  $\text{H}_2$ . Серосодержащие соединения обладают значительными дипольными моментами, ввиду чего их молекулы ассоциированы, что увеличивает вязкость нефти. После разрушения серосодержащих соединений вязкость нефти снижается.

Эксперименты показали, что уменьшение вязкости нефти после выделения серосодержащих соединений составляет  $1,4$ - $1,6$  раз, что также приведет к увеличению нефтеотдачи. Расчетная оценка увеличения нефтеотдачи за счет реагентного уменьшения вязкости нефти показала [124, 129], что для условий лабораторного вытеснения нефти и для промысловых условий прирост нефтеотдачи составит  $4\%$  и  $7\%$ , соответственно.

### **10. Механизм вытеснения нефти в пористых средах**

За время работы в нефтяной отрасли у автора сформировалось устойчивое убеждение в том, что несовпадение результатов расчетов технологических показателей добычи нефти с фактическими, объясняется недостаточно глубокими представлениями о физико-химических основах процесса многофазной фильтрации [123, 124, 129]. Сегодня можно сказать более четко – недостаточно глубокими представлениями о наноразмерных явлениях при многофазной фильтрации в пористых средах.

До тех пор пока изучались и проектировались относительно простые процессы поддержания пластового давления в относительно хороших геолого-физических условиях (заводнение или закачка полимерных растворов в коллекторах с малой расчлененностью и высокой проницаемостью), расчеты на базе традиционных моделей типа Баклея-Леверетта с традиционно замеренными фазовыми проницаемостями устраивали проектировщиков. Переход к более сложным процессам заводнения и коллекторам с малой проницаемостью привел к тому, что для близкого совпадения расчетных и фактических данных потребовалось ввести зависимость фазовых проницаемостей от проницаемости пористой среды, ее вещественного состава, скорости вытеснения и капиллярных сил.

Иными словами, все наше незнание о наноявлениях в процессе многофазной фильтрации в пористой среде стали учитывать путем различных модификаций вида фазовых проницаемостей. В простых случаях этот путь оказался результативен, в сложных же приводил к тому, что необходимая для адекватного определения фазовых проницаемостей и расчета по ним информация могла быть получена только через нефтеотдачу (добычу нефти), т.е. ту величину, для определения которой фазовые проницаемости предназначались.

Анализ молекулярно-поверхностных нанопроцессов на границах раздела фаз в пористых средах привел автора к выводу об определяющей роли капиллярного гистерезиса в процессах вытеснения нефти в пористых средах [124-127, 129]. Величина капиллярного гистерезиса зависит от смачивающих свойств поверхности пород (определяемых зарядовыми взаимодействиями), шероховатости твердой поверхности и ее химической неоднородности [48, 68, 168].

С учетом этого автором была сформулирована закономерность вытеснения нефти в пористых средах, заключающаяся в том, что при вытеснении нефти из пласта путем нагнетания в него водного раствора нефть диспергируется на отдельные части (агрегаты, ганглии, блобы, целики, кластеры – макродиспергируется), распределение которых по размерам определяется капиллярным гистерезисом  $P_{12}$  в системе нефть-вода-порода [124-127, 129]. Построенная на этой основе гидродинамическая модель имеет название «модель DISPO».

Отметим, что и в гидрофильной, и в гидрофобной среде, капиллярный гистерезис направлен против движения вытесняемой нефти [15, 124-127, 129].

Отличие физико-химического (наноразмерного) подхода от чисто гидродинамического в том, что гидродинамический рассматривает процессы в пористых телах на базе механики сплошных сред, а физико-химический – на основе представлений о дисперсном наноразмерном состоянии пористых тел, которое и определяет специфику и механизм массообменных процессов [78]. Физико-химический подход базируется на анализе физико-химических и наногидродинамических процессов переноса газа, жидкостей и их паров в поровом пространстве. Действующее здесь поле поверхностных сил не только изменяет свойства флюида, но и влияет на кинетику массообменных процессов. В свою очередь, зависимость сил, действующих между частицами пористого тела, от состояния флюида приводят к тому, что в ходе процессов переноса может меняться пористая структура.

Нефтяной пласт представляет собой высокодисперсную систему с большой поверхностью границ раздела фаз и огромным количеством капиллярных каналов, в которых движутся жидкости, образующие мениски на границе раздела фаз. Механизм перемещения нефти в пласте и ее извлечение, во многом, определяется молекулярно-поверхностными процессами (нанопроцессами), протекающими на границах раздела фаз (породообразующие минералы – насыщающие пласт жидкости и газы – вытесняющие агенты) [78].

Для корректного описания нанопроцессов используется понятие элементарного физического объема (э.ф.о.), под которым понимается часть пористой среды, размер которой много меньше размера исследуемого тела и, одновременно, настолько велик, что в нем содержится достаточно большое число структурных элементов, позволяющее применять различные методы осредне-

ния случайных величин, причем уравнения для макропеременных должны быть получены осреднением локальных уравнений переноса в э.ф.о [78].

Расчеты с учетом наноявлений смачивания и проявления капиллярного гистерезиса (модель DISPO) показали, что имевшееся ранее представление по модели Баклея-Левретта о структуре распределения вытесняющей нефть воды (водонасыщенности) в пласте является только инженерным приближением реального распределения (рис. 10.1).

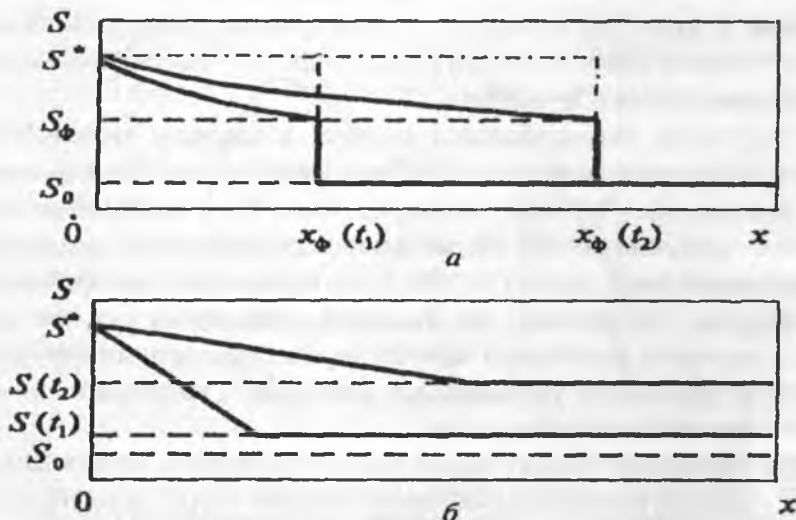


Рис. 10.1. Распределения водонасыщенности  $S(x)$  в моменты времени  $t_1$  и  $t_2$ :  
 а – по модели Баклея-Левретта. б – по модели DISPO.

$x_\phi$  – координата фронта вытеснения,

$S^*$ ,  $S_0$  и  $S_\phi$  – водонасыщенность предельная, начальная и на фронте вытеснения.

Штрих-пунктиром показано распределение водонасыщенности при поршневом вытеснении.

Видно, что в отличие от традиционной модели, где начальная водонасыщенность неизменна до подхода фронта вытеснения (зоны резкого роста водонасыщенности), учет наноявлений смачивания показывает рост водонасыщенности в целом по пласту. Это было сначала рассчитано, а затем подтверждено с помощью томографического изучения движения фаз в лабораторных моделях [124, 129]. Такие изменения водонасыщенности приводит к появлению воды в добывающих скважинах задолго до



подхода фронта воды (резкого изменения водонасыщенности), что существенным образом изменяет динамику технологических показателей.

Характерное значение капиллярного гистерезиса  $P_{12}=0,01-0,03$  МПа [32]. Выявление определяющей роли капиллярного гистерезиса [124-127, 129] показывает, что снижать значение  $P_{12}=\sigma_1 \cdot \cos(\theta_1)-\sigma_2 \cdot \cos(\theta_2)$  можно как уменьшая значения поверхностного натяжения на отступающей  $\sigma_1$ , и наступающей  $\sigma_2$  частях ганглии, так и приближая отступающий  $\theta_1$ , и наступающий  $\theta_2$  углы. Это позволяет, с одной стороны, расширить область увеличивающих нефтеотдачу реагентов, а с другой – еще раз проанализировать влияние уже используемых.

Поверхность микроорганизмов является в основном гидрофобной. Объем микроорганизмов может составить 0,0001 объема пор, а занимаемая поверхность – 0,1 поверхности пор. Более того, закачиваемая вода обычно охватывает 50-70% объема пласта. Следовательно, в достаточно существенной части пласта (до 20%) будет происходить гидрофобизация поверхности. Это означает, что изменение капиллярных сил при микробиологическом воздействии является весьма существенным фактором, наряду с традиционно учитываемыми факторами – выделением газовой фазы и снижением вязкости нефти.

Для обеспечения полного охвата пласта воздействием обычно закачивают оторочку поверхностно-активных веществ (ПАВ) концентрацией 1% и размером порядка 10 % объема пор пласта. Это означает, что закачиваемого реагента достаточно для изменения смачиваемости большей части поверхности коллектора [124, 129].

#### **Пример 10.1. Влияние макродисперсности нефти на КИН.**

Величина проницаемости традиционно используется в расчетах технологической эффективности и определяет темп и эффективность разработки месторождения. Однако представления о пластовом диспергировании нефти в процессе ее вытеснения водными растворами выявили еще одну сторону влияния капиллярного гистерезиса, кроме уже указанных выше. Оказывается, процесс диспергирования нефти в процессе ее вытеснения водными растворами очень сильно зависит от распределения пор по размерам, т.е. от керновой проницаемости.

Действительно, значение проницаемости продуктивного пласта – это

некоторое среднее значение, которое определяется по значениям проницаемости отдельных вынесенных из пласта кернов. Разброс этих значений может быть весьма значителен, особенно для низкопроницаемых пластов, где различие составляет сотни раз [124, 129]. В качестве примера приведем распределение проницаемости пласта Ю<sub>1</sub> Покамасовского месторождения (рис. 10.2).

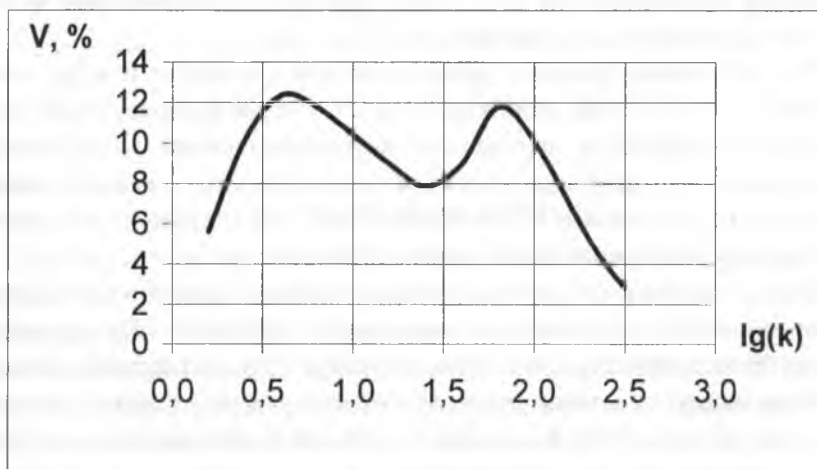


Рис. 10.2. Частота  $\nu$  распределения логарифма керновой проницаемости  $\lg(k)$  по пласту Ю<sub>1</sub>, Покамасовского месторождения ( $k$  выражено в  $10^{-3}$  мкм<sup>2</sup>)

Значения радиусов пор, с учетом извилистости порового пространства [18], определяются по формуле [124, 129]:  $r = \sqrt{4,028k/m^{2,1}}$ . Отсюда следует, что радиусы пор, соответствующие рис. 10.2, изменяются от 0,4 мкм до 8 мкм. Как следует из рис. 10.2, кернов Покамасовского месторождения с проницаемостью менее 0,005 мкм<sup>2</sup> более 35%, и они имеют радиус пор менее 0,8 мкм. Сужения пор в таких кернах имеют еще меньшие размеры, т.е. менее 0,1 мкм (что входит в наноразмерный диапазон). Такое большое количество наноразмерных канальчиков, определяющих процессы диспергирования вытесняемой фазы (раздел 15, рис. 15.4), приведут к изменению гидродинамического характера течения нефти и, следовательно, КИН, от-

носителем рассчитанного по среднему значению проницаемости.

Анализ влияния структуры порового пространства НПК на КИН был проведен методом математического моделирования на основе построения модели порового пространства. Были определены фазовые проницаемости воды и нефти для средних значений проницаемости и для фактических значений. Оказалось, что учет распределения керновой проницаемости (рис. 10.2) приводит к уменьшению фазовых проницаемостей в несколько раз [126, 132].

Резкое отличие фазовых проницаемостей для нефти и воды, рассчитанных по средней проницаемости и с учетом распределения керновой проницаемости, особенно в низкопроницаемых коллекторах, показывает, что проблема освоения нагнетательных скважин имеет место не только в связи с набуханием глин, а еще является следствием структуры порового пространства [126, 132].

Для характеристики неоднородности порового пространства оказалось необходимо ввести некоторый критерий. Из физико-химической литературы известно, что когда кластер нефти вытесняет из поры радиуса  $r$  в пору радиуса  $2r$  и более, то этот кластер диспергируется на части [47]. Как видно из рис. 10.2, наличие большого количества наноразмерных канальчиков ведет к активному макродиспергированию вытесняемой нефти. Автором был введен коэффициент гидродинамической дисперсности пористой среды  $K_D$  - отношение доли пор с радиусом более двух средних радиусов пор к доле пор с радиусом менее среднего радиуса пор [124].  $K_D = 0$  соответствует пласту с одинаковыми размерами пор. Реальные значения  $K_D$  составляют 4-10 и более.

Учет распределения керновой проницаемости уменьшает не только фазовые проницаемости, но и КИН. Расчеты с использованием конкретных распределений керновой проницаемости показали, что относительное уменьшение зависимости КИН как функции неоднородности значений керновой проницаемости, охарактеризованных через  $K_D$ , имеет вид, показанный на рис. 10.3.

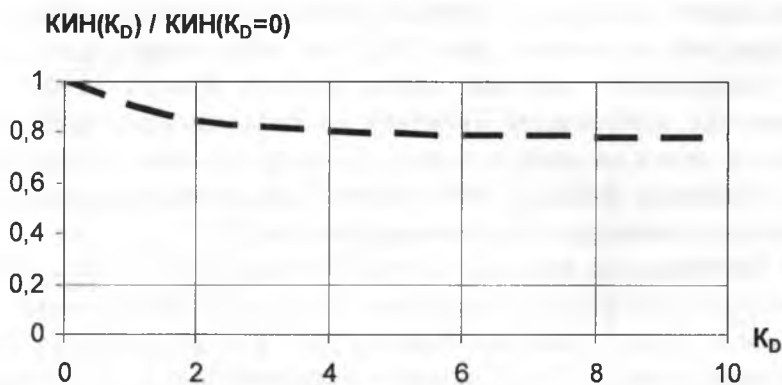


Рис. 10.3. Изменение КИН от  $K_D$

Видно, что неравномерность пор существенно влияет на КИН – относительное отличие КИН, рассчитанного по средним значениям проницаемости, от КИН, рассчитанного с учетом неравномерности распределения керновой проницаемости, может составлять 20%. Например, если рассчитанный по среднему значению проницаемости КИН получился 0,35, то при  $K_D = 4$  получим  $КИН = 0,28$ .

Следовательно, отставание в добыче нефти при заводнении может быть не связано с неточностью технологических решений, а являться проявлением пластовых наноявлений, не учтенных при расчетах. А это – уже научная база для оценки новых технологий.

### Пример 10.2. Особенности фильтрации низкоконцентрированных растворов.

Применение полимерных растворов как загущающих агентов обеспечивает повышение КИН на 3-5% в высокопроницаемых коллекторах. При этом ограничением применимости полимерных растворов является проницаемость пласта – применение полимерных растворов в пластах с проницаемостью менее  $0,1 \text{ мкм}^2$  не рекомендовалось [70].

Автор, знакомясь с физико-химической литературой, обратил внимание на следующий факт: вязкость раствора низкой концентрации в

порах малого радиуса значительно превышает вязкость объемного раствора той же концентрации [78]. Как теперь можно сказать, за счет наноявлений зарядовых взаимодействий. Исходя из физико-химических особенностей движения низкоконцентрированных растворов в тонких капиллярах, автором было предложено использовать для повышения охвата в НПК низкоконцентрированные растворы полимеров с невысокой молекулярной массой [123].

В традиционных полимерных технологиях концентрация полимера составляет 0,03-0,05%. Вследствие этого полимерный раствор закачивается в виде оторочки объемом 0,2-0,4 поровых объема, проталкиваемой водой [70]. Применение же низкоконцентрированных растворов полимеров с концентрацией 0,001-0,01% позволяет закачать то же количество сухого полимера уже в объеме 1 порового объема, т.е. закачивать такой раствор постоянно, а не оторочкой.

Лабораторные эксперименты и теоретические расчеты по выбору концентрации полимерного раствора для увеличения добычи нефти на месторождениях с НПК, показали, что эффективность полимерного воздействия сильно зависит от проницаемости коллектора, приводя при неправильном выборе технологии либо к отсутствию результата, либо к полной или зональной остановке течения. Действительно, ограничения на проницаемость применения полимерных растворов были связаны с тем, что высокомолекулярные полимеры забивали пористую среду, препятствуя даже движению воды. Применение низкоконцентрированных растворов низкомолекулярных полимеров с учетом их особенностей течения именно в низкопроницаемых коллекторах не забивали поры, а наоборот, обеспечивали прирост КИН.

Сравнительные исследования проведены на насыпных моделях с проницаемостями 0,03 мкм<sup>2</sup> и 0,3 мкм<sup>2</sup> с пористой средой из кварцевого песка различных фракций и глинистых минералов. Глиносодержание моделировалось через коэффициент активной глинистости. Для экспериментов был отобран по специально разработанной методике полимерный реагент из более 20 типов полимерных систем России, США, Норвегии, Японии. Результаты экспериментов приведены на рис. 10.4 [124, 126, 129].

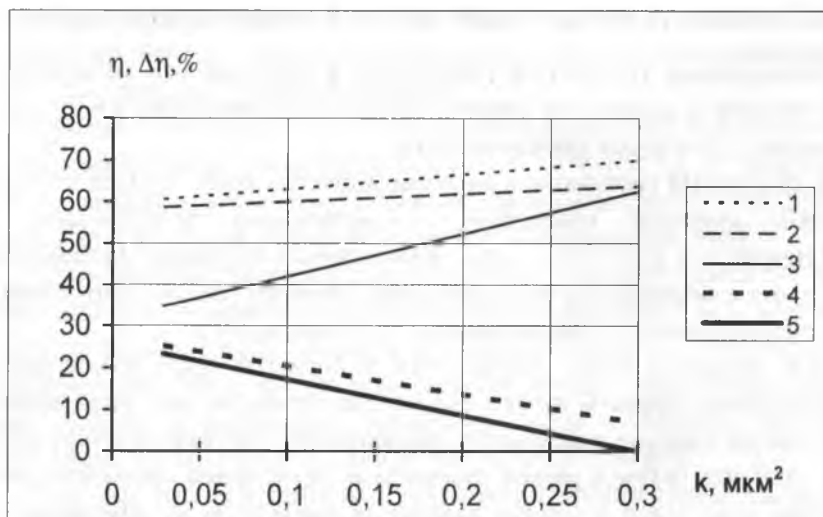


Рис. 10.4. Зависимости коэффициента вытеснения  $\eta$  (1-3) и прироста коэффициента вытеснения  $\Delta\eta$  (4, 5) от проницаемости физических моделей пласта  $k$  при заводнении (3) и вытеснении нефти полимерными растворами (1, 2, 4, 5) при концентрации полимерного раствора 0,01% (1, 4) и 0,001% (2, 5).

Как видно из рис. 10.4, с ростом проницаемости от 0,03 мкм<sup>2</sup> до 0,3 мкм<sup>2</sup> коэффициент вытеснения при заводнении существенно увеличивается от 35% до 62%. Что же касается прироста коэффициента вытеснения при применении полимерных растворов, то для хорошопроницаемых пластов более эффективны технологии с концентрацией 0,03-0,05%, что, собственно, давно известно. Применение низкоконцентрированных (0,001-0,01%) растворов полимеров имеет свои особенности – прирост нефтеотдачи уменьшается с ростом проницаемости от 20-25% (для низкопроницаемых пластов с проницаемостью порядка 0,03 мкм<sup>2</sup>) до 2-3% (для высокопроницаемых пластов с проницаемостью порядка 0,3 мкм<sup>2</sup>).

Таким образом, учет наноявлений зарядовых взаимодействий при течении раствора низкой концентрации в порах малого радиуса, позволил обосновать полимерную технологию повышения КИН для низкопроницаемых пластов и снять ограничение на диапазон применимости полимерных технологий по проницаемости пластов.

## 11. Особенности гистерезисных эффектов в нефтегазовых пластах

Исследования гистерезиса смачивания и капиллярного гистерезиса при течении в капиллярах ведутся весьма интенсивно уже много лет, примерно с 30-х годов двадцатого века.

Капиллярный гистерезис в аналогах пористых сред – средах с переменным сечением капилляров, – исследовали М.М.Кусаков и Д.Н.Некрасов в 1958-1960гг. [43]. Капиллярный гистерезис проявлялся в том, что в зависимости от направления движения (подъем, опускание) капиллярный мениск устанавливается на разной высоте.

При движении нефти, воды и газа в пористой среде капиллярно-гистерезисные эффекты играют весьма существенную роль, задерживая или ускоряя перемещение фронта, разделяющего две фазы. Гистерезис в этих системах связан с резким изменением характерных параметров пористого тела, а его величина зависит от амплитуды их изменения и сложным образом – от величины краевого угла.

Гистерезис при смачивании и капиллярном течении в пористых средах зависит от многих факторов – химической природы жидкости, пористого тела и вытесняемого вещества, скорости течения, геометрической структуры пористого пространства, шероховатости твердой поверхности и других. Вид функций капиллярного давления зависит от того, какая из фаз, более смачивающая или менее смачивающая, является вытесняющей. Их различие – капиллярный гистерезис на уровне элементарного физического объема (э.ф.о.) [15, 48].

Увеличение интереса к этой проблеме – роль гистерезиса при вытеснении нефти [124-127, 129]. Капиллярные силы влияют на процессы диспергирования и коалесценции нефти и воды в пористой среде. Поэтому различие в значениях нефтеотдачи породы в процессе вытеснения одной и той же нефти водами различного состава с большим диапазоном скоростей продвижения водонефтяного контакта по результатам многочисленных лабораторных исследований может достигнуть 10-15% [18].

Для изменения силы связей между частицами и управления структурой пористого тела используются различные добавки к дисперсионной

среде, изменяющие заряд или фильность поверхности частиц. Такими добавками могут служить соли, кислоты и щелочи, ПАВ и полиэлектролиты, растворимые полимеры [68, 80].

Причины гистерезиса смачивания и капиллярного гистерезиса: 1) Сопrotивление на линии трехфазного контакта (ЛТК); 2) Шероховатость твердой поверхности; 3) Химическая неоднородность твердой поверхности; 4) Другие формы гистерезиса смачивания [68, 168].

Последняя проявляется в том, что стенка капилляра оказывает определенное структурирующее действие на прилегающие к ней слои жидкости и приводит к образованию упорядоченных слоев углеводородной жидкости или воды. Иногда при движении между двумя твердыми поверхностями первоначально однородной смеси наблюдается ее самопроизвольное разбиение на систему слоев [68, 77, 78, 80].

Отметим, что гистерезисные эффекты в пористых средах имеют место также при выпадении и растворении компонентов в нефтегазовых смесях [18, 50], и в функциях фазовых проницаемостей при изменении направлении фильтрации [92].

### **Пример 11.1. Переформирование запасов остаточной нефти.**

Как отмечалось выше, пока конечный коэффициент извлечения нефти не превосходит 50%. Низкий КИН приводит к тому, что в пласте-коллекторе после его разработки остается нефть, называемая остаточной нефтью [32]. Запасы остаточной нефти после разработки методом заводнения составляют миллиарды тонн, а число залежей, находящихся на завершающей стадии разработки, увеличивается.

Низким КИН характеризуются почти все месторождения России (рис. 1.1) и поэтому на хорошо обустроенных площадях разработки в недрах земли остались огромные запасы столь ценного органического сырья. Крупные зоны с практически начальной нефтенасыщенностью, оставшиеся в пласте вследствие либо редкой сетки скважин или общей малоэффективности системы разработки, либо из-за проявления начального градиента давления, либо из-за неоднородности пласта или неустойчивости вытеснения (гравитационной или вязкостной), служат



объектом обычной доработки или объектом применения различных физико-химических методов воздействия на нефтяные пласты.

Однако в поровом пространстве остается большое количество нефти и с невысокой нефтенасыщенностью – капиллярно-удержанная нефть [32]. Среди множества факторов, мешающих извлечение этой нефти, таких как неоднородность структуры порового пространства и капиллярные силы, имеется и положительный – нефть легче воды. Это означает, что даже без воздействия на пласт капиллярно-удержанная нефть будет стремиться всплыть к кровле пласта, приводя к переформированию запасов остаточной нефти и образованию, как бы, новой залежи. На возможность переформирования запасов остаточной нефти, важность и актуальная исследования этого процесса впервые обращено внимание член-корр. АН СССР М.Ф.Мирчинком в [52].

Приведенный в [32] анализ процессов, приводящих к переформированию запасов остаточной нефти, показал, что главным естественным процессом переформирования запасов остаточной нефти в обводенных пластах является процесс капиллярно-гравитационной сегрегации, т.е. перераспределение воды и нефти в пласте под действием силы тяжести и капиллярного давления.

Исследование процесса капиллярно-гравитационной сегрегации проводилось как теоретически, так и экспериментально. Расчеты без учета капиллярного гистерезиса показали, что чем меньше поверхностное натяжение, тем больше итоговая нефтенасыщенность у кровли пласта, и независимо от поверхностного натяжения в верхней части пласта аккумулируется вся имеющаяся в пласте нефть. Время капиллярно-гравитационной сегрегации в зависимости от вязкостей нефти и толщины пласта может изменяться от нескольких суток до десятков лет [32].

Неоднородность пласта является одним из осложняющих процесс капиллярно-гравитационной сегрегации факторов, поскольку на разделе зон разной проницаемости возможно зависание части всплывающей нефти. Результаты экспериментов хорошо согласовывались с теоретическими результатами при исследовании областей повышенной нефтенасыщенности на разделе зон разной проницаемости при капиллярно-

гравитационной сегрегации в неоднородном пласте. Такие области повышенной нефтенасыщенности далее будем называть целиками нефти.

Это означает, что в неоднородных пластах у кровли пласта будет аккумулировать не вся нефть: часть ее будет оставаться в залежи в рассеянном состоянии. Проведенные экспериментальные исследования процесса капиллярно-гравитационной сегрегации показывают, что даже в однородном пласте, если начальное распределение нефтенасыщенности неравномерно по толщине пласта, возможно возникновение повисающих, невсплывающих целиков нефти. Так, при начальном размере целика 65 см размер висячего целика равен примерно 20 см, а общее количество нефти в невсплывающем целике составляет примерно пятую-шестую часть начального целика. В работе [32] появление висячего целика в однородном пласте объяснялось капиллярным гистерезисом.

Так, в [32] было отмечено, что значение капиллярного гистерезиса составляет величины порядка 0,01-0,1 МПа, и что при типичных гидродинамических градиентах 0,01МПа/м, размеры равновесных целиков за счет капиллярного гистерезиса могут составлять 1-10м.

Автором были проведены исследования с целью теоретической проверки возможности образования висячих целиков нефти в однородных пластах за счет капиллярного гистерезиса, выяснения роли неравномерности нефтенасыщения по толщине пласта при капиллярно-гравитационной сегрегации и выявления способов повышения эффективности процесса [115, 118].

На рис. 11.1 приведен пример расчета гравитационной сегрегации (без учета капиллярных сил вообще) для горизонтального пласта и значения водонасыщенности в момент начала сегрегации  $S_0 = 0,5$  при следующих параметрах: вязкость воды  $\mu_1 = 1$  мПа·с; проницаемость коллектора  $k = 0,1$  мкм<sup>2</sup>; пористость  $m = 0,2$ ; толщина пласта  $H = 1$  м; плотность воды  $\gamma_1 = 1$  г/см<sup>3</sup>; плотность нефти  $\gamma_2 = 0,8$  г/см<sup>3</sup>; поверхностное натяжение  $\sigma = 0$  (т.е. рассматривается чисто гравитационная сегрегация). Вертикальными пунктирными линиями на рис. 11.1 показан интервал ненулевых значений фазовых проницаемостей, горизонтальной – равновесное положение водонефтяного контакта при отсутствии капиллярных сил. Время на рис. 11.1 выражено в сутках.

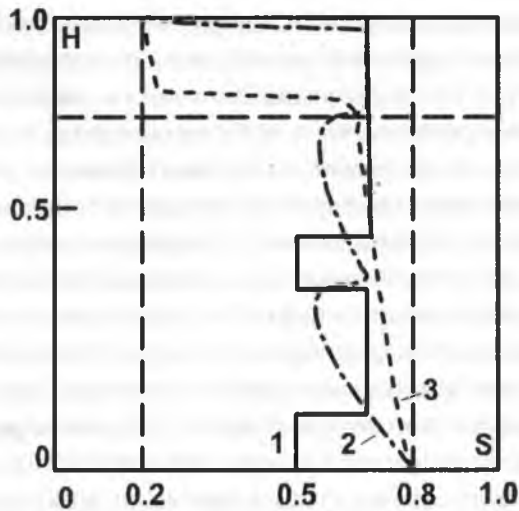


Рис. 11.1. Динамика гравитационной сегрегации в зависимости от времени  $t$  (сут) при  
 $t=0$  (1),  
 $t=4$  (2),  
 $t=22$  (3).

Исследования показывают, что время гравитационной сегрегации существенно зависит от  $S_0$ . Расчеты зависимости времени достижения фронтом равновесного положения  $\tau^*$  от начальной водонасыщенности  $S_0$  показали, что пятипроцентное уменьшение  $S_0$  в обводненных пластах (т.е. при  $S_0 \geq 0,5$ ) увеличивает скорость гравитационного переноса всплывающей нефти в 1,5-2 раза.

Если распределение водонасыщенности по толщине пласта неоднородно, то при гравитационной сегрегации (отсутствии капиллярных сил) средняя нефтенасыщенность в верхней части пласта практически не зависит от вида распределения, а изменяется при этом лишь время сегрегации. Для распределения водонасыщенности, показанного на рис. 11.1 время сегрегации при указанных выше параметрах равно 210 суткам. Если в начальный момент времени верхний целик нефти находится рядом с нижним, то время сегрегации соста-

вит 250 суток. Время сегрегации при равномерно распределенной водонасыщенности, равной средней для этого случая, составит 200 суток.

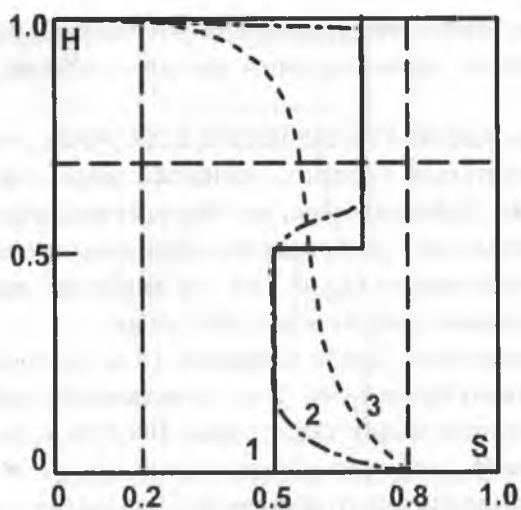
Эта разница довольно существенная, если учесть, что расчеты велись при относительно хороших значениях геолого-физических параметров залежи. Действительно, разброс времени сегрегации в зависимости от начального распределения водонасыщенности составил 25%, что принципиально важно для тех нефтяных месторождений, где время сегрегации оценивается в десятки лет.

Для горизонтального пласта толщиной 10 м это время увеличится в 10 раз и составит более 6 лет. Учет естественного наклона пластов 3-5° при расстоянии между скважинами 300-500 м показывает, что время переформирования уже составит сотни лет.

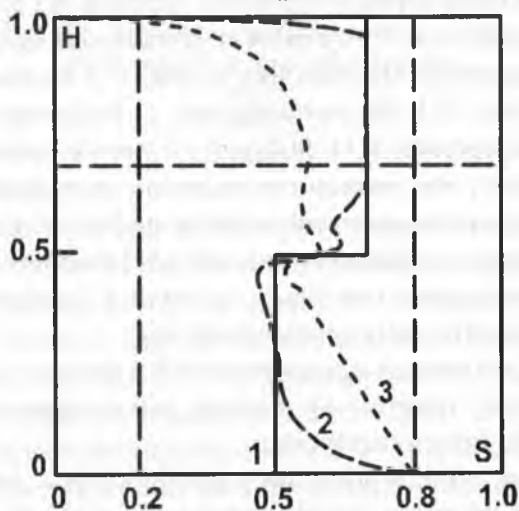
Однако учет капиллярного гистерезиса показывает его существенную роль в процессе переформирования залежей. На рис. 11.2 приведен пример расчета с  $\sigma = 30$  дин/см и указанными выше значениями остальных параметров. Обозначения на рис. 11.2 соответствуют обозначениям на рис. 11.1. Из сравнения рис. 11.2а (расчет без учета капиллярного гистерезиса) и 11.2б (расчет с учетом капиллярного гистерезиса) следует, что именно капиллярный гистерезис приводит к возникновению невсплывающих целиков нефти в однородных пластах. Полученное в результате расчетов [118] распределение водонасыщенности показывает хорошее качественное совпадение с результатами экспериментальных исследований [32].

Видно, что количество сформированной в куполе залежи нефти в этом случае будет значительно меньше, чем ожидалось из расчетов без учета капиллярного гистерезиса.

Проведенные расчеты позволяют рекомендовать для повышения эффективности процесса переформирования залежей закачивать в пласт различные агенты, уменьшающие водонасыщенность и снижающие неравномерность распределения нефтенасыщенности по толщине пласта [118]. Такими свойствами обладают различные газы, например,  $\text{CO}_2$ .



а



б

Рис. 11.2. Динамика капиллярно-гравитационной сегрегации в зависимости от времени  $t$  (сут) при:  
а – без учета капиллярного гистерезиса ( $t=0$  (1),  $t=12$  (2),  $t=56$  (3)),  
б – с учетом ( $t=0$  (1),  $t=8$  (2),  $t=68$  (3)).

Поскольку на верхнем фронте всплывающего целика нефти капиллярный гистерезис как бы запирает целик, а гравитационные силы стремятся продвинуть его к кровле, то уменьшение капиллярных сил приведет к повышению эффективности процесса. Поэтому закачка в пласт агентов, снижающих капиллярные силы (а такими свойствами обладают, например, ПАВ), естественно приведет к ускорению процесса и уменьшению количества рассеянной в пласте нефти [118].

В реальном нефтяном пласте распределение водонасыщенности по толщине пласта после прекращения его разработки заводнением неоднородно. Градиенты давления в разных точках пласта также сильно отличаются. Это означает, что и размеры капиллярно удержанных целиков, и время сегрегации, и количество сформированной в куполе залежи нефти будут существенно зависеть от распределения водонасыщенности по толщине пласта перед началом процесса капиллярно-гравитационной сегрегации. Влияние на эти показатели будут оказывать как неоднородность пласта по проницаемости, так и капиллярный гистерезис.

Условия подвижности остаточных целиков при различных технологиях доразработки и реанимации заводненных залежей рассмотрены в [155]. Расчеты показали значительное влияние на ускорение процессов доразработки и реанимации заводненных залежей комбинаций физико-химических технологий.

Указанные в [32] случаи резкого увеличения дебитов скважин после нескольких лет простоя могут быть объяснены трещинным типом коллектора, где роль капиллярных сил значительно меньше, и где практически реализуется чисто гравитационная сегрегация.

## **12. Влияние пластовых электрических зарядов на динамику добычи нефти**

Различия в скорости фильтрации электрически заряженных частиц и скорости движения основного флюида в низкопроницаемом коллекторе [124, 129] приводят к формированию электрически заряженных областей с объемами порядка нескольких сотен кубических метров. Объемные заряды создают переменное электрическое поле, которое, в свою очередь, изменяет дисперсность и заряды коллоидных частиц, а также вызывает электрофоретические эффекты, усиливающие изменение скоростей движения коллоидных частиц. При этом, как следует из лабораторных экспериментов [158], в пористой среде мо-

гут возникать значительные градиенты потенциала (вплоть до нескольких тысяч В/м), которые существенно влияют на электрохимическую картину взаимодействия флюида с поверхностью.

Влияние пластовых электрических зарядов может значительно снизить проницаемость пористой среды для водной фазы [139].

В случае низкопроницаемых коллекторов, характеризующихся значительным содержанием ионообменных минералов и процессами замещения двухзарядных атомов металлов на однозарядные [118, 123, 124], движение газонефтяной смеси будет представлять, как правило, течение электрически положительно заряженного флюида относительно отрицательно заряженного скелета [158]. При этом носителями отрицательного заряда скелета будут являться распределенные в породе глинистые минералы, а носителями положительно заряженных частиц в смеси будут являться как ионы, так и металлосодержащие коллоидные частицы тяжелых компонентов нефти.

Возникновение электрических полей в нефтегазодляной смеси изменяет дисперсность ее частиц, что проявляется в изменении проницаемости за счет кольматации-декольматации поровых каналов твердыми частицами или газовыми микропузырьками и компенсировании капиллярного гистерезиса. Высокая чувствительность процессов коагуляции и пептизации к электрическим полям возможно является очень важным фактором для фильтрации нефтегазодляной смеси. Образование объемных зарядов порождает электрические поля, которые распространяются со скоростью света и изменяют условия движения флюида на далеких расстояниях от места первичного формирования, что может вызывать диспергирование нефти вдали от контакта нефть-закачиваемая вода ввиду сильной чувствительности коллоидных растворов к внешним воздействиям, а также возможной необратимости изменений, происходящих в таких системах под действием внешних факторов.

В условиях неоднородного по физико-химическим свойствам коллектора, или вблизи призабойной зоны (характеризующейся более высокой, чем в пласте, физико-химической активностью коллектора и скоростью движения смеси), тем более могут образовываться достаточно крупные участки, где положительный заряд жидкости (повышенная концентрация коллоидных и взвешенных частиц) не будет компенсироваться отрицательным зарядом скелета, т.е. возникнут объемные заряды и сопровождающие их электрические поля.

Пространственному распределению зарядов способствует также различие фазовых проницаемостей воды и нефти.

Следовательно, уравнение фильтрации должно быть модифицировано с учетом распределенных по объему сил  $F_1$  действия электрического поля  $E$  и градиентом электрического поля  $F_2$ , действующие на диэлектрик – движущуюся жидкость. При этом  $F_2$  пропорционально  $\epsilon$  – диэлектрической постоянной жидкости, а диэлектрическая постоянная воды ( $\epsilon = 81$ ) значительно больше, чем у нефти ( $\epsilon = 2$ ), то  $F_2$ кратно выше для воды, или капель воды в эмульсии, чем для нефти, что может приводить к разделению нефтегазоводяной смеси уже собственно в нефтяном коллекторе. Для характерных размеров областей объемных зарядов более 1 м, величина электростатического давления будет превышать 0,001-0,05 МПа [158], что сопоставимо с величиной капиллярного гистерезиса, удерживающего нефтяные ганглии.

При этом направление  $F$  необязательно совпадает с градиентом гидравлического давления жидкости, что может привести к изменению потоков жидкости и обводненности продукции добывающих скважин в ходе разработки залежей нефти.

### 13. Особенности регулирования ионнообмена в глинистых минералах

Глинистые минералы это вещества способные к набуханию (т.е. к увеличению своего объема в воде), способные к диспергированию (т.е. к дезинтеграции), способные связывать воду, способные обратимо поглощать катионы, обладающие высокой удельной поверхностью на единицу веса вещества.

Можно выделить две существенно различные, с точки зрения поведения глинистых коллекторов, задачи. Первая задача касается оценки поведения пород, содержащих глинистые минералы, при внедрении в пласт воды с минерализацией отличной от пластовой, особенно более пресной. Вторая задача касается условий дезинтеграции глинистых включений, мобилизации и миграции тончайших минеральных частиц [14, 63, 124]. В первой группе задач особенно интересны ситуации, учитывающие действие эффективного (расклинивающего) давления на массив породы [80].

Как отмечалось выше, при заводнении нефтяных пластов изменение гидрoхимического режима пласта приводит к трансформациям кристаллических структур глинистых минералов [14, 40, 63]. Кроме того, частички глин моби-



лизуются потоком флюида, образуя подвижную суспензию. Эти частички, механически фиксируясь в поровых каналах, создают за счет своего не успевающего компенсироваться высокого заряда поверхности обратный электроосмотический поток, тормозящий фильтрацию.

Набухание (или диспергация) зависит не только от емкости ионного обмена, но и от плотности поверхностного заряда. При одинаковом объемном содержании различных глинистых минералов требуется различное количество реагента для регулирования набухания. Поэтому в 1984г. автором было предложено использовать, кроме коэффициента объемной глинистости ( $K_{гл}$ ), коэффициент активной глинистости ( $K_{гл}^{ак}$ ), который подсчитывается как отношение физико-химической активности глинистой смеси к физико-химической активности Са-монтмориллонита [123, 124, 129]. Значения  $K_{гл}^{ак}$  приведены в табл. 13.1 [128, 132].

Таблица. 13.1

Значение  $K_{эл}^{ак}$  для различных типов глин, отнесенные к его значению для Са-монтмориллонита  $K_{Са-М}^{ак}$ .

№	Образец глины	$\frac{K_{гл}^{ак}}{K_{Са-М}^{ак}}$	№	Образец глины	$\frac{K_{гл}^{ак}}{K_{Са-М}^{ак}}$
1	Аскангель	0,879	15	азкамарский	0,489
2	Гидрослюда	0,138	16	гильяби	0,743
	<b>Каолинит:</b>		17	гумбрин	0,890
3	глуховицкий	0,025	18	сагирюхский	0,499
4	Na	0,069	19	келесский	0,683
5	K	0,057	20	таганский	0,666
6	Ca	0,059	21	андреевский	0,622
7	Fe	0,027	22	герасимовский	0,678
	<b>Монтмориллониты:</b>		23	смышляевский	0,444
8	Na	0,416	24	нурлатский	0,476
9	K	0,425	25	биклянский	0,347
10	<b>Са</b>	<b>1</b>	26	листвинский	0,622
11	Fe	0,643	27	славянский	1,069
	<b>Бентониты:</b>		28	лобиянковский	0,896
12	черкасский	0,790	29	горбский	0,543
13	пыжевский	0,759	30	кил	0,949
14	огланлинский	1,045	31	жабинский	1,107

Видно, что значения  $K_{гл}^a$  для разного типа глин могут кратно отличаться. Это означает, что количество реагентов, необходимых для взаимодействия с этими типами глин также будут отличаться. Поэтому выбор типа бентонита для бурового раствора имеет очень большое значение для последующей разработки залежи.

Изменение проницаемости НПК зависит от изменения минерализации, т.е. от отношения текущей и начальной минерализации фильтрующейся воды  $C/C_0$  [119, 124, 126, 129]. Экспериментальные исследования показали, что падение проницаемости при закачке в пласт более пресных вод является функцией  $K_{гл}^a$  [151].

Влияние состава глинистого цемента породы-коллектора на проницаемость глиносодержащих коллекторов можно рассчитать на основе учета  $K_{гл}^a$  [151]:

$$k = k_0 (C/C_0)^{A \cdot K_{гл}^a + B} \quad (13.1)$$

где  $A$  и  $B$  - постоянные для данного типа глин,  $K$  и  $C$  - текущие значения проницаемости ( $\text{мкм}^2$ ) и суммарной концентрации ионов ( $\text{г-экв/л}$ ) в закачиваемой воде,  $k_0$  и  $C_0$  - начальные значения проницаемости и суммарной концентрации ионов в пластовой воде.

Значение  $C$  определяется как отношение концентрации ионов в  $\text{г/л}$  к эквиваленту иона, равному отношению молекулярной массы к валентности.

В случае, когда изменяется качественный состав закачиваемой воды относительно пластовой (т.е. меняется соотношение концентраций ионов  $\text{Ca}^{2+} : \text{Na}^+ : \text{Mg}^{2+} : \text{Cl}^- : \text{SO}_4^{2-} : \text{HCO}_3^-$ ), зависимость проницаемости  $k$  от  $K_{гл}^{\text{эк}}$  на основе [151] имеет вид:

$$k = k_0 \left( \frac{\sum_{i=1}^N C_i A_i}{\sum_{j=1}^M C_j A_j} \right)^{A \cdot K_{гл}^{\text{эк}} + B} \quad (13.2)$$

где  $N$  и  $M$  - число видов катионов в закачиваемой и пластовой воде, параметры  $A_j$  определяют степень влияния иона на проницаемость (известно, что чем больше валентность иона, тем сильнее его влияние),  $C_i$  и  $Z_i$  - концентрация, выраженная в  $\text{г-экв/л}$ , и валентность катионов в закачиваемой воде,  $C_j$  и  $Z_j$  - в пластовой воде, соответственно. В качестве первого приближения можно принять  $A_j = A_j = Z_j$ .

Известно, что глиносодержащий пласт обладает начальным градиентом давления, который тем больше, чем выше степень набухания глины. Увеличе-

ние приложенного градиента давления по сравнению с начальным приводит к восстановлению фильтрации и, как следствие, к увеличению коэффициента вытеснения нефти. При этом нагнетаемая вода получает возможность поступать в поры, ранее не охваченные воздействием. Естественно, в каждом конкретном случае степень влияния вышеназванных эффектов на коэффициент вытеснения нефти водой при набухании (диспергации) глины будет различной.

Экспериментальные исследования механизма фильтрации жидкостей через низкопроницаемые глинодержащие породы показали, что фактические особенности течения воды и водных растворов обусловлены, главным образом, взаимодействием жидкостей и породы (набуханием или диспергированием глинистых минералов).

Изменение объема (набухание) и диспергирование глин происходит за счет проникновения ассоциированных молекул воды в межслойное пространство глин. Расстояния между слоями и их число зависят от типа глины. Для каолинита эти параметры минимальны, поэтому каолиновые глины набухают значительно меньше. В качестве примера отметим, что расстояние между слоями в каолините значительно меньше, чем в наиболее набухающем глинистом минерале монтмориллоните [149].

При избытке отрицательных зарядов происходит внедрение протонов в межслойное пространство. За счет водородных связей после внедрения протона в межслойное пространство проникают комплексы, состоящие из нескольких ассоциированных молекул воды, за счет чего увеличивается расклинивающее давление, способствующее увеличению межплоскостного расстояния (происходит набухание глин).

При низких концентрациях электролита (практически пресная вода) происходит преимущественное проникновение протонов в межслойное пространство, так как активность протона на несколько порядков выше активности катионов металлов [149].

По мере увеличения концентрации электролита появляется конкурирующий внедрению протонов процесс – внедрение катионов в межплоскостное расстояние с вытеснением ассоциированных молекул воды, вследствие чего расстояние между слоями глинистого минерала уменьшается, поскольку размер катиона значительно меньше размера ассоциатов воды. В концентриро-

ванных растворах электролитов в межплоскостное пространство могут поступать только катионы электролитов, и процесс набухания глин не происходит.

Набухшую глину можно вернуть практически в исходное состояние путем увеличения концентрации катионов в растворе. В пользу такого протонного (наноразмерного) механизма набухания глин говорит известный экспериментальный факт, что при набухании глины в дистиллированной воде увеличивается рН [149].

Учитывая активное взаимодействие глин с закачиваемой водой, автором всегда подчеркивалось, что технические методы воздействия на глинодержащие пласты должны сочетаться с физико-химическим воздействием на глинистую составляющую [121, 123, 124, 129].

### Пример 13.1. Глиностабилизация.

Одним из перспективных методов повышения нефтеотдачи низкопроницаемых и глинодержащих пластов является метод регулирования свойств глинистых минералов с применением технологии глиностабилизации [121, 123, 124, 128, 129, 149].

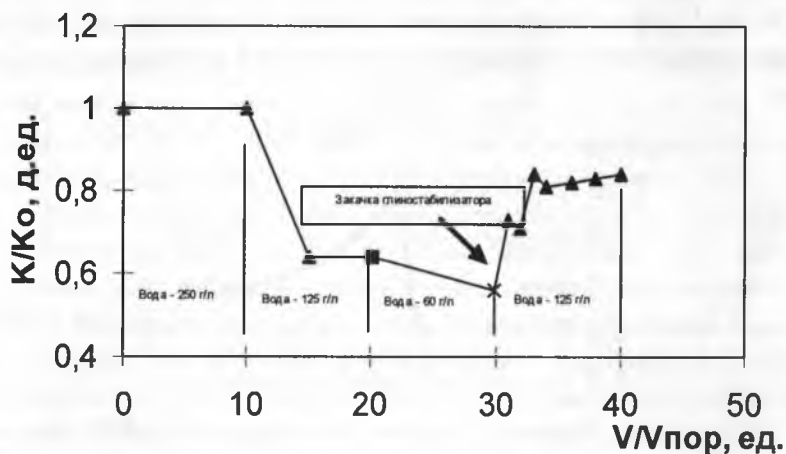


Рис. 13.1. Изменение относительной проницаемости пористой среды ( $K/K_0$ ) при фильтрации через модель вод различной минерализации 250 г/л, 125 г/л, 60 г/л до ОПЗ глиностабилизатором и воды минерализации 125 г/л после ОПЗ.

Действие глиностабилизатора основано на том, что он адсорбируется на поверхности глин и, тем самым, препятствует ионообмену. Механизм действия технологии глиностабилизации основан на индивидуальных свойствах глиностабилизирующих реагентов, при закачке которых вследствие адсорбции в низкопроницаемых глинодержащих пластах происходит снижение набухаемости глин и повышение производительности скважин. Результаты лабораторных экспериментов представлены на рис. 13.1.

Полученные результаты дали основание для проведения испытания технологии глиностабилизации в реальных промысловых условиях. Опытно-промысловые испытания технологии глиностабилизации были проведены в НГДУ «Азнакаевскнефть».

Для обработки скважин глиностабилизирующими реагентами было выбрано 7 нагнетательных скважин, приемистость которых была снижена по сравнению с исходными показателями или по сравнению с параметрами работы скважины с аналогичными геологическими характеристиками. Эффективность проведения работ определялась по изменению коэффициента приемистости, замеряемого до и после обработки.

На рис. 13.2 представлена зависимость прироста приемистости  $K_{пр}/K_{пр0}$  от коэффициента глинистости пласта  $K_{гл}$ , полученная в ходе проведенных испытаний.

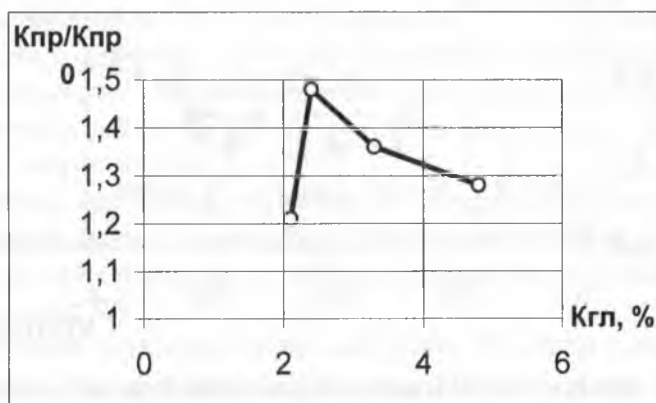


Рис. 13.2. Зависимость прироста приемистости  $K_{пр}/K_{пр0}$  от коэффициента глинистости пласта  $K_{гл}$ .

Как видно из рис. 13.2, существует некоторое значение глинистости коллектора Кгл, обеспечивающее наибольший прирост приемистости.

Успешность работ составила 85%, а увеличение коэффициента приемистости – от 7% до 48%, при среднем значении 27%.

### **Пример 13.2. Магнитнохимическое воздействие.**

Состав и минерализация закачиваемой воды, ее магнитные и электрические свойства в ряде случаев имеют определяющее влияние на эффективность вытеснения нефти: физико-химическая активность глинистых минералов породы-коллектора в очень большой степени зависит от количества и активности многовалентных ионов.

Одним из наиболее простых методов изменения свойств закачиваемых в нефтяной пласт растворов является их магнитная обработка. Известно, что в результате магнитной обработки воды увеличивается охват пласта воздействием на 20-30% и приемистость нагнетательных скважин на 15-20% [50].

Возможные объяснения влияния магнитного поля на свойства воды и характер ее физико-химического взаимодействия с пористой средой связаны с поведением в слабопроводящих водных растворах (при магнитной обработке) электрического поля, которое стремится ориентировать примесные молекулярные дипольные образования и отдельные молекулы воды вдоль поля, наличием ферромагнитных частиц в воде и в глинистых растворах, и ряд других возможных объяснений [50, 124, 129]. Время, требуемое для ориентации примесных молекулярных образований, называется временем магнитной обработки.

В результате исследований было установлено, что одним из главных регуляторов эффективности магнитной обработки закачиваемой воды являются количество и свойства ферроагрегатных комплексов в водном растворе [157].

Распад ферроагрегатов сопровождается увеличением количества заряженных коллоидных частиц-центров кристаллизации и газообразования, выбросом отрицательных ионов (в том числе ионов ОН<sup>-</sup>) в раствор (или иными словами повышением рН среды и увеличением активности отрицательных ионов), снижением вязкости раствора и всеми остальными явлениями, сопровождающими процесс дробления таких ферроагрегатов.

Благодаря тому, что коллоидные частицы гидроокиси железа хорошо смачиваются водой и обладают зарядом, они поляризуют молекулы воды и притягивают отрицательно заряженные частицы, что в целом приводит к образова-

нию на поверхности агрегатов двойного электрического слоя и к сильному снижению энергии поверхностного натяжения. При этом становятся устойчивыми ганглии несмачивающей фазы малого радиуса, неустойчивые в отсутствие электрического заряда на поверхности [157].

Лучшее вытеснение нефти при магнитной обработке происходит из-за коагуляции глинистых частиц вследствие роста рН или повышения активности отрицательных ионов, поскольку коагуляция снижает величину адсорбционной поверхности для нефти. Из этого подхода также следует, что магнитная обработка нефти может приводить к снижению содержания сероводорода вследствие реакции образования  $\text{FeS}_2$  из  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  при взаимодействии с сероводородом  $\text{H}_2\text{S}$ .

С учетом роли многовалентных ионов было предложено регулировать эффективность магнитной обработки воды, закачиваемой в глиносодержащие коллектора, химическими добавками (соли металлов) к закачиваемой воде [159, 172], показавшими возможность значительного увеличения проницаемости физических моделей. При этом для различных образцов пород оптимальные варианты химического состава закачиваемой воды приходилось подбирать в результате экспериментов, что только подтверждает ионный механизм этой технологии (т.е. нанотехнологии).

Опытно-промышленные работы по этой технологии проведены в Татарии на Ромашкинском месторождении. Средняя удельная приемистость при закачке сточной воды возросла после установки устройства более чем в 1,3 раза, а при закачке пресной воды – более чем в 2 раза. Кроме того, увеличение приемистости скважин привело к большей надежности трубопроводов – трубопроводы скважин, оборудованные магнитными устройствами, не замерзали в зимнее время, хотя на соседних нагнетательных скважинах приходилось прогревать трубопроводы из-за замерзания. Результаты наблюдений за скважинами показали, что эффект увеличения приемистости сохраняется в течение нескольких месяцев после снятия магнитных устройств для обработки воды [172], что также подтверждает ионнообменный механизм этой технологии (т.е. нанотехнологии).

### **Пример 13.3. Виброхимическое воздействие.**

Исследования фильтрации разноминерализованных вод показали [22], что в глиносодержащих коллекторах проницаемость определяется механизмом взаи-

модействия фильтрующейся воды с глинистыми минералами. Оказалось, что регулирование минерализации закачиваемой воды и, следовательно, регулирование поведения глинистых минералов приводит к увеличению эффективности вибровоздействия, как в плане увеличения КИН, так и приемистости [178].

Поведение глинистых минералов регулируется не только минерализацией, но и рядом химических реагентов, в частности, щелочью [70]. В целях повышения эффективности вибровоздействия были изучены особенности применения щелочи при вибровоздействии в глиносодержащих коллекторах [141].

Как показали исследования, добавка щелочи позволяет повысить КИН при вибровоздействии на 5-7% при регулировании минерализации закачиваемой воды [141, 178].

Повышение приемистости пластов с низкопроницаемыми и глиносодержащими коллекторами является весьма важной проблемой. Исследование приемистости моделей пласта в поле упругих колебаний при использовании щелочи показало, что приемистость может быть увеличена в 1,5-2 раза, оставаясь такой же высокой и после отключения поля упругих колебаний [178].

#### **Пример 13.4. Применение термонеустойчивых агентов.**

Освоение скважин в низкопроницаемых или глиносодержащих коллекторах под нагнетание в них воды является одной из актуальных проблем отрасли. Ряд продуктивных пластов с низкой проницаемостью практически не принимают воду, что существенно усложняет проблему поддержания пластового давления [124, 129].

Низкая приемистость скважин в низкопроницаемых пластах определяется природой породы-коллектора. Во-первых, низкая проницаемость породы-коллектора требует для обеспечения высокой приемистости большого напора закачиваемого агента, что не всегда возможно по техническим причинам. Во-вторых, низкая проницаемость определяет большие капиллярные силы, низкую фазовую проницаемость для воды и приводит к высокой остаточной нефтенасыщенности по сравнению с хорошо проницаемыми пластами, в том числе и в призабойной зоне нагнетательных скважин. В-третьих, низкопроницаемые пласты, как правило, содержат большую долю глинистых минералов в составе породы-коллектора и более интенсивно коагулируются глинистыми минералами из бурового раствора, что приводит при закачке более пресных, чем пластовые, вод, к еще худшей проницаемости.



Для повышения приемистости нагнетательных скважин применяют ПАВ или карбонизированную воду [70]. Так, экспериментальные исследования показали, что приемистость скважин по воде при добавке  $\text{CO}_2$  может быть увеличена на 36%. Однако этот способ предусматривает необходимость сооружения специальных герметичных устройств для насыщения воды двуокисью углерода.

В этой ситуации представляется перспективным применение для закачки в призабойную зону скважины водных растворов термонеустойчивых химреагентов, которые при повышенных пластовых температурах разлагаются с выделением газовых компонентов, хорошо растворимых как в воде, так и в нефти.

В качестве термонеустойчивых химреагентов можно, например, использовать соли аммония (карбоната и нитрата аммония). Общий эффект от воздействия водных растворов этих солей на процесс фильтрации складывается из ряда эффектов, включающих влияние на все три вышеперечисленных фактора низкой приемистости скважин в низкопроницаемых пластах [174]. Предлагаемые соли аммония при нагревании разлагаются с выделением газообразных агентов  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  и  $\text{N}_2$ , которые растворяются в нефти и воде при пластовых температурах западно-сибирских месторождений (более  $50^\circ\text{C}$ ) неограниченно, но в разных соотношениях. При этом в водной фазе происходят диссоциация молекул.

Аммиак, растворяясь в воде в 20 раз лучше чем в нефти, образует ионы  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{OH}^-$ , что обеспечивает щелочную среду водной фазы, определяя механизм, подобный щелочному заводнению. Различными исследованиями экспериментально установлено, что в результате щелочного взаимодействия с пластовыми жидкостями и породой в пласте может проявляться до 8 независимых факторов, влияющих на нефтеотдачу. В основе любого из факторов лежит реакция нейтрализации кислотных компонентов нефти с образованием на поверхности раздела фаз щелочных мыл нафтеновых кислот, которые в дальнейшем способны распределяться между фазами [70]. В результате устанавливается новое равновесное состояние пластовой системы «нефть-вода-порода».

Растворение двуокиси углерода в воде приводит к образованию ионов  $\text{CO}_3^{2-}$ , а также карбонизации и аэрации воды.

Основное количество  $\text{CO}_2$ , образующегося при разложении карбоната аммония, растворяясь в нефти в 6 раз лучше, чем в воде, увеличивает объем нефти, что приводит к росту объема пор, занятых нефтью, создает благоприятные

условия для ее движения, и при последующем заводнении уменьшает количество нефти, оставшейся в пласте. Кроме того,  $\text{CO}_2$  способствует отмыву и отрыву нефтяной пленки с поверхности частиц породы, уменьшает поверхностное натяжение на границе с водой и увеличивает смачиваемость пористой среды водой, что способствует капиллярному впитыванию воды в пористую среду, насыщенную нефтью. В результате количество вытесняемой остаточной нефти возрастает [70].

В карбонатных коллекторах водный раствор  $\text{CO}_2$  вступает в реакцию с карбонатами породы и частично их растворяет. При этом увеличивается проницаемость коллектора и возрастает поглощающая способность скважины.

Анализ экспериментов с глинодержащими коллекторами [174] с учетом эффекта воздействия водных растворов термонеустойчивых химреагентов в пластовых условиях позволяет оценить особенности взаимодействия водного раствора солей аммония и глинодержащей породы в элементе пласта.

Предлагаемые термонеустойчивые химреагенты [174] в пластовых условиях (температура более  $50^\circ\text{C}$  и давление более 10 МПа) при разложении обеспечивают: 1) щелочную среду водной фазы, которая при значимых концентрациях щелочи будет способствовать росту проницаемости и эффективности воздействия, поскольку создает условия уменьшения набухания глин [124, 129]; 2) образования газовых компонентов  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2$  достаточно больших объемов, что сопровождается интенсивным массопереносом в нефтяную фазу, способствуя ее подвижности. Так, из 1 т карбоната аммония образуется 466 н.м<sup>3</sup>  $\text{NH}_3$  и н.м<sup>3</sup>  $\text{CO}_2$ .

Результаты лабораторных экспериментов показали, что приемистость модели пласта при фильтрации горячей воды на 30% выше, чем при фильтрации холодной воды. Добавка в воду 5% карбоната аммония (при  $t = 70^\circ\text{C}$  и  $P = 10,5$  МПа) увеличивает приемистость в 2 раза. Добавка в воду 10% карбоната аммония при тех же условиях приводит к повышению приемистости в 3 раза. Закачка водного раствора нитрата аммония 10%-ной концентрации (при тех же условиях) увеличивает приемистость в 2,5 раза, причем повышение температуры до  $100^\circ\text{C}$  приводит к возрастанию приемистости до 3 раз [174].

Как известно, догазовые технологии дают прирост в нефтеотдаче 5-10% [70]. Необходимость применения компрессоров сдерживает их применение. Поэтому применение термонеустойчивых агентов для воздействия на пласт в

целом как развитие водогазовых технологий, может быть хорошим способом ухода от компрессоров, поскольку на поверхности закачивается водный раствор, и только в пласте он превращается в водогазовую смесь.

**Пример 13.5. Электровоздействие.**

Наноявления определяют особенностей применения электровоздействия в низкопроницаемых глиносодержащих коллекторах. Сущность технологии заключается в том, что под действием электродвижущих сил в капиллярно-пористых средах возникают электрокинетические явления, которые способствуют выходу нефти из слабопроницаемых участков, обычно обтекаемых водой. При этом пластовая вода с большей интенсивностью проникает в плотные породы, поскольку электроосмотическое давление, действующее на капиллярно-удержанную воду, значительно возрастает с уменьшением радиуса капилляра. Под действием электрического поля снижается физико-химическая активность удерживающих воду глинистых минералов, улучшаются вымывающие свойства водных растворов, повышается проницаемость призабойной зоны коллектора, значительно уменьшается обводненность продукции, возрастает приток углеводородов. Технология разработки с применением электровоздействия позволит увеличить нефтеотдачу на 4-5% и обеспечит интенсификацию добычи нефти с увеличением дебитов на 30-50% [10, 42].

**Пример 13.6. Барьерное заводнение.**

Разработка нефтегазоконденсатных месторождений в очень большой степени зависит от подвижности нефтяной оторочки. Применяемые технологии барьерного заводнения [7, 18, 70] предназначены для разделения нефтяной и газовой частей нефтегазоконденсатных месторождений. Учитывая поведение глинистых минералов при контакте с более пресными, чем пластовая, водами, была предложена технология барьерного заводнения с регулируемой минерализацией закачиваемой воды [124, 129, 153]. В этом случае регулируется влияние глин на снижение проницаемости коллектора. Отметим, что изменение давления нагнетания без изменения рабочего агента не приводит к росту нефтеотдачи.

Повышение КИН из нефтяной оторочки достигается тем, что в качестве рабочего агента используют агент, понижающий проницаемость коллектора за счет набухания глин, а нагнетание рабочего агента проводят в интервале де-

прессии, обеспечивающем как фильтрацию рабочего агента с создавшейся проницаемостью, так и сохранение сплошности нефтяной оторочки. Расчеты показали, что увеличение КИН из нефтяной оторочки при реализации способа составляет 4% при увеличении газоотдачи на 3% [124, 129].

#### 14. Влияние ионнообмена на вытеснение нефти полимерными растворами

Применение полимеров как загущающих воду агентов является одним из методов повышения нефтеотдачи [18, 70].

Однако вязкость полимерного раствора уменьшается с увеличением минерализации воды. Поэтому применение полимерных технологий в нефтяных пластах, где минерализация пластовой воды составляет до 300 г/л (например, в Татарии), не столь экономически эффективно. При движении вытесняющей нефть полимерного раствора происходит ионнообмен между раствором и пластовыми водами. Находящиеся в пласте подвижные ионы металлов влияют как на вязкость раствора, так и на сорбцию полимера.

Оказалось, что решающими факторами в этом процессе являются физико-химические свойства полимера, характеризуемые коэффициентом коэффициент Генри для его сорбции  $\gamma_1$ , и способность пласта к ионному обмену, характеризуемая коэффициентом Генри для десорбции обменных ионов из породы  $\gamma_2$  [118, 124, 129]. При  $\gamma_1 > \gamma_2$ , фронты вообще не взаимодействуют, и поэтому минерализация пластовых вод не оказывает влияния на коэффициент нефтеотдачи.

При  $\gamma_1 < \gamma_2$  в зависимости от  $\gamma_1$  меняются размеры зоны взаимодействия, количество сорбированного полимера и вызванного им уменьшения фазовой проницаемости, что приводит к преобладанию либо положительных факторов (уменьшение фазовой проницаемости), либо отрицательных факторов (уменьшение вязкости полимерного раствора и отставание фронта полимера от фронта воды за счет сорбции полимера) в механизме вытеснения нефти. Чем больше сорбционная емкость пласта  $\gamma_2$ , тем больше зона взаимодействия полимера и солей, и тем сильнее влияние обменных ионов на процесс полимерного воздействия. Поэтому выбор полимера должен осуществляться с учетом способности пород пласта к ионному обмену.

Эксперименты показали, что не только безводная и конечная нефтеотдача, но и вся динамика процесса извлечения нефти существенно зависит от актив-

ности ионного обмена [118, 124, 129]. В пластах с низкой обменной емкостью  $\gamma_2$  более эффективно применение полимерного раствора, приготовленного на пресной воде – при этом нефть добывается с меньшей обводненностью. В пластах с высокой обменной емкостью  $\gamma_2$  предпочтительно воздействие полимерным раствором на минерализованной воде.

С целью повышения эффективности процесса была изучена эффективность закачки пресной воды перед началом полимерного воздействия [118, 124, 129]. Расчеты показали, что закачка предоторочки пресной воды при использовании малосорбирующегося полимера нежелательна, а при использовании сильносорбирующегося полимера обеспечивает прирост КИН на 60% относительного базового варианта. В целом показано, что оптимизация процесса полимерного воздействия может вестись по следующим параметрам: физико-химические свойства полимера, время начала полимерного воздействия, минерализация закачиваемой воды, размер оторочки, концентрация полимера.

Закачка растворов полимеров с предоторочкой пресной воды осуществлена в Татарии на залежах бобриковского горизонта Ромашкинского месторождения, на Соколкино-Сарапалинском, Ново-Елховском и Сабанчинском месторождениях. На всех опытных участках получены положительные результаты. Обычно после 4-8 месяцев закачки раствора полимера наблюдается снижение или стабилизация обводненности продукции добывающих скважин, а средне-суточные дебиты увеличиваются. Технологический эффект составил 400-1100 т. (в среднем 590 т) на одну тонну закачанного в пласт полимера. Эта технология оказалась одним из наиболее эффективных физико-химических методов увеличения нефтеотдачи, примененных в Татарии в 80-х годах XX века [55].

### **15. Особенности обводнения нефтяных и газовых скважин**

Обводнение газовых скважин происходит при подъеме газоводяного контакта (ГВК). При этом может происходить разрушение призабойной зоны с выносом породы (песка) и образование газогидратов в стволе скважины.

Динамика обводнения нефтяных скважин не столь очевидна, как это может показаться из традиционных представлений. Конечно, на нефтяных месторождениях также имеет место попадание в продукцию скважин подошвенной воды (конусы воды), но основные проблемы связаны с появлением в продукции добывающих скважин закачиваемой воды.

Обычно прорывы воды в добывающие нефтяные скважины интерпретируют как наличие высокопроницаемого прослоя, обеспечившего этот прорыв воды. Кроме того, образование этих языковых прорывов воды при вытеснении нефти в пористых средах традиционно объяснялось несколькими причинами: сильная проницаемая неоднородность, вязкостная неустойчивость, закачка более пресных чем пластовая вод, высокая начальная водонасыщенность.

Языковые прорывы при резкой неоднородности коллектора вполне понятны. Регулирование таких прорывов осуществляется закачкой загущающих агентов (полимеров, гелей, пен), которые снижают подвижность вытесняющей фазы и увеличивают безводный период добычи нефти [18, 70].

Проявление вязкостной неустойчивости связывается с различием вязкостей вытесняемой и вытесняющей фаз (нефти и воды), и при отношении этих величин более 12-15 отмечаются языковые прорывы закачиваемого агента [18, 70]. Регулирование таких прорывов традиционно осуществляется теми же технологиями, что и при резкой неоднородности коллектора.

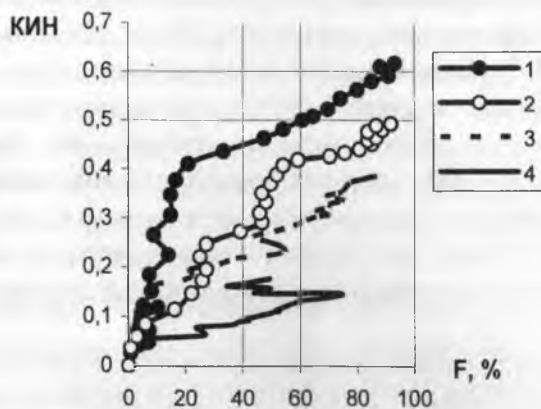
Исследования автора показали, что вязкостная неустойчивость вытеснения является визуальным проявлением влияния наноявления смачиваемости на макродисперсный характер вытеснения нефти [124-127, 129]. При отношении вязкостей более 12-15 образующиеся в модели пласта языки становятся различимыми глазом. При меньшем отношении вязкостей вытесняемая нефть также разбивается на кластеры, но их размеры неразличимы глазом. Это означает, что регулирование языковых прорывов при высоком отношении вязкостей можно проводить не только за счет загущающих агентов, но и путем снижения капиллярного гистерезиса, определяющего процесс макродиспергирования нефти и образования языков воды между ними, что и подтвердили эксперименты [126, 135].

Высокая начальная водонасыщенность характерна для низкопроницаемых пластов, особенно ноябрьского региона [124, 129], где в низкопроницаемых глиносодержащих пластах начальная водонасыщенность может достигать значений 0,4-0,5. В этом случае небольшое увеличение водонасыщенности ведет к резкому увеличению ее фазовой проницаемости и, как следствие, к языковым прорывам закачиваемой воды в добывающие скважины.

Однако могут быть и другие причины. Рассмотрим Талинское месторождение (Западная Сибирь) с сильной неоднородностью коллекторских свойств

и с содержанием глинистых минералов в вещественном составе терригенного коллектора. Текущая нефтеотдача весьма низкая – примерно 12% при утвержденном КИН = 0,436. Начальные дебиты скважин по юрским пластам ЮК<sub>10</sub> и ЮК<sub>11</sub> в среднем составляли 35-55 т/сут. По подавляющему большинству скважин происходил резкий рост обводненности с падением как дебитов по нефти до 0,5-4,5 т/сут (т.е. в 10-20 раз), так и дебитов по жидкости. При этом отмечается слабое влияние закачиваемой воды на поддержание дебитов и что такого резкого падения дебитов только за счет неоднородности пластов быть не должно. В качестве причины роста обводненности и падения дебитов в [60] названо разгазирование нефти. Также отмечено наличие суперколлектора.

Рассмотрим фактические данные по влиянию глинистости коллектора Кгл на КИН на примере гидродинамически изолированных практически идентичных по начальной нефтенасыщенности и послойной неоднородности участков пласта «а» горизонта Д<sub>1</sub> Азнакаевской площади Ромашкинского месторождения показали существенное влияние Кгл на КИН [34]. Динамика добычи нефти по этим участкам показана на рис. 15.1.



**Рис. 15.1.** Зависимость КИН от обводненности F по идентичным участкам Ромашкинского месторождения с разным Кгл: 2,4% (1), 3,6% (2), 4,2% (3), 5,6% (4).

Видно, что с ростом Кгл от 2% до 6% значение КИН падает с 0,6 до 0,2. Возможное объяснение этому следует из анализа движения вытес-

няющей нефть воды из глиносодержащего коллектора (рис. 4.1). Анализ этих данных позволил автору получить регрессионную зависимость КИН от Кгл и других параметров [132].

Рассмотрим использование полученной зависимости на примере Талинского месторождения. На нем закачивалась практически пресная вода, с примерно следующими значениями параметров: плотность сетки скважин 36 га/скв, Кгл = 10%, проницаемость пласта 0,1 мкм<sup>2</sup>, минерализация пластовых вод 40 г/л [60]. Влияние минерализации закачиваемой воды при этих параметрах показано на рис. 15.2. Кривая 1 соответствует Кгл = 5,6% и F = 99%, кривая 2 - Кгл = 5,6% и F = 90%, кривая 3 - Кгл = 10% и F = 99%, кривая 4 - Кгл = 10% и F = 90%.

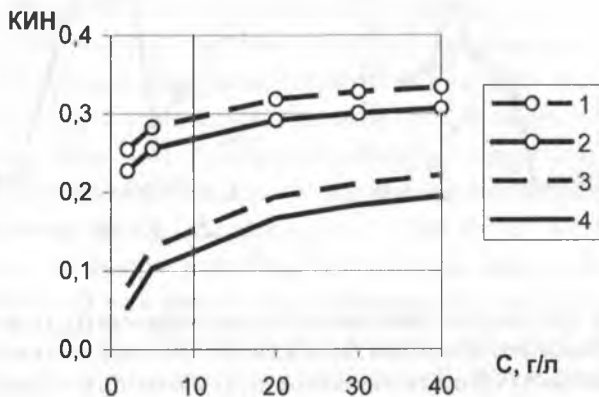


Рис. 15.2. Зависимость КИН от минерализации закачиваемой воды С

Видно, что закачка речных вод (минерализация 2-5 г/л) снижает КИН на 7-8% при Кгл = 5,6%, и на 10-15% при Кгл = 10% относительно закачки пластовой воды. Текущий КИН при закачке речных вод, Кгл = 10% и F = 90% составляет 0,12-0,14. Что и имеет место на Талинском месторождении.

Роль минерализации закачиваемой воды при заводнении иллюстрируют показатели работы скважин на пластов АС<sub>1</sub> Быстринского и Ю<sub>1</sub> Оленьего месторождений (рис. 15.3).



Параметры этих пластов приведены в табл. 15.1. Как следует из табл. 15.1, в одном случае минерализация закачиваемой воды больше минерализации пластовой, в другом случае – меньше. Хотя эти пласты отличаются и расчлененностью. Однако слоисто неоднородные пласты Урало-Поволжья таких изменений дебитов как на рис. 15.3.б не показывали.

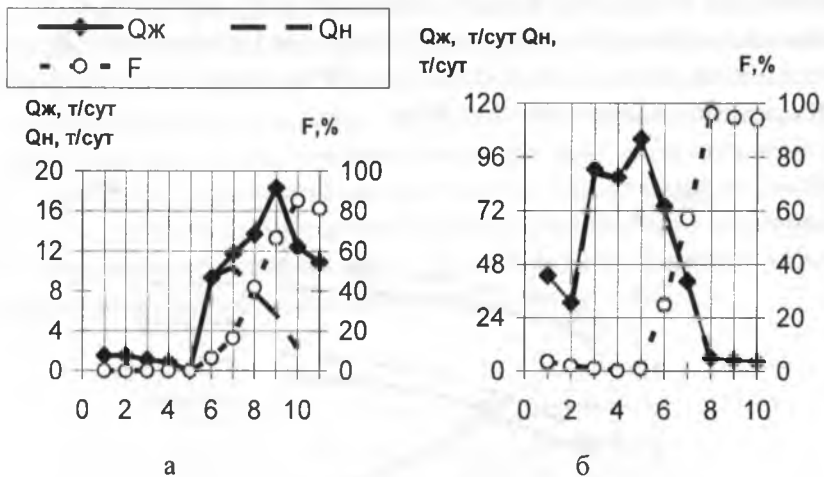


Рис. 15.3. Фактические зависимости дебитов жидкости ( $Q_{ж}$ ) и нефти ( $Q_{н}$ ), обводненности продукции ( $F$ ) от времени (месяцы) для скважин пластов  $AC_1$  Быстринского (а) и  $Ю_1$  Оленьего (б) месторождений.

Таблица 15.1

Сравнительные параметры  
пластов  $AC_1$  Быстринского и  $Ю_1$  Оленьего месторождений

Показатели	Пласт $AC_1$	Пласт $Ю_1$
Проницаемость, $мкм^2$	0,45	0,61
Коэффициент расчлененности	1,64	5,3
Коэффициент глинистости, %	5-30	15-20
Минерализация пластовых вод, г/л	14,4	30
pH пластовых вод	7,2	7,7
Минерализация закачиваемой воды, г/л	19	19

На взгляд автора (рис. 15.2), низкий КИН на Талинском месторождении объясняется именно влиянием минерализации закачиваемой воды, хотя влияние неоднородности безусловно имеет место. Поэтому без применения соответствующих глинорегулирующих технологий повысить КИН на таком объекте не удастся. Если же, однако, заняться только потокоотклоняющими технологиями, и закольматировать «суперколлектор» на Талинском месторождении, в наличии которого убеждают только «языковые» прорывы воды без анализа наноявлений в этом пласте, то возможно затем придется заниматься повышением приемистости нагнетательных скважин этого пласта.

Языковые прорывы более пресных чем пластовая вод, что отмечено выше, можно уменьшить глинорегулирующими технологиями или закачкой воды с близким к пластовой воде химическим составом.

Но в ряде случаев скорость продвижения закачиваемой воды в трещинных коллекторах оказалась меньше, чем в поровых [124, 129].

Рассмотрим возможность влияния на образование «языков» прорыва воды в добывающие скважины неравномерности распределения керновой проницаемости (рис. 10.2).

Оказалось, что вполне возможна и тут определяющая роль проявления наноявлений на макродисперсный характер вытеснения нефти, поскольку в пласте одновременно происходят многие физико-химические процессы: диспергирование и коалесценция капель воды и нефти, микродвижение фаз по каналам, разделение нефти на составляющие ее компоненты, ионообмен между водой и породой, образование водонефтяной пластовой эмульсии.

Чем больше содержание в нефти поверхностно-активных веществ, тем выше степень дисперсности водонефтяной пластовой эмульсии и больше время ее существования. Образовавшаяся водонефтяная эмульсия снижает подвижность фаз, что замедляет движение, но улучшает нефтеотдачу. И оказалось, что такая составляющая макродисперсности пластовых систем «нефть-газ-вода-порода», как газосодержание пластовой нефти, также влияет на образование языков закачиваемой воды [132].

Для анализа роли образования пластовой эмульсии и распределения керновой проницаемости оказалось полезным провести аналогию с движением водонефтяной смеси в трубе переменного сечения. В соответствии с законом Бернулли локальное изменение динамики потока переводит часть кинетической энергии в давление, обеспечивая этим передиспергацию эмульсии. Процесс дробления двухфазной водонефтяной системы на сужающем устройстве (штуцер) может быть объяснен изменением продольной и поперечных скоростей потока, которые дробят, при растягивании, гетерогенную жидкость [132]. Таким же образом происходит изменение пьезометрического давления, которое в узкой части сужающего устройства может быть значительно ниже атмосферного. При существенном снижении давления в узкой части трубы возможно дополнительное к разделению воды и нефти выделение газовой фазы за счет разгазирования нефти.

Как показали расчеты [132, 145], уменьшение давления в сужении пор на 0,5 МПа и более может приводить к разрушению пластовой эмульсии. Это будет способствовать дальнейшему увеличению скорости продвижения вытесняющей эту нефть воды, а, следовательно, уменьшению времени прорыва воды в добывающие скважины.

Рассмотрим диапазон скоростей языкового прорыва воды при расстоянии между нагнетательной и добывающей скважинами 500 м, в котором время прорыва изменяется от 10 дней до 1,5 лет. Это вполне реальные скорости прорыва языков в разных геолого-физических условиях. Пусть пористость коллектора 20%, а отношение максимального и минимального размеров пор  $A$  составляет 100 или 20. Величины уменьшения давления в узкой части между порами для этих значений  $A$  приведено на рис. 15.4 [132].

Значение  $A=20$  соответствует практически однородному коллектору с высокой проницаемостью. Видно, что в этом случае уменьшение давления в сужении пор незначительно. Значение  $A=100$  соответствует низкопроницаемому коллектору, где разброс максимального и минимального размеров пор весьма значителен (рис. 10.2).

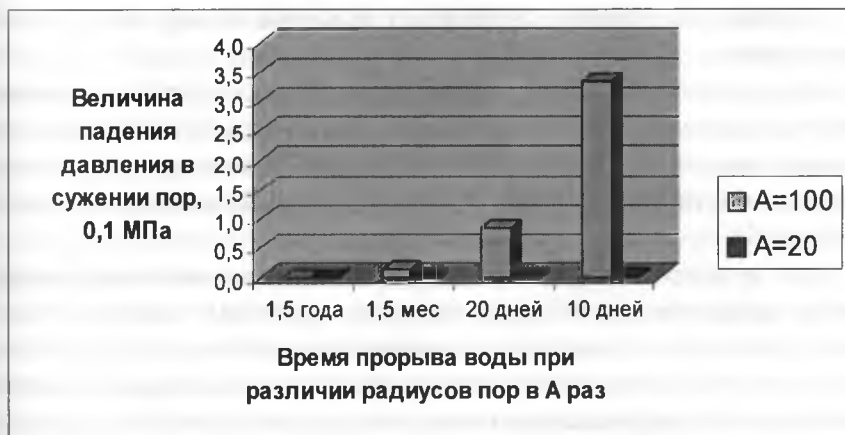


Рис. 15.4. Величина уменьшения давления в сужении пор в зависимости от скорости прорыва воды при отношении максимального и минимального размера пор  $A$ .

При значительном уменьшении давления в сужении пор и низком значении текущего пластового давления, возможно выделение газовой фазы из нефти. В этом случае образовавшаяся газовая фаза будет препятствовать продвижению воды. Поэтому при низком пластовом давлении и нефти с высоким газосодержанием возможно надо специально увеличивать дебиты для создания условий разгазирования нефти в пласте с целью выравнивания скоростей продвижения воды по разнопроницаемым дренам коллектора.

При нефтях с низким газосодержанием увеличение дебитов может привести только к разрушению водонефтяной эмульсии и ускорению прорывов воды.

По-видимому, различия в структуре порового пространства и газосодержании нефтей объясняют существенное различие в скоростях языковых прорывов при близких значениях средней проницаемости нефтяных пластов. И, по мнению автора, только этим можно объяснить более высокие скорости прорыва воды в сильно неоднородном поровом коллекторе, чем в некоторых трещинных коллекторах, когда нефтяная эмульсия не разрушается.

Все это говорит о сильной зависимости скорости прорыва языков воды от особенностей неоднородности порового пространства, состава нефти, дебитов добывающих скважин, влияющих на проявления наноявлений в нефтегазовых пластах.

**Пример 15.1. Применение пенных барьеров на нефтяных месторождениях.**

При разработке нефтяных залежей с неоднородными коллекторами основное влияние на эффективность заводнения оказывает прорыв воды от нагнетательных скважин к добывающим. Одной из причин остановки добывающих скважин является высокая обводненность продукции. Таких скважин – десятки тысяч [8].

Когда неоднородность коллектора не очень большая – различие проницаемости кернов коллектора 5-7 раз, то могут быть применены полимерные технологии. При различии проницаемости кернов коллектора более 500 раз, применение полимерных технологий становится экономически невыгодным из-за необходимости применять высококонцентрированные растворы, что очень дорого.

Пенные системы, регулируемые наноявлениями на контакте вода-газ, обеспечивают высокие вязкостные характеристики при малых расходах поверхностно-активных веществ, снижая подвижность фаз в высокопроницаемых дренах при закачке пен в нагнетательные скважины. При продвижении пены из ближней призабойной зоны в пласт, где давление существенно ниже забойного, газовые ячейки пены увеличиваются в объеме и перекрывают дренах фильтрации, в которые они попали. Наличие ПАВ и газа в пенной системе не уменьшает скорость капиллярной пропитки в блок (матрицу), как это имеет место в случаях применения загущающих воду технологий (полимеры, гели). Поэтому пенная система удовлетворяет основным требованиям к технологиям поддержания пластового давления (ППД) для неоднородных и блочно-трещиноватых коллекторов [145-147, 173, 177, 181].

При закачке пенных систем происходит выравнивание профиля приемистости, поскольку пена заходит в высокопроницаемые интервалы. В теле пласта это приводит к увеличению охвата пласта воздействием. А в добывающих скважинах при этом происходит уменьшение обводненности, поскольку пена, как гидрофильная система, движется в водопроводящих дренах, что уменьшает подток воды к добывающим скважинам.

При закачке пен в добывающие скважины они тампонируют водоотдающие интервалы [147]. Фактически в нагнетательных скважинах оторочка пены является подвижным пенным барьером для закачиваемой воды, в добывающих – неподвижным барьером.

Технология применения пен основана на физико-химических особенностях гетерогенной газовой смеси в различных агрегатных состояниях. В зависимости от объемного соотношения газ-жидкость (кратность) гетерогенная система может находиться в состояниях: истинный раствор (гомогенная жидкость), газовая эмульсия, пена, аэрозоль. Фазовые переходы системы из одного состояния в другое возможны при изменении давления. Поэтому важнейшими параметрами технологии являются кратность пены, давление и объем закачки. При создании пен используют ПАВ, воду, газ.

Обоснованная [145, 173], а затем модифицированная и защищенная патентом РФ [177], технология применения пенных систем для снижения обводненности продукции скважин вначале была применена на терригенных трещинно-поровых коллекторах ряда месторождений Пермской области: Москудыинском, Гожанском и других в 1990-1996гг.

Qж, Qв, Qн, м<sup>3</sup>/сут

Ca<sup>++</sup>, г/л; Cl<sup>-</sup>

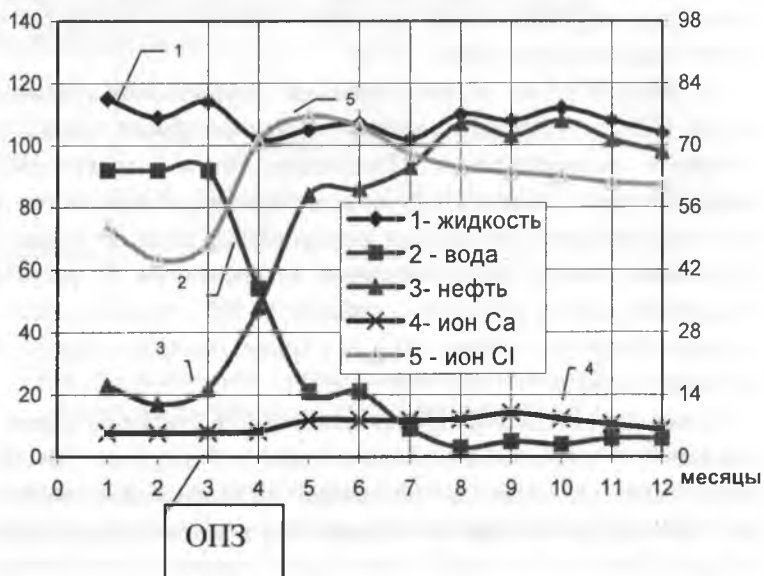


Рис. 15.5. Показатели работы реагирующей добывающей скважины после закачки пенной системы в нагнетательную скважину.

Устойчивость пенной системы в пористой среде обеспечивалась за счет специального регулирования наноразмерных явлений на контакте раствор ПАВ-газ.

Так, при испытании предложенной модификации пенной технологии ограничения водопритока в качестве экспериментального объекта была выбрана одна из нагнетательных скважин по пласту Тл<sub>26</sub> Москудинского нефтяного месторождения НГДУ Чернушканефть. Пласт представлен терригенным коллектором (проницаемость 0,2 мкм<sup>2</sup>, коэффициент расчлененности 2,7). Показатели работы одной добывающей реагирующей скважины представлены на рис. 15.5.

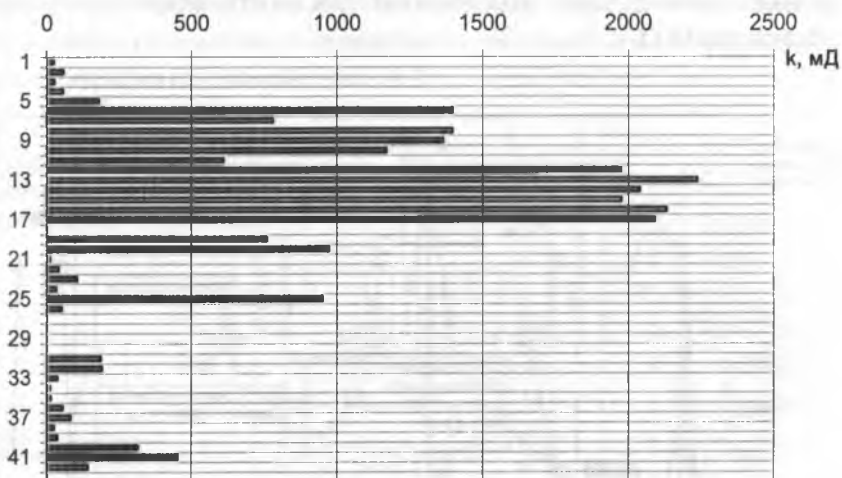
Как видно из рис. 15.5, обработка нагнетательной скважины (на рис. 15.5 - в конце третьего месяца) привела к резкому улучшению работы добывающей скважины - увеличился дебит по нефти за счет уменьшения дебита воды. Увеличение минерализации добываемой воды свидетельствует об увеличении коэффициента охвата. Технологический эффект на одну обработку значительно превысил 10000 т., что многократно окупило затраты на проведение работ [173].

В 1996-1997гг. на 16 низкодебитных добывающих скважинах (дебит нефти 1-2 т/сут) Абдрахмановской и Лениногорской площадей Ромашкинского месторождения Татарстана были проведены опытно-промышленные работы (ОПР) по применению пенных систем для изоляции водоотдающих интервалов неподвижным пенным барьером на продуктивные пласты, представленные алевролитами. В результате ОПР увеличение дебита по нефти составило 40-80%, технологический эффект на одну обработку – более 300 т, что кратно окупило затраты на проведение работ [163].

Приведем результаты применения пенных систем на одном из месторождений с карбонатным коллектором в Удмуртии. Месторождение представляет собой замкнутую залежь без краевой или подошвенной воды. Керновая проницаемость вынесенного керна коллектора представлена на рис. 15.6.

Как видно из рис. 15.6, проницаемость вынесенных кернов коллектора изменяется от в диапазоне 0,003-2,3 мкм<sup>2</sup>. Скважины месторождения обводнялись очень быстро, и поэтому месторождение разрабатывалось

практически без поддержания пластового давления. Отсутствие ППД в залежи и разработка ее в режиме истощения привела к тому, что основная часть скважин простаивала по причине нерентабельного дебита (менее 0,1 т/сут). По состоянию на 01.01.2004г. текущий КИН по объекту составлял 0,13 при проектном 0,29. Было добыто 47% от начальных извлекаемых запасов (НИЗ). Темпы отбора в 2003г. составили 0,68% от НИЗ. За весь период разработки до 2004г. компенсация отбора закачкой составила всего 21% [146].



**Рис. 15.6. Фактическое распределение проницаемости вынесенного керна по толщине (номерам образцов)**

В связи со снижением пластового давления ниже давления насыщения, согласно предписанию горной инспекции, добыча нефти на залежи в 2004г. была приостановлена. С целью реанимации энергетически истощенной залежи в выполненном под руководством автора проектном документе (утвержденном в декабре 2004г.) было предложено восстановить пластовое давление до приемлемой величины путем нагнетания в залежь минерализованной воды. После подъема пластового давления – восстано-



вить отбор нефти с одновременной организацией системы ППД с применением пенных систем, способных ограничить темпы прорыва закачиваемой воды в добывающие скважины и повысить охват пласта воздействием.

ОПР по применению пенной технологии на этом месторождения были проведены в 2002г. на 3 нагнетательных скважинах. Закачка пенной системы привела к предотвращению обводнения добывающей скважины в течение более полугода, хотя при закачке полимерных систем предотвратить прорывов воды не удалось (рис. 15.7). Прирост дебитов реагирующих скважин после ОПЗ составил 50% по отношению к дебитам до проведения ОПЗ.

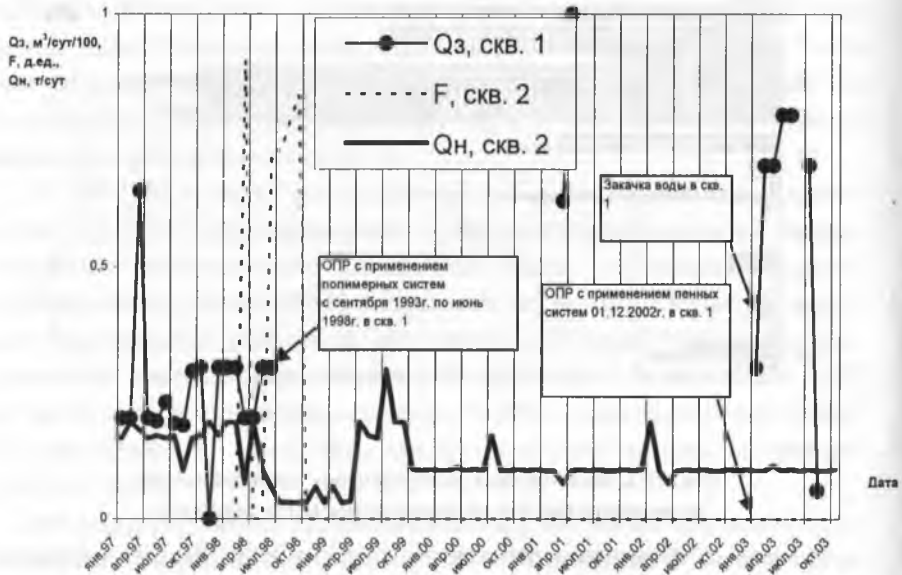


Рис. 15.7. Динамика обводненности F и среднего дебита нефти Qн в добывающей скв. 2, закачки Qз в нагнетательной скв. 1.

После пуска месторождения в 2005г. было разрешено применить пенные системы в 2006г. на 4 нагнетательных скважинах этого объекта. ОПР показало резкое (на 15-20%) снижение обводненности продукции реагирующих скважин

при несколько уменьшившемся дебите по нефти. При этом увеличились дебиты по нефти других более дальних скважин, из-за того, что пенные системы заставили воду работать на охват и пойти по ранее не охваченным воздействием частям коллектора.

На рис. 15.8 представлена динамика показателей работы одной из реагирующих добывающих скважин после закачки пен в нагнетательную скважину.

Как видно из рис. 15.8, пуск скважины после полутора лет простоя привел сначала к снижению обводненности при отборе нефти из зоны дренирования скважины. Затем обводненность после 5 месяцев работы скважины вновь стала расти, как это было до остановки этой скважины. Применение пен в декабре 2006г. привело к изменению тенденции роста обводненности и дебита по жидкости к тенденции их снижения (рис. 15.8).

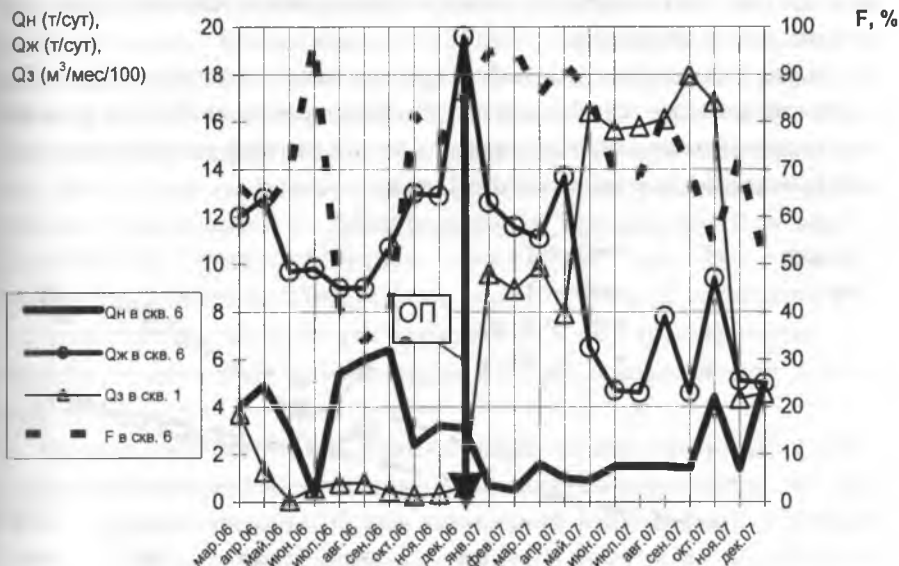


Рис. 15.8. Дебиты по нефти Qн (т/сут), по жидкости Qж (т/сут), обводненность F(%) для добывающей скважины и объем закачки в нагнетательную скважину Qз (м<sup>3</sup>/мес).

Произошло это по следующей причине. Закачка пенной системы объемом около  $10 \text{ м}^3$ , имеющей вязкость порядка  $100 \text{ мПа}\cdot\text{с}$  в пластовых условиях привела к тому, что радиус распространения пены в высокопроницаемых интервалах в теле пласта составил около  $3 \text{ м}$  при доле высокопроницаемых пластов около  $30\%$  (рис. 15.6). При этом произошло снижение проницаемости этих интервалов с  $1,8 \text{ мкм}^2$  (в среднем) до  $0,7 \text{ мкм}^2$ , считая расстояние между нагнетательной и добывающей скважинами  $200 \text{ м}$ . Это означает, что средняя проницаемость всего пласта между нагнетательной и добывающей скважин вместо  $(1,8 \text{ мкм}^2 \cdot 30\% + 0,2 \text{ мкм}^2 \cdot 70\%) = 0,68 \text{ мкм}^2$  станет  $(0,7 \text{ мкм}^2 \cdot 30\% + 0,2 \text{ мкм}^2 \cdot 70\%) = 0,35 \text{ мкм}^2$ . Т.е. снижение дебита по жидкости будет примерно в 2-3 раз, что собственно и видно из рис. 15.8 (средний дебит по жидкости упал с  $12 \text{ т/сут}$  в 2006г. до  $5 \text{ т/сут}$  в 2007г.).

Из рис. 15.8 видно, что если снижение дебита по жидкости начинает проявляться практически сразу, то снижение обводненности начинает проявляться через несколько месяцев.

На рис. 15.9 показана зависимость времени начала влияния пен (время  $T_1$ ) и времени когда это влияние становилось менее заметным ( $T_2$ ) как функции расстояния от нагнетательной скважины до добывающих реагирующих скважин  $L$ , и осредненные зависимости –  $T_1 \text{ ср}$  и  $T_2 \text{ ср}$ .

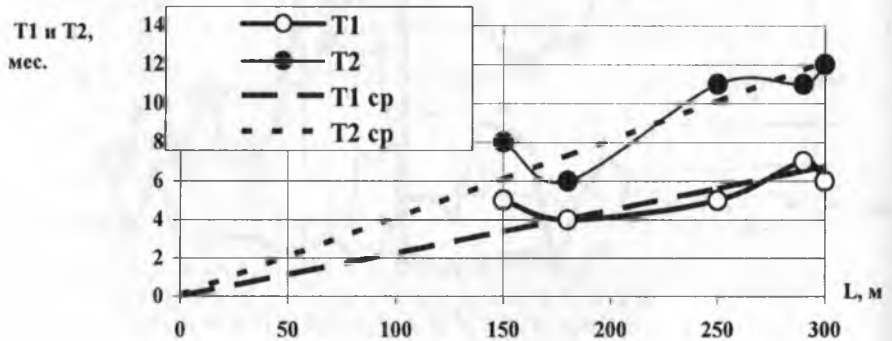


Рис. 15.9. Время снижения обводненности.  $T_1$  - месяц начала снижения обводненности,  $T_2$  - месяц последующего увеличения обводненности,  $T_1 \text{ ср}$  и  $T_2 \text{ ср}$  – осредненные зависимости.

Видно, что даже при расстоянии от нагнетательной скважины 100 м влияние пен на обводненность добывающей скважины не станет явно заметным раньше 2 месяцев ее работы. Поэтому нельзя ожидать увеличения дебитов по нефти в обводненной зоне из добывающей скважины без отбора 150-200 м<sup>3</sup> жидкости. А при больших расстояниях от обработанной нагнетательной скважины влияние пен скажется только при значительно больших отборах из-за увеличения времени T1 (рис. 15.9).

Оценка технологического эффекта от применения пенных систем на этом объекте в 2006г. проводилась на основе стандартных методик [54]. В соответствии с общепринятыми правилами, дополнительная добыча нефти за счет применения метода определяется путем вычитания количества нефти, которое было бы получено без его применения, из объема фактически добытой нефти за анализируемый период. Минимальным периодом определения наличия или отсутствия эффекта является период 3 месяца. При этом определяется зона возможного реагирования исходя из изменений дебита жидкости, не соответствующей изменению объемов закачки. Оценка эффективности физико-химических методов увеличения нефтеотдачи производится по характеристикам вытеснения. При оценке водогазовых методов оценка проводится как для физико-химических методов. Определение дополнительной добычи от третичных методов воздействия производится по характеристике «логарифм накопленной добычи воды  $\ln(\Sigma Q_w)$  – накопленная добыча нефти  $\Sigma Q_n$ ».

Оценка дополнительной добычи нефти за счет применения методов на нагнетательных скважинах специфична в том смысле, что требует перевода прироста объема закачанной воды в прирост добычи нефти. Количество дополнительно закачанной воды вычисляется как увеличение объема закачанной воды за счет прироста коэффициента приемистости нагнетательной скважины. При этом количество дополнительно добытой нефти определяется как доля нефти реагирующих скважин за анализируемый период, пропорциональная доле дополнительно закачанной воды за этот период [54].

По вышеуказанным критериям [54] дополнительная добыча нефти за 2007г. по трем ближайшим реагирующим добывающим скважинам (расстояние от нагнетательных скважин менее 300 м) составила 860 т, а с учетом еще 2 реагирующих добывающих скважин (расстояние от нагнетательных скважин 500-600 м) – 1400 т.

Вместе с тем, из рис. 15.8 видно, что дебит по жидкости Qж растет практически линейно. Если считать дебит по нефти Qн постоянным, то накопленные их значения уже соотносятся как линейная и квадратичная зависимости от времени. Поэтому квадрат накопленной добычи нефти будет линейно зависеть от накопленного отбора жидкости. Значит, в этом случае характеристикой вытеснения будет зависимость «накопленная добыча жидкости  $\Sigma Qж$ –квадрат накопленной добычи нефти  $\Sigma Qн$ ». Если же дебит по нефти Qн можно оценить как падающий по экспоненте, т.е.  $Qн = \exp(-at)$ , то характеристикой вытеснения в этом случае будет зависимость « $(\Sigma Qж)^{-0.5} - \ln(\Sigma Qн)$ ».

Кприем/Кприем0

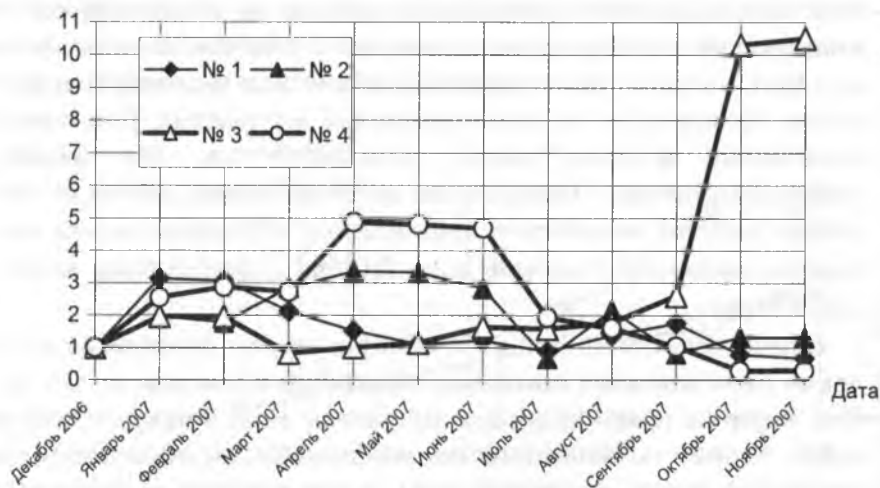


Рис. 15.10. Изменение коэффициентов приемистости Кприем/Кприем0 в 2007г. по 4 обработанным нагнетательным скважинам в конце декабря 2006г.

Поскольку в системе ППД закачивалась пресная вода, приводящая к снижению приемистости из-за взаимодействия с глинами, закачка пен с глиностабилизирующими реагентами, кроме снижения обводненности добывающих скважин, привела к росту коэффициента приемистости обработанных нагнетательных скважин (рис. 15.10).

Как видно из рис. 15.10, увеличение коэффициентов приемистости произошло по всем 4 обработанным нагнетательным скважинам, при среднем увеличении в течение года в 1,5-3 раза. При этом произошло увеличение объемов закачки воды в эти скважины на 16 тыс м<sup>3</sup>, что в соответствии с [54] означает для данного объекта дополнительную добычу из других скважин, кроме уже учтенных по обводненности, в количестве более 6,8 тыс. т нефти.

Принципиально важно, что увеличение объемов закачки в обработанные нагнетательные скважины произошло после закачки пен, препятствующих прорыву закачиваемой воды в добывающие скважины. Ибо увеличение объемов закачки за счет увеличения репрессии привело бы только к прорывам воды по столь неоднородному коллектору (рис. 15.6).

Таким образом, суммарная дополнительная добыча за счет закачки пенных систем в 4 обработанные нагнетательные скважины в конце декабря 2006г. дало за 2007г. дополнительную добычу 7,5-8,5 тыс. т нефти. Или примерно 2 тыс. т нефти на одну обработанную нагнетательную скважину [181].

Поскольку огромное число месторождений находится на поздней стадии с обводненным коллектором и высокой обводненностью продукции скважин, то применение пенной нанотехнологии с регулируемыми параметрами для соответствующих геолого-физическим условиям нагнетательной или добывающей скважин, может стать весьма эффективным направлением повышения КИН и снижения количества добываемой воды. Поскольку подъем воды и отделение воды от нефти стоит весьма значительные суммы, то повышение рентабельности добычи нефти приведет к снижению минимального рентабельного дебета нефти, и к еще большему увеличению КИН.

**Пример 15.2. Применение пенных барьеров на газовых месторождениях.**

Вопросы эксплуатации газовых скважин в неустойчивых коллекторах всегда были предметом особого внимания, поскольку при разрушении призабойной зоны происходил вынос песка – пескопроявления (ПП), приводящие к осложнениям в работе скважин, подземного и наземного оборудования. Ежегодно расходуются десятки миллионы рублей на очистку скважин от пластового песка и на устранение осложнений, связанных с его выносом – средняя продолжительность капитального ремонта (простоя скважины) по удалению песчано-глинистых пробок в скважинах составляет 30 сут [30].

Разрушение коллектора связано с водопроявлениями. Кроме подошвенной воды, на забой газовых скважин попадает еще и конденсированная вода минерализации до 1 г/л (в 80% фонда скважин), поскольку в газе всегда находится примерно 0,4-0,8 кг/1000м<sup>3</sup> дисперсной воды (влагосодержание) [30]. Взаимодействие пресных вод с породой в призабойной зоне приводит к разрушению коллектора, и как следствие – к пескопроявлениям [131].

В практике добычи нефти и газа применяются различные средства и методы борьбы с ПП: механические методы укрепления песка путем установки различного вида фильтров, химические - закачка химических реагентов, и механо-химические. Анализ этих методов показал возможность использования пенных систем для изоляции подошвенных вод [182]. Опытно-промышленные работы (ОПР) по испытанию этой нанотехнологии были проведены в ООО «Уренгойгазпром» в 2004-2005гг. Схема технологии представлена на рис. 15.11.

Ввиду того, что удельный вес пенной системы на два порядка выше удельного веса газа и почти в пять раз ниже удельного веса подстилающей воды, пенный барьер радиально распределяется по границе ГВК.

Для исследования тампонирующих свойств пенных систем была использована фильтрационная установка высокого давления. Зависимость прорывающего пену градиента  $G_v$  и удерживающего пену градиента  $G_s$  потока газа от проницаемости  $k$  показана на рис. 15.7 [148, 182].

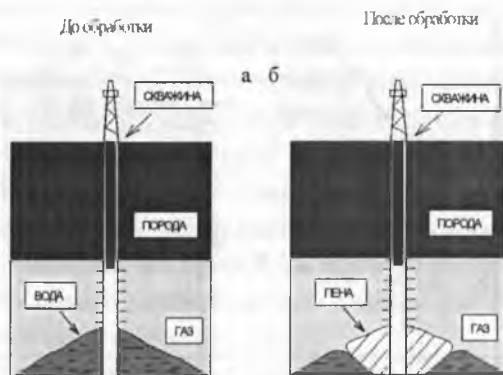


Рис. 15.11. Изменение гидрогеологических характеристик призабойной зоны газовой скважины после закачки пенных систем: а – до ОПЗ; б – после ОПЗ.

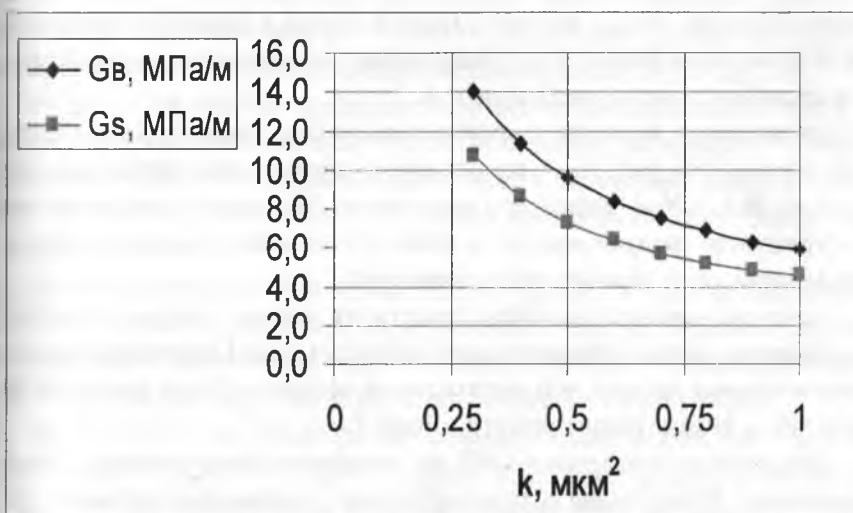


Рис. 15.12. Зависимости прорывающего пену градиента  $G_b$  и удерживающего пену градиента  $G_s$  потока газа от проницаемости  $k$ .



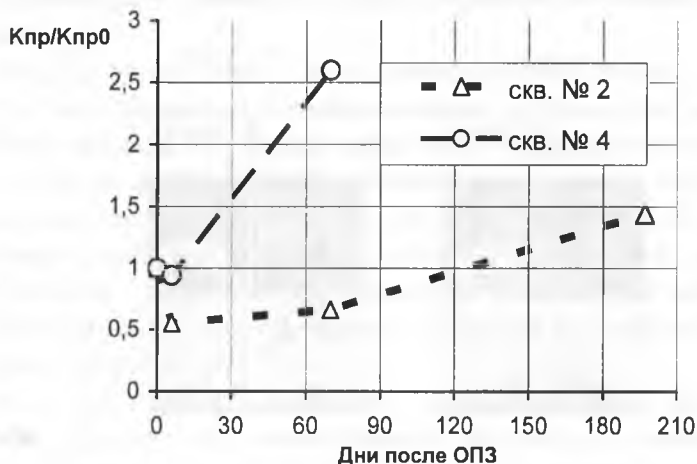


Рис. 15.13. Зависимости продуктивности  $K_{пр}$  скважин № 2 и № 4 отнесенных к их начальным значениям  $K_{пр0}$  от дней после ОПЗ пенными системами.

Из рис. 15.12 видно, что удерживающие способности неподвижного пенного барьера весьма высоки – пенный барьер удерживает градиенты 4-8 МПа/м. Естественно, что с уменьшением проницаемости удерживающие способности пены увеличиваются.

Промысловые испытания проводились на 5 скважинах ОАО «Уренгойгазпром». На рис. 15.13 представлены характерные результаты для скважин № 2 и № 4. Видно, что сразу после ОПЗ происходит снижение коэффициента продуктивности, а затем он значительно увеличивается, обеспечивая отбор газа без пескопроявлений.

Расчет экономической эффективности на основе внутрикорпоративных «Правил оценки эффективности НИОКР» ОАО «Газпром» по фактическим данным показал, что интегральный эффект за 2 года превысил 40 млн. руб., а индекс эффективности – более 5.

Успешность проведенных ОПР по снижению пескопроявлений на 5 скважинах - 80%. Общий прирост дебита по 5 скважинам составляет более 230 тыс. м<sup>3</sup>/сут. Средний прирост дебита на 1 скважину составляет более 45 тыс. м<sup>3</sup>/сут. Дополнительно добыто более 80 млн. м<sup>3</sup> газа [182].

## 16. Учет влияния наноявлений на разработку нефтяных залежей

В современных исследованиях и разработках важное место занимает компьютерное моделирование. В настоящее время для описания тонких пленок, наноразмерных мембран и т.д., используются модели, основанные на молекулярной динамике. Основным недостатком этих подходов является большее время расчета. Многоуровневый подход, сочетающий методы молекулярной динамики с другими моделями, описывающими объект как целое, например, методом конечных элементов, делает расчеты более быстрыми. Для успешного продвижения российских исследований в области нанотехнологий необходимо максимально активно развивать методы компьютерного моделирования, основанные на многомасштабном подходе [5].

К сожалению, в современных программных комплексах (ПК) для проектирования разработки нефтяных месторождений нет адекватного учета нефтяговых наноявлений [108].

Так, не учитывается тип и характер распределения глинистых минералов по телу пласта, хотя величина глинистости коллектора весьма значимо влияет на нефтеотдачу, и нефтяные месторождения с глинодержащими коллекторами встречаются во всех нефтегазоносных российских регионах: в западно-сибирских, в центрально-европейских, в северо-европейских [8, 124, 129].

Из рис. 15.1 видно, что учет глинистости коллектора необходим. Из рис. 4.1 видно, что появление языка пресной воды не связано с геологической неоднородностью, а является проявлением наноявлений ионнообмена между водой и породой. Поэтому современные ПК должны учитывать влияние глинистости коллектора на КИН.

Влияние плотности сетки скважин (ПСС) на КИН – один из важнейших вопросов разработки нефтяных месторождений. Известно огромное влияние ПСС на КИН. Однако оценка технологических вариантов практически во всех ПК ведется так, как будто плотность сетки скважин не влияет на КИН.

Дело в том, что традиционные математические модели многофазной фильтрации в пористых средах основаны на крупномасштабном описании пористых сред с характерным размером элемента пористой среды от сантиметра и более. Капиллярными эффектами как таковыми пренебрегается и считается, что они усредненно учитываются в, так называемых, фазовых проницаемостях, которые различны для воды и нефти. Различие давлений в фазах за

счет «учета» капиллярного давления практически мало отличается от расчетов без такого учета. Определение зависимости фазовых проницаемостей от проницаемости коллектора и ПСС весьма сложная многопараметрическая задача. Но применение одинаковых фазовых проницаемостей для зон с различной проницаемостью и с разной ПСС означает пренебрежение влиянием ПСС на КИН в гидродинамических расчетах.

Таким образом, расчеты на основе традиционных уравнений многофазной фильтрации, реализованные в современных ПК, не позволяют учесть влияние ПСС на КИН. А раз при уменьшении числа скважин уменьшаются затраты на бурение и эксплуатационные расходы, и ПК выдает расчетное сохранение КИН, то почему бы не «повысить эффективность» разработки месторождений за счет уменьшения числа работающих скважин?

То к чему приводят такие ПК демонстрирует рис. 16.1, построенный по данным [169] за 2003г. по крупнейшим нефтяным компаниям, работающим в России.

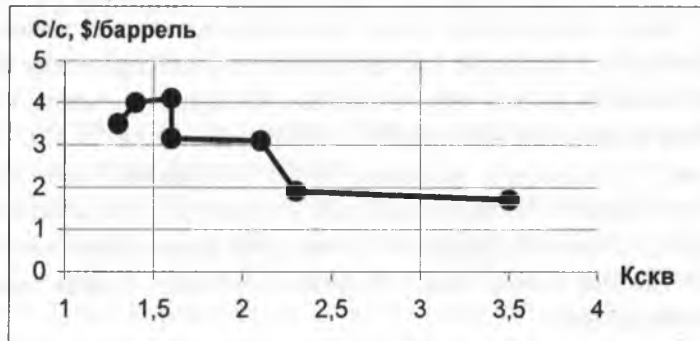


Рис. 16.1. Влияние уменьшения числа скважин относительно их проектного числа в  $K_{скв}$  раз на себестоимость добычи нефти (с/с).

Видно, что число работающих скважин меньше проектного уровня в 2-3 раза, и что с уменьшением числа скважин (увеличением  $K_{скв}$  – отношения проектного числа скважин к числу реально работающих скважин) уменьшается себестоимость добычи нефти, а, следовательно, растет прибыль.

Однако опыт разработки [41, 54, 55] показывает, что неучет влияния ПСС означает расхождение между опытом разработки и принципами,

использованными в традиционно используемые ПК, в том числе и используемые в России зарубежные ПК.

Важно отметить, что учет расклинивающего давления [31, 77] при движении капель в капилляре приводит к нелинейной зависимости скорости от перепада давления, даже для одной капли ньютоновской нефти, что отмечено в [108, 124, 129]. Это означает, что в лаборатории на вискозиметре можно получить линейные зависимости скорости нефти от перепада давления (т.е. начальный градиент для фильтрации нефти  $G_2$  равен нулю), а в пласте нефть, двигаясь как система кластеров, будет проявлять неньютоновские свойства (т.е.  $G_2$  может быть больше нуля). Следовательно, расчетные оценки в ПК по традиционным моделям без учета наноявлений будут давать искаженные прогнозы КИН.

Наноявления смачивания определяют подвижность нефти и газа в заводненной части пластов, поскольку капиллярный гистерезис будет удерживать ганглии нефти и газа даже при значительном по объему, но малому по темпам, продвижению воды. Так закачка воды в нефтяную плешь не будет приводить к вытеснению нефти, если кластер нефти будет находиться в равновесии выталкивающих гидродинамических сил и удерживающих сил капиллярного гистерезиса [124, 129]. Зашемленный газ за фронтом вытеснения будет неподвижен по той же причине, но до снижения давления в заводненной зоне, когда размер газового кластера увеличится и он обеспечит превышение выталкивающих гидродинамических сил над удерживающей силой капиллярного гистерезиса [132]. А по концепции фазовых проницаемостей Баклея-Левверетта продвижение нефтяного и газового кластеров в этих условиях просто пропорционально скорости продвижения воды [18].

Таким образом, наноявления необходимо учитывать при создании ПК для мониторинга разработки. Впервые учет капиллярного гистерезиса и ионнообмена в глиносодержащих коллекторах в одномерной постановке был выполнен в [115, 116]. Получены патенты [136-138]. Впоследствии расчеты с учетом наноявлений в многомерной постановке были проведены в [124, 127, 129]. Приведем результаты расчетов значимости учета наноявлений в добыче нефти.

**Пример 16.1. Влияние глинистости коллектора на КИН.**

Учет и способы регулирования ионнообменных процессов между закачиваемой в пласт водой и скелетом пористой среды (с глинистыми минералами) явились основой обоснования технологий (которые в соответствии с современным пониманием можно назвать нанотехнологии), позволивших повысить выработку пластов и дебиты скважин [118, 123-127, 129, 132].

На основе изучения ионообменных явлений с глинистой составляющей нефтяных пластов были установлены существенные изменения полей давления в залежах на 2-3 МПа, определено влияние геологических особенностей нефтяных пластов и вязкости нефти при изменении минерализации закачиваемой воды, и другие.

Экспериментальные исследования и промысловые испытания этих технологий подтвердили правильность научных выводов. Эксперименты и расчеты показали, что регулирование ионнообмена в глиносодержащих коллекторах позволит повысить КИН с 0,2-0,3 до 0,35-0,45 [118, 123-127, 129, 132] и даже до 0,6 [113]. Фактически неучет в ПК наноявлений ионнообмена в системе «нефть-газ-вода-порода» не позволит обосновать высокие КИН и обеспечить рациональную разработку месторождений.

**Пример 16.2. Влияние плотности сетки скважин на КИН.**

На разрабатываемых месторождениях образовался огромный фонд бездействующих по разным причинам скважин – десятки тысяч штук [8].

Используемые в ПК традиционные модели многофазной фильтрации при известной геологии объекта выдают одинаковый КИН при разных темпах реализации ковра бурения или при изменении плотности сетки скважин (ПСС) относительно проектной. Приведем результаты расчетов [132] влияние плотности сетки скважин на КИН с учетом наноявлений смачивания (капиллярного гистерезиса).

Во-первых, расчеты [132] показали полную адекватность опыту разработки. Во-вторых, расчеты показали, что уменьшение ПСС от 50 га/скв до 100 га/скв (т.е.  $K_{скв}=2$ ) приводит к уменьшению КИН на 10 пунктов и уменьшению итоговой добычи нефти из участка на 50 тыс.т/100 га [132]. Таким образом, остановка части скважин приводит к увеличению текущего отбора нефти из работающих скважин (что и определяет уменьше-

ние себестоимости добычи нефти, показанное рис. 16.1), но при уменьшении КИН. Следовательно, остановка большого числа малодебитных скважин при общей рентабельной добыче с точки зрения рациональности разработки не желательна. И реализовывать проектный ковер бурения с современными технологиями, если нет резкой изменчивости свойств коллектора, надо сразу, не дожидаясь макродиспергирования нефтяного поля при первичном заводнении. Что, собственно, должен и обосновать современный ПК.

Полученные результаты расчетов полностью совпадает с выводами [8], где указано, что большое число бездействующих скважин приводит не только к потере в суммарной текущей добыче, но и деформирует за-проектированные системы разработки, что, в свою очередь, ведет к уменьшению конечной нефтеотдачи пластов – КИН.

### **Пример 16.3. Эффективность доразработки залежей.**

Часто выбор технологии не направлен сразу на наиболее полную выработку объекта, а является как бы «пробным шаром». Например, сначала проектируют заводнение, а применение более затратных методов увеличения нефтеотдачи планируется через ряд лет после начала разработки. Это связано с тем, что без учета изменения свойств пластовой системы в результате заводнения, используемые в ПК традиционные модели многофазной фильтрации выдают одинаковый технологический КИН при применении технологий на разных стадиях разработки. Рассчитаем КИН на разных стадиях разработки по модели DISPO.

Известно, что остаточная нефть при заводнении отличается от начальной по физико-химическому составу из-за того, что в первую очередь из пласта выходят более легкие компоненты (пример 6.2). Допустим, что нефть вязкости 0,7 мПа·с состоит наполовину из компонентов вязкости 0,6 мПа·с и наполовину из компонентов вязкости 0,8 мПа·с. При проницаемости 0,035 мкм<sup>2</sup> и ПСС=25 га/скв значение КИН при вязкости нефти 0,7 мПа·с составит 0,318. Значение КИН при отборе компонентов более легкой нефти вязкостью 0,6 мПа·с составит 0,433. КИН остаточной нефти вязкостью 0,8 мПа·с составит только 0,194 [132].

Используемые в ПК традиционные модели многофазной фильтрации выдают практически одинаковый КИН при таком небольшом отличие

вязкостей: 0,7 мПа·с и 0,8 мПа·с. А, как следует из вышеприведенных расчетов, учет наноявлений смачивания показывает, что различие в КИН существенно.

Из-за значительно более низкого значения КИН довыработка нефтяного пласта с остаточной нефтью заводнением (да и с применением нанотехнологий) будет намного менее рентабельна, чем целенаправленная добыча максимального объема нефти с самого начала разработки. Довыработка пласта заводнением с остаточной нефтью при таком КИН скорей всего производиться не будет. Возможно поэтому остаточные запасы нефти в обводенных зонах в России составляют десятки миллиардов тонн [8, 54, 124, 129].

#### **Пример 16.4. Влияния наноразмерных частиц в закачиваемой воде на КИН.**

Одной из важнейших проблем для повышения нефтеотдачи является проблема качества водоподготовки для закачки ее в пласт. Все понимают, что чем лучше очищена эта вода от различных примесей и чем тщательнее подобраны добавляемые в нее облагораживающие добавки (ионы или полимеры), тем выше будет нефтеотдача. Однако без экономического обоснования значимости таких исследований закачиваемой воды затраты на них выделяются минимальные.

Ранее в результате математического моделирования автором с его аспирантами были получены зависимости нефтеотдачи коллекторов от размеров пор, забиваемых взвешенными в закачиваемой воде частичками [126]. Эти зависимости на основе [84] были пересчитаны автором непосредственно в размеры частиц.

На рис. 16.2 приведены зависимости КИН коллекторов проницаемостью 0,05-0,5 мкм<sup>2</sup> от размеров дисперсных частиц в закачиваемой воде для различных распределений пор по размерам. Увеличение номера кривых на рис. 16.2 соответствует уменьшению проницаемости коллектора и увеличению  $K_D$ . Зависимость 1 при проницаемости 0,5 мкм<sup>2</sup> соответствует практически однородному составу пор ( $K_D = 0$ ), зависимость 4 при проницаемости 0,05 мкм<sup>2</sup> имеет  $K_D = 9$ .

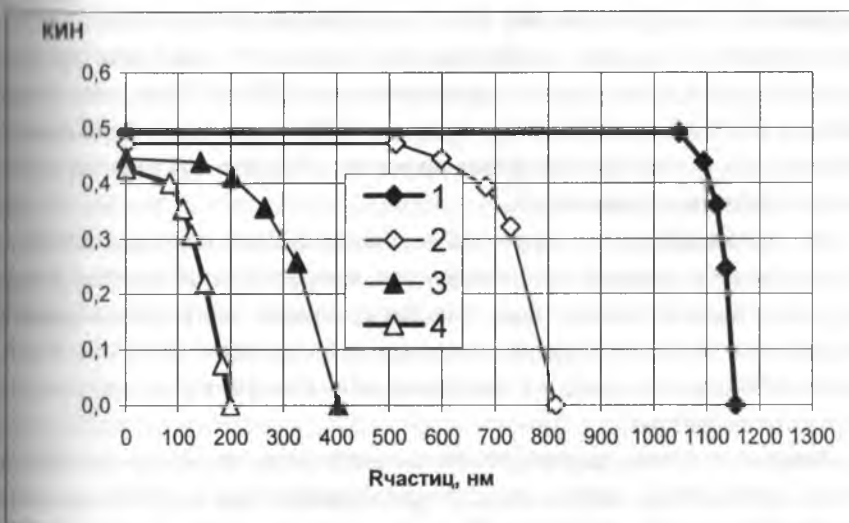


Рис. 16.2. Зависимости КИН от размеров дисперсных частиц в закачиваемой воде  $R_{частиц}$  при проницаемости  $0,5 \text{ мкм}^2$  (1),  $0,3 \text{ мкм}^2$  (2),  $0,1 \text{ мкм}^2$  (3),  $0,05 \text{ мкм}^2$  (4).

Видно, что по мере уменьшения проницаемости, что напрямую связано с увеличением неоднородности распределения пор по размерам, величина КИН как функция размеров дисперсных частиц в закачиваемой воде уменьшается. Поэтому учет реальной дисперсности пористой среды необходим как для оценки технологического эффекта от заводнения, так и для оценки требуемого качества водоподготовки, которое может меняться в соответствии с изменением неоднородности распределения пор по размерам для разных частей залежи.

Из рис. 16.2 следует, что для реальных нефтяных пластов, находящихся в разработке с 50-80-х годах XX века, и имеющих проницаемость выше  $0,1 \text{ мкм}^2$ , вопрос о качестве очистки воды решался в пределах размеров частиц более 200 нм. При этом КИН для таких пластов при невысоком качестве очистки воды уменьшался всего на 2-3%, что заметить в реальных промысловых условиях достаточно сложно.

Однако для реализации рациональной разработки месторождений с НПК учитывать качество водоподготовки необходимо. Так, введение в



разработку низкопроницаемых пластов, к которым традиционно относились пласты со средней проницаемостью менее  $0,05 \text{ мкм}^2$ , уже требует очистки воды в нанометровом диапазоне менее 100 нм. Если этого не делать, то КИН для таких пластов будет на 8-12% ниже потенциально возможных его значений, и не будет превышать 0,3, что фактически имеет место в реальных условиях.

Из этого следует, что критерий отнесения к низкопроницаемым пластам пластов со средней проницаемостью менее  $0,05 \text{ мкм}^2$  состоит в том, что извлечение нефти из таких пластов, учитывая капиллярные силы и зарядовые взаимодействия, на уровне физико-химически возможных значений КИН, невозможно без использования наночастиц для очистки закачиваемой воды.

Или более точно – хорошо проницаемые пласты это те, для которых, с точки зрения КИН, вопрос очистки закачиваемых вод не принципиален. А низкопроницаемые пласты – это те, для которых вопрос очистки закачиваемых вод, с точки зрения КИН, принципиален.

Из рис. 16.2 следует, что для эффективной разработки низкопроницаемых пластов необходимо очищать закачиваемую воду от наночастиц. Для этого придется применять наночастицы или использовать другие нанотехнологии.

В России больше четверти запасов нефти находится в пластах с низкой проницаемостью. С учетом доли глиносодержащих коллекторов, которые становятся низкопроницаемыми при начале заводнения, доля низкопроницаемых коллекторов еще больше [124, 129]. Поэтому ситуация такова – для того, что добывать нефти в десятки миллионов раз больше 1 т, необходимо удалять из закачиваемой воды частицы размером в десятки миллионов раз меньше 1 м, т.е. наночастицы.

### **17. Будущие нефтегазовые нанотехнологии**

Говоря о будущих технологиях в добыче нефти и газа надо подчеркнуть, что исследование наноявлений так активно развивается, что предсказать все новые направления применения нанотехнологий невозможно. Но даже те результаты, которые известны уже сегодня, говорят о ряде новых направлений в технологиях разработки нефтегазовых месторождений и удешевлении затрат на доведение углеводородов до товарной продукции.

Так, новые возможности транспорта газа появились в связи с возможным использованием явления сверхпроводимости. Как известно, явление сверхпроводимости наступает тогда, когда проводник, обладающий соответствующими свойствами, помещается в среду с температурой  $-98^{\circ}\text{C}$  и ниже. Эти условия достигаются, когда стержень, выполненный из специальной керамики или другого материала, обеспечивающего сверхпроводимость, помещается в среду сжиженного метана. В этом случае можно по одному трубопроводу со стержневым сверхпроводящим материалом подавать без потерь электроэнергию и сжиженный газ. Такая технология позволит заменить значительное число газопроводов большого диаметра и линии электропередач на трубопровод малого диаметра, резко уменьшить потери энергии, улучшить управляемость потоками энергии и, естественно, сэкономить огромное количество металла. Для реализации этого проекта необходимо подобрать материал для стержневой части трубопровода и решить проблему эффективной его изоляции [24].

Весьма перспективны так называемые «молекулярные нанотехнологии», связанные с управлением структурными свойствами микродисперсных систем, базовые частицы которых образованы из сравнительно небольшого числа молекул, обладающих способностью к самоассоциации. Отличительной особенностью ряда молекулярных нанотехнологий является отсутствие необходимости «сильных» воздействий на дисперсную систему (например, связанных с введением высоко активных химических реагентов, биологических субстанций, использованием физических полей высокой интенсивности). В нефтегазовых средах естественным объектом воздействия молекулярных нанотехнологий являются их дисперсные фазы, образованные наноагрегатами асфальтено-смолистых веществ и микрокристаллами парафинов [27].

Исследования [27] показали, что макроскопические эксплуатационные характеристики нефтегазовых сред (вязкость, плотность) могут претерпевать значительные скачкообразные изменения в результате микроструктурных фазовых переходов в нанодисперсных компонентах нефти (рис. 5.1). Подобные фазовые переходы могут быть индуцированы весьма слабыми (но специфическими) внешними воздействиями. Так, жидкие углеводородные среды, находящиеся при нормальных пластовых условиях, могут практически полностью терять текучесть после кратковременного повышения окружающей температуры на  $7-10^{\circ}\text{C}$ .

Молекулярный механизм потери текучести состоит в избирательной термоактивации защитных оболочек, образуемых молекулами смол вокруг молекулярных нанокластеров асфальтенов. Лишенные защитных оболочек, нанокластеры асфальтенов приобретают существенную поверхностную активность и начинают играть роль цементирующих агентов в образовании протяженного пространственного каркаса микрокристаллов парафинов, привлекающих молекулы более легких компонентов нефти. В результате подобных процессов жидкие углеводородные среды приобретают гелеподобные свойства. В ряде случаев может наблюдаться практическое отвердевание таких сред [27].

Также в практике разработки нефтегазовых месторождений подобные эффекты снижения текучести также могут иметь место при вытеснении нефтегазовых флюидов к добывающим скважинам в термически неоднородных коллекторах. Предварительный анализ имеющихся геофизических данных показал, что термические неоднородности, способные оказать влияние на стабильность нанодисперсных фаз нефтей и привести к потере подвижности пластовых флюидов, могут достаточно часто встречаться, например, на разрабатываемых месторождениях Татарстана. В практическом плане «молекулярная нанотехнология» предотвращения вышеупомянутых нежелательных эффектов снижения подвижности нефти может состоять в оптимизации взаимного расположения нагнетательных и добывающих скважин [27].

Для предотвращения таких эффектов потери текучести, когда они нежелательны, необходим строгий учет температуры закачиваемой воды, имеющей разную температуру зимой и летом, особенно в северных условиях. Эффекты потери текучести, кроме отрицательного влияния на разработку, могут быть использованы для улучшения разработки, например, для решения вопросов водоизоляции обводненных пластов, тем более, что остаточные нефти имеют большую вязкость и содержат больше тяжелых компонентов, чем нефть в начальном состоянии пластов.

Нанотехнологии могут также помочь в разработке новых методов измерений. Крошечные по размерам датчики можно разместить на любом оборудовании, в том числе и подземном. Тем самым, можно резко повысить количество и качество информации о продуктивном пласте [93].

Э. Дрекслер в своей книге «Машины создания или грядущая эра нанотехнологии» [89] выдвинул научную идею о создании и использовании программируемых механизмов или машин, имеющих наноразмеры. Такие механизмы получили название «нанороботы» – машины по сборке из отдельных атомов и молекул различных объектов, предварительно заданных человеком.

На популярном сайте Интернета Wired.com в одной из статей утверждается, что нанороботы будут патрулировать поры и каналы нефтяных и газовых пластов, следить за потоками углеводородов и решать, как улучшить нефтеотдачу пласта. Находящиеся в разных частях пласта нанороботы будут обмениваться информацией. Они будут управлять друг другом и решать, в каких зонах нужно увеличить отбор нефти, а в каких увеличить объем закачиваемой воды или другого рабочего агента. Более того, концепцию нанороботов отстаивают ряд авторов и на последних конференциях нефтегазового профиля [27, 88, 99].

### Заключение

Современное состояние нефтегазовой науки приводит к выводу, что для создания эффективных технологий извлечения нефти и газа необходимо изучать наноявления, определяющие особенности многофазной фильтрации в пористых средах. А для адекватных расчетов эффективности извлечения нефти и газа необходимо создать современные программные комплексы (ПК) с учетом наноявлений в нефтегазовых пластах.

Современные ПК должны позволить сравнить значения технологического КИН при применении нанотехнологий на разных стадиях разработки месторождений: как для новых объектов, так и для поиска эффективных нанотехнологий разработки остаточных запасов нефти в обводненных зонах.

Но дело не только в программных комплексах. До тех пор, пока промышленники и руководители отрасли будут пренебрегать учетом наноявлений в нефтегазовых пластах, говорить о высокой эффективности разработки и правильной технологической политике нельзя.

Действительно, без учета наноявлений в нефтегазовых пластах расчеты приводят к завышению фактической эффективности заводнения. Как же тогда можно обосновать необходимость применения современных

технологий и новых реагентов? Ведь в проекте все хорошо, и «должен получиться» высокий КИН.

Тенденция падения проектного КИН (рис. 1.1), безусловно, связана с ухудшением структуры запасов. Но, по мнению автора, она связана и с тем, что проектировщики, понимая завышение КИН в своих проектах с заводнением, и не умея правильно рассчитать эффективность заводнения в сложных геолого-физических условиях (на трудноизвлекаемых запасах нефти со значительным влиянием наноявлений), сознательно занижают КИН, чтобы потом не оправдываться, когда реализация этих проектов не даст ожидаемых результатов. При этом без учета наноявлений при заводнении расчеты эффективности современных затратных физико-химических технологий показывали малую эффективность этих физико-химических технологий, поскольку высокая их эффективность могла бы быть получена только с учетом тех самых проблем вытеснения нефти, которые и определялись наноявлениями.

И столь же необходим учет наноявлений при разработке месторождений природных газов, особенно газогидратных.

Конечно, применение горизонтальных скважин и гидроразрыва обеспечило значительное улучшение эффективности добычи нефти и газа. Но в большинстве случаев это только увеличение темпов разработки без увеличения углеводородоотдачи.

Современное состояние нефтегазовой науки, созданные научные основы разработки месторождений нефти и газа, уже апробированные и создаваемые третичные методы, позволят повысить извлечение нефти с нынешних 30-35% до 45-50%, даже с учетом ухудшения структуры запасов [169].

Но, суммируя вышеизложенное, нанотехнологии, регулирующие наноявления в нефтегазовых пластах, обеспечат будущий рост эффективности добычи нефти и газа, в том числе позволят обосновать эффективные способы разработки газогидратных залежей. Спектр выявленных наноявлений в нефтегазовых пластах постоянно расширяется. И требуются все новые и новые нанотехнологии, позволяющие использовать наноявления для повышения эффективности нефтегазодобычи.

Например, знание особенностей наноявлений на контакте «вода-нефть» позволило создавать устойчивые в нефтегазовых пластах пенные системы (пример 15.1), и в то же время, создавать устройства, эффектив-

но разрушающие водонефтяные эмульсии при водонефтеподготовке (пример 5.4).

Надо отметить, что реализация нанотехнологий уже дает дополнительную добычу нефти и газа. Учет наноявлений ионнообмена позволил в 1982г. обосновать технологию закачки полимерных растворов с предоторочкой пресной воды [118], обеспечивших 0,5 миллиона тонн дополнительной добычи нефти только в Татарии. Технологический эффект составил 400-1100 т (в среднем 590 т) на одну тонну закачанного в пласт полимера, что определило ее как одну из наиболее эффективных физико-химических технологий увеличения нефтеотдачи, примененных в Татарии в 80-х годах XX века [55]. НТО НГП отменила эту технологию премией им. И.М.Губкина в 2002г. Проектирование этой технологии на других объектах осуществляется и в наши дни. А ведь расчеты по выпеснению нефти полимерными растворами при высокой минерализации пластовых вод и обоснованию этой технологии заняли у автора в 1981г. всего два месяца, что подтверждает высокую рентабельность инновационной деятельности в нефтегазовой сфере.

Применение термополимерных технологий на Мишкинском месторождении в Удмуртии с высоковязкой нефтью было начато в 1976г. [175], дало к 1990г. дополнительную добычу более 70 тыс. т, и было удостоено премии Миннефтепрома СССР в 1990г. К 2004г. дополнительная добыча нефти за счет применения термополимерных технологий только на Мишкинском месторождении составила более 140 тыс. т. [41].

Применение пенных систем на нефтяных месторождениях Пермской области (1990-1996гг.) и Татарии (1996-1997гг.), на Уренгойском нефтегазоконденсатном (2004-2005гг.) месторождении дало дополнительную добычу более 80 млн. м<sup>3</sup> газа и 20 тыс. тонн нефти [163, 182], что было удостоено премии МГЭА им. Байбакова Н.К в 2006г. Причем по рекомендации самого Николая Константиновича Байбакова. Последующее применение этой технологии в Удмуртии (2006-2007гг.), подтвердило ее высокую эффективность [181].

Значение ионнообмена и возможность его учета при гидродинамических расчетах разработки нефтегазовых залежей стало ясно 25 лет назад [115-118]. То, что заводнение является физико-химическим процессом, в котором кроме ионнообменных явлений определяющую роль играют капиллярный гистерезис, зарядовые взаимодействия, структура порового пространства, асфальтены

в нефти, и возможности учета этого при гидродинамических расчетах, стало ясно 10 лет назад [124-129]. Сегодня стало ясно, что без учета в расчетах всего спектра наноявлений в нефтегазовой сфере невозможно реализовать законодательные требования о рациональной разработке недр.

Как видно, наноявления определяют особенности вопросов геологии и геофизики, технологии разработки и эксплуатации нефтегазовых залежей, транспорта и переработки нефти, бурения скважин и хранения нефтепродуктов. В XX веке часто обсуждался вопрос – является ли нефтегазовая наука самостоятельной научной дисциплиной? А поскольку многие говорили, что не является, то возникал вопрос, что же тогда является базовой наукой нефтегазовой отрасли: то ли геология, то ли гидродинамика, то ли техника, то ли химия, то ли математика? Было много споров. Сегодня на этот вопрос имеется однозначный ответ. Нефтегазовая наука, являясь частью наук о Земле, аккумулируя вышеперечисленные научные дисциплины, имеет свой специфический объект исследований – физико-химические наноявления в геологических телах, пластовых флюидах и промышленном оборудовании, охватывающий как сами наноявления, так и способы их учета при гидродинамических и технико-экономических расчетах разработки и эксплуатации нефтегазовых залежей.

За последние годы автор неоднократно на различных кворумах обращал внимание на значимость наноявлений в нефтегазовых пластах. Говорил, что для России – ведущей углеводородной державы мира, – учет наноявлений в нефтегазовых пластах особенно важен. Но то ли отсутствие программных комплексов, учитывающих наноявления, то ли нежелание менять сложившееся за многие десятилетия XX века нефтегазовое мировоззрение, приводило отраслевых руководителей к пренебрежению все новым и новым подтверждениям значимости наноявлений в добыче нефти и газа.

Автор убежден, что настоящее учебное пособие если и не изменит нефтегазового мировоззрения у руководителей отрасли, то, безусловно, повлияет на нефтегазовое мировоззрение нынешних студентов, магистрантов и аспирантов, и привлечет в отрасль современных специалистов по физико-химии, гидродинамике, технике, что необходимо для эффективного развития нефтегазовой отрасли.

И хотя специалисты по нанотехнике указывают характерный размер отдельных элементов структуры топливно-сырьевого комплекса как 1 км, и, как

следствие, указывают, что для работников топливно-сырьевого комплекса не требуется высокой квалификации персонала [19], в настоящем пособии показано, что это утверждение неверно. Да, расстояние между скважинами составляет 100-1000 м, но характерный размер элементов, определяющих эффективность добычи нефти и газа – нанометры, и без высочайшей квалификации персонала отрасли высокоэффективного развития нефтегазовой сферы не будет.

Именно большой ролью математиков и гидродинамиков, сумевших в середине XX века рассчитать процесс вытеснения нефти водой, объяснял Н.К.Байбаков широкое внедрение метода заводнения, поднявшего нефтедобычу на высочайший уровень [8].

В заключение автор считает своим долгом выразить признательность своим коллегам, совместно с которыми был получен и опубликован ряд, из изложенных в пособии, результатов. Часть изложенных исследований была выполнена по тематике ОАО Татнефть, за что автор признателен бывшему в то время главным геологом ОАО Татнефть профессору, д.г.-м.н. Р.Х.Муслимову. Часть исследований была выполнена по тематике Миннауки РФ, за поддержку которых автор признателен главному специалисту к.т.н. В.Д.Булавину.

Словами признательности автор считает необходимым отметить роль генерального директора ОАО ВНИИнефть члена-корреспондента АН СССР М.Л.Сургучева, поддержавшего автора в исследованиях особенностей разработки месторождений с низкопроницаемыми и глиносодержащими коллекторами в 1989г.

Особую благодарность автор считает необходимым выразить декану геологического факультета РГУ нефти газа им. И.М.Губкина профессору, д.г.-м.н. В.П.Филиппову, бывшему генеральным директором ОАО ВНИИнефть с 1991г., активно поддержавшему направления работ и повлиявшего на избрание автора генеральным технологом ОАО ВНИИнефть по разработке месторождений с низкопроницаемыми и глиносодержащими коллекторами, а затем назначившего автора директором Научного центра ОАО ВНИИнефть по технологиям разработки трудноизвлекаемых запасов нефти.

И, безусловно, огромную положительную роль сыграла поддержка работ автора «отцом российской нефтегазовой промышленности» д.т.н., профессором Н.К.Байбаковым и руководством Парламентского Центра «Наукоемкие технологии, интеллектуальная собственность».



Конечно, можно было бы более подробно изложить описание вышеприведенных нанотехнологий, или описать имеющиеся другие термические или био- нанотехнологии. Но и из изложенного видно, что нефтегазовые нанотехнологии дают высокий прирост нефтегазоизвлечения. Более того, применение нефтегазовых нанотехнологий вызвано необходимостью повышения выработки месторождений нефти и газа, поскольку потенциал традиционных технологий исчерпан (рис. 1.1).

Разработка и внедрение эффективных технологий, регулирующих наоявления в нефтегазовых пластах, потребует участия представителей смежных наук. Так, в низкопроницаемых коллекторах КИН в значительной степени зависит от чистоты закачиваемой воды (рис. 16.2) и в некоторых случаях извлечь нефть заводнением можно только при условии очистки закачиваемой воды с помощью нанофильтров. Работы сотрудников Института общей и неорганической химии РАН [28] позволяют надеяться, что сегодня возможно создать для нефтегазовой промышленности нанофильтры большой пропускной способности. Благодаря им станет реальностью извлечение десятков миллиардов тонн нефти, «похороненных» в Западной Сибири.

Направление усилий на применение уже разработанных третичных методов нефтеизвлечения даст прирост нефтеизвлечения до 45-50% [169]. А ведь многие из третичных методов нефтеизвлечения относятся к нанотехнологиям (раздел 7).

Как было показано, увеличение количества глин в коллекторе всего на несколько процентов снижает КИН с 0,6 до 0,2 (рис. 15.1). Знание особенностей наноминералогии и поведения ультрадисперсных систем при многофазной фильтрации позволяет определить механизмы воздействия на наноразмерные явления в нефтяных пластах и создавать нанотехнологии повышения КИН. Использование глиностабилизаторов позволило уменьшить негативное влияние глин, что показали пробные промысловые испытания (пример 13.1). Развитие этих работ позволит на участках с низким КИН увеличить его до 0,6 (рис. 15.1), что в 2 раза выше проектного КИН (рис. 1.1). Это означает возможность увеличения извлекаемых запасов нефти вдвое.

Поэтому развитие исследований наоявлений в нефтегазовых пластах и создание на их основе новых инновационных нефтегазовых нанотехнологий приведет к увеличению КИН до казалось бы невозможных сегодня 60-65%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Агаларов Д.М.* Исследование влияния магнитного поля на солеотложения в трубах при эксплуатации нефтяных скважин // Нефтяное хозяйство, 1965, № 10, 1965, с.54-57.
2. *Алекперов Т.* Проблемы добычи природных битумов // Интернет, <http://www.newseconomic.com>.
3. *Алексенко А.Г.* Нанотехнология как основа новой научно-технической революции // Наука и технологии в промышленности, 2004, № 3-4, с.56-61.
4. *Алферов Ж.И.* Программа РАН в сфере нанотехнологий / *Раткин Л.* // Наноиндустрия, 2008, № 2, с.26-30.
5. *Алфимов М.В.* Нанотехнологии. Роль компьютерного моделирования // Российские нанотехнологии, октябрь 2007, № 9-10, Колонка редактора.
6. *Анисимов М.А., Танкаев Р.У.* Плавление льда вблизи гидрофильной поверхности // ЖЭТФ, 1981, т.81, стр.217-225.
7. *Афанасьев А.В., Зиновьева Л.А.* Анализ разработки нефтегазовых залежей // М., Недра, 1980, с.74.
8. *Байбаков Н.К.* Эффективные методы повышения нефте- и конденсатотдачи пластов // РГУ нефти и газа им. И.М.Губкина, сер. Академические чтения, вып. 12, М., Нефть и газ, 1997, 35с.
9. Баромембранные технологии извлечения ценных компонентов из промышленных вод / *Омаров М. А., Абдуллаев А. А., Белан С. И., Селезнев В. В.* // Газовая промышленность, 2003, № 7, с.76-77, 94.
10. *Батырбаев М.Д.* Эффективность обработки добывающих скважин методом электровоздействия // М., ВНИИОЭНГ, 2005, 185с.
11. Белая книга по нанотехнологиям: исследования в области наночастиц, наноструктур и нанокомпозитов в РФ // М., ЛКИ, 2008, 344с.
12. *Биритехер Э.* Нефтяная микробиология // Л., Гостехиздат, 1957, с.208-216.
13. *Битюков В.К., Голоденко Б.А., Голоденко А.Б.* Нанотехнологии. Введение в дисциплину: Учебное пособие // Воронеж: Воронежская Гос. Технол. Акад., 2002, 64с.

14. *Богатиков О.А.* Неорганические наночастицы в природе. // Вестник РАН, 2003, т. 73, № 5, с. 426-428.
15. *Бэр Я., Заславски Д., Ирмей С.* Физико-математические основы фильтрации воды // М.: Мир, 1971, 452с.
16. Влияние надмолекулярных структур на фильтрацию нефти в пористой среде / *Гальцев В.Е., Аметов И.М., Дзюбенко Е.М. и др.* // Коллоидный журнал, 1995, т. 57, № 5, с. 660-665.
17. Геология морей и океанов // Материалы XVII Международной научной конференции (Школы) по морской геологии, т. III, М., ГЕОС, 2007, 324с.
18. *Гиматудинов Ш.К.* Физика нефтяного и газового пласта // М., Недра, 1971, 310с.
19. *Головин Ю.И.* Введение в нанотехнику // М., Машиностроение, 2007, 496с.
20. *Головин Ю.И., Тюрин А.И.* Микро- и наноконтактное взаимодействие твердых тел // Природа, 2003, № 4, с. 60-68.
21. *Губин С.П.* Что такое наночастица? Тенденции развития нанохимии и нанотехнологии // Российский химический журнал, 2000, т. 44, с. 23-31.
22. *Гудок Н.С.* Изучение физических свойств пористых сред // М., Недра, 1970, 218с.
23. *Гуров В.А., Иванов В.С.* Способ извлечения иода и брома из растворов // Патент 2094379, Интернет, <http://www.sibpatent.ru>.
24. *Дмитриевский А.Н.* Перспективы инновационного развития нефтегазового комплекса России // Нефтегазопромысловый инжиниринг, 2 кв/2007, с. 2-3.
25. *Дмитриевский А.Н., И.А. Володин* Энергетика и нелинейная динамика земли // Фундаментальный базис новых технологий нефтяной и газовой промышленности (теоретические и прикладные аспекты), Тезисы докладов Всероссийской конференции 24-26 апреля 2007 г., Москва, ГЕОС, 2007, 82-84.
26. *Дмитриевский А.Н., Скибицкая Н.А., Яковлева О.П.* «Матричная нефть» - дополнительный сырьевой ресурс нефтегазоконденсатных месторождений // Фундаментальный базис новых технологий нефтяной и газовой промышленности (теоретические и прикладные аспекты), Тезисы

докладов Всероссийской конференции 24-26 апреля 2007 г., Москва, ГЕОС, 2007, 80-82.

27. Евдокимов И.Н., Лосев А.П. Нефтегазовые нанотехнологии для разработки и эксплуатации месторождений // Учебное пособие РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2007, ч.1 – 58с., ч.2 – 54с., ч.3 – 58с.

28. Еременко И.Л. Молекула помнит // Поиск, Еженедельная газета научного сообщества, 25 июля 2008г., № 30, с.11-12.

29. Зацепина Г.Н. Физические свойства и структура воды // М., МГУ, 1998, 184с.

30. Зотов Г.А., Динков А.В., Черных В.А. Эксплуатация скважин в неустойчивых коллекторах. // М., Недра, 1987, 297с.

31. Иванов В.Н., Калинин В.В. Старов В.М. Влияние расклинивающего давления на фильтрационное движение капли в капилляре // Коллоидный журнал, 1991, № 2, с.251-258.

32. Извлечение нефти из выработанных залежей после их перестроения / Еременко Н.А., Желтов Ю.В., Рыжик В.М. и др. // М., ВНИИОЭНГ, 1978, 59с.

33. Изотов В.Г., Ситдикова Л.М. Наноминеральные системы нефтяного пласта и их роль в процессе разработки // Георесурсы, 2007, № 3, с. 21-23.

34. Исследования влияния глинистости коллектора на нефтеотдачу / Ахметов Н.З., Хусаинов В.М., Салихов И.М. и др. // Нефтяное хозяйство, 2001, № 8, с. 41-43.

35. Киреев В. Нанотехнологии: история возникновения и развития // Наоиндустрия, 2008, № 2, с.2-10.

36. Климов Д.М. Обсуждение проблем нанотехнологий // Вестник РАН, 2003, т. 73, № 5, с. 430-433.

37. Клычев Н.В., Навроцкий О.К., Гонтарев В.В. Гидроминеральные ресурсы нефтяных месторождений Саратовской области // Фундаментальные проблемы нефтегазовой геологии, М., ГЕОС, 2005, с. 269-271.

38. Кобаяси Н. Введение в нанотехнологию // М., Бином. Лаборатория знаний, 2005, 134с.

39. Краткий справочник физико-химических величин//Л., Химия,1974, 200с.

40. *Крибари Г.А., Муслимов Р.Х. Храмченков М.Г.* Техногенные преобразования глинистой компоненты терригенных коллекторов: механизмы и последствия для нефтедобычи // Георесурсы, 2003, № 3, с. 4-9.
41. *Кудинов В.И.* Основы нефтегазопромыслового дела // М.-Ижевск, ИКИ, Удмуртский ГУ, 2005, 720с.
42. *Кукуруза В.Д.* Геоэлектрические факторы в процессах формирования нефтегазоносности недр // Киев, 2003, 415с.
43. *Кусаков М.М., Некрасов Д.Н.* Подъем жидкости в капиллярах переменного сечения и капиллярный гистерезис // ДАН СССР, 1958, т.119, с.107-112.
44. *Лаверов Н.П.* Топливо-энергетические ресурсы // Вестник РАН, 2006, т. 76, № 5, с.398-408.
45. *Лычаков В.А.* Влияние минерализации пластовых вод на равновесные условия гидратообразования // Фундаментальные проблемы нефтегазовой геологии, М., ГЕОС, 2005, с. 305-308.
46. *Макогон Ю.Ф.* Гидраты природных газов // М., Недра, 1974, 206с.
47. Макрокинетика процессов в пористых средах (топливные элементы) / *Чизмаджев Ю.А., Маркин В.С., Тарасевич М.Р., Чирков Ю.Г.* // М., Наука, 1971, 354с.
48. *Маскет М.* Физические основы технологии добычи нефти // М.: Гостоптехиздат, 1953, 606с.
49. *Мелихов И.В.* Физико-химия наносистем: успехи и проблемы // Вестник РАН, 2002, т. 72, № 10, с.900-909.
50. *Мирзаджанзаде А.Х., Аметов И.М., Басниев К.С.* Подземная гидродинамика // ГАНГ им. И.М.Губкина, 1992, 88с.
51. Мировые перспективы природного газа / *Накиценович Н., Грицевский А., Грюблер А. и др.* // Ижевск, НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2001, 84с.
52. *Мирчинк М.Ф.* Состояние и задачи разработки нефтяных месторождений // Опыт разработки нефтяных месторождений, Тр. Всесоюзного совещания, М., Гостоптехиздат, 1957, с.30-60.

53. *Мозилевский Г.А.* Геомикробиологические исследования нефтяных, газовых и угольных месторождений, их состояние и перспективы развития // Микробиологическая промышленность, 1975, № 1(121), с.3-6.

54. *Муслимов Р.Х.* Современные методы повышения нефтеизвлечения: проектирование, оптимизация и оценка эффективности // Учебное пособие, АН РТ, Казань, 2005, 688с.

55. *Муслимов Р.Х., Абдулмазитов Р.Г.* Совершенствование технологии разработки малоэффективных нефтяных месторождений Татарии // Казань, Таткнигоиздат, 1989, 136с.

56. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований / под ред. *Роко М.К., Уильямса Р.С., Аливатоса П.* // М., Мир, 2002, 292с.

57. Наука уходит в наномир. Обсуждение в президиуме РАН / *Маврина Т.В.* // Вестник РАН, 2002, т. 72, № 10, с. 905-909.

58. *Некрасов Б.А.* Курс неорганической химии // М., Мир, 1968, 352с.

59. *Нестеров И.И.* Новый тип коллектора нефти и газа // Геология нефти и газа, 1979, №10, с.26-29.

60. Особенности разработки месторождений с трудноизвлекаемыми запасами нефти (на примере Талинского месторождения) / *Иванова М.М., Григорьева В.А., Лысенко В.Д. и др.* // М., ОАО ВНИИОЭНГ, 1996, 72с.

61. Проблемы и перспективы освоения баженовской свиты / *Сониц В.П., Батулин Ю.Е., Мальшев А.Г. и др.* // Нефтяное хозяйство, 2001, № 9, с.23-26.

62. Разработка технологий борьбы с биокоррозионным фактором нарушения герметичности элементов крепи скважин / *Василенко И.Р., Баккутов В.С., Т.А.Куприянова и др.* // Нефтепромысловое дело, № 7-8, 1994, М., ВНИИОЭНГ, с.24-27.

63. *Рундквист Д.В.* Доклад на годичном собрании ОГГН РАН 23 марта 1998г. // Интернет, <http://geo.web.ru/db>

64. Свойство природных газов находиться в твердом состоянии в земной коре / *Васильев В.Г., Макагон Ю.Ф., Требин Ф.А., Трофимук А.А., Черский Н.В.* // Открытия советских ученых, М.: МГУ, 1988, т.1, Открытие № 75 от 25.07.1961г., с.144-145.

65. *Сергеев Г.Б.* Нанохимия // М., МГУ, 2003, 288с.
66. *Слатвинский-Сидак Н.П., Соскин Д.М.* Извлечение ванадия и никеля из золы сжигания кокса термодиффузионно-гидрогенизационной переработки нефтей и битумов // Проблемы комплексного освоения трудноизвлекаемых запасов нефти и природных битумов, Тр. Международной конференции в г. Казань 4-8 октября 1994г., Казань, ИОФХ, с.1538-1547.
67. Совещание в Госдуме РФ по нанотехнологиям // Наука и технологии в промышленности, 2004, № 3-4, с.55.
68. *Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В.* Физико-химические основы смачивания и растекания // М., Химия, 1976, 231с.
69. *Сумм Б.Д., Иванова Н.И.* Коллоидно-химические аспекты нанохимии – от Фарадея до Пригожина // Вестник МГУ, сер. Химия, 2001, т. 42, № 5, с. 300-305.
70. *Сургучев М.Л.* Вторичные и третичные методы увеличения нефтеотдачи пластов // М., Недра, 1985, 309с.
71. *Сюняев З.И., Сюняев Р.З., Сафиева Р.З.* Нефтяные дисперсные системы // М., Химия, 1990, 224с.
72. *Тальрозе В.Л., Любимова А.К.* Вторичные процессы в ионном источнике масс-спектрометра // ДАН СССР, 1952, т.86, с.909-912.
73. Техногенные минеральные наночастицы как проблема освоения недр / *Трубецкой К.Н., Викторов С.Д., Галченко Ю.П., Одинцев В.Н.* // Вестник РАН, 2006, т. 76, № 4, с. 318-332.
74. Технологические основы повышения рентабельности освоения месторождений природных битумов на лицензированных участках НГДУ «ТатРИ-ТЭКнефть» / *В.И. Грайфер, А.С. Якимов, Р.А. Максумов, Б.В. Успенский* // Повышение нефтеотдачи пластов. Освоение трудноизвлекаемых запасов нефти. Тр. 12-ого Европейского симпозиума «Повышение нефтеотдачи пластов» (Казань, 8–10 сентября 2003 г.), Казань, 2003, с.47–48.
75. *Третьяков Ю.Д.* Проблема развития нанотехнологии в России и за рубежом // Интернет, Нанометр.htm, 17 ноября 2006.
76. *Тронов В.П.* Механизм образования смоло-парафиновых отложений и борьба с ними // М., Недра, 1970, 420с.

77. *Чураев Н.В.* Краевые углы и поверхностные силы // Коллоидный журнал, 1994, т.56, № 5, с.707-723.
78. *Чураев Н.В.* Физико-химия процессов массопереноса в пористых средах // М., 1990, 272с.
79. Федеральный закон РФ от 19 июля 2007г. № 139-ФЗ «О Российской корпорации нанотехнологий» // Российская газета, 2007, 25 июля 2007г.
80. Физико-химия флотационных процессов / *Ребиндер П.А., Липец М.Е., Римская М.М. и др.* // М.-Л.-Свердловск, Металлургиздат, 1933, 230с.
81. *Фурсенко А.А.* Интервью // Российская газета, 2007, 18 июля 2007г., <http://www.rg.ru/2007/07/18/nano.html>.
82. *Хейфец Л.И., Неймарк А.В.* Многофазные процессы в пористых средах // М., Химия, 1982, 320с.
83. *Шевченко В.Я.* Что такое нанотехнологии сегодня // Второе всероссийское совещание ученых, инженеров и производителей в области нанотехнологий, М., 15 мая 2008г., с.7-9.
84. *Шехтман Ю.М.* Фильтрация малоконцентрированных суспензий // М., АН СССР, 1961, 212с.
85. *Щелкачев В.Н.* Основы и приложения теории неустановившейся фильтрации // М.: Нефть и газ, 1995, ч.1 и 2, 1079с.
86. Электрические и механические методы воздействия при цементировании скважин / *Бережной А.И. и др.* // М., Недра, 1976, 183с.
87. *Яковлева О.П., Скибитская Н.А.* Биохимические особенности формирования месторождений углеводородов в погребенных рифогенных (биогермных) постройках // Геология морей и океанов, Материалы XVII Международной научной конференции (Школы) по морской геологии, т. III, М., ГЕОС, 2007, с.205-207.
88. *Brat S., Singh P.* Use of Nanorobots in Oil Industry // SPE Mumbai Section, Maharashtra Institute of Technology, 2006.
89. *Drexler K.E.* Engines of creation. The Coming Era of Nanotechnology // Anchor Books Double-day, New York, 1986., 299p., <http://mikeai.nm.ru/russian/eoc/eoc.html>.



90. Favennec J.-P. The Economics of EOR // Conference of Enhanced Oil Recovery (EOR), 6 December 2004, London, UK, <http://www.thecwcgroup.com/>.
91. Jiang Q., Werth F.J. Comparative Economic Analysis of a Heavy Oil Recovery Project in China and Canada. The 4th UNITAR International Conference on Heavy Crude and Tar Sands, Aug. 7-12, 1998, Canada, v.1, pp.141-150.
92. Killough J.E. Reservoir simulation with history-dependent saturation function // Soc. Petr. Eng. J., 1976, v.16, № 1, p.37-48.
93. Mokhatab S., Fresky M.A., Islam M.R. Applications of Nanotechnology in Oil and Gas E&P // Journal of Petroleum Technology (JPT online), April 2006.
94. Mullins O.C. Relations Between the Molecular and Nanocolloidal Structure of Asphaltenes // Proceedings of 79-th ACS Colloid and Surface Science Symposium, Potsdam, NY, 2005.
95. Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties // The Royal Society & The Royal Academy of Engineering, UK, 2004.
96. Nanotechnology: Basic Science and Emerging Technologies / Crane C., Wilson M., Kannangara K. and et. // CRC Press, 2002.
97. Ratner M.A., Ratner D. Nanotechnology: A Gentle Introduction to the Next Big Idea // Prentice Hall, New Jersey, 2002.
98. Reistle C.E. Paraffin Production Problems // Production Practice AIME, 1942.
99. Sakhawat S. Surfactants-Nanorobots in Enhanced Oil Recovery // Proceedings of Regional Symposium on Chemical Engineering (RSCE 2004), Bangkok, Thailand, 2004.
100. Voronov V.P., Gorodetskii E.E., Safonov S.S. Thermodynamic Properties of Methane Hydrate in Quartz Powder // J. Phys.Chem B, 2007, v.111, pp.86-114.
101. Wasan D.T., Nicolov A.D. Spreading of Nanofluids in Solids // Nature, 423, 2003, pp.156-159.

Публикации автора

102. Хавкин А.Я. Нанотехнологии нефтеизвлечения // М., Спутник, 2006, 16с.
103. Хавкин А.Я. Нанотехнологии разработки трудноизвлекаемых запасов нефти // Геология и разработка месторождений с трудноизвлекаемыми запасами

ми, Тезисы докладов VI научно-практической конференции ОАО НК «Роснефть» 12-14 сентября 2006г., Геленджик, с.50-51.

104. *Khavkin A.Ya. NanoTechnologies for Oil Recovery // SPE ATW Water Management, Moscow, Russia, 4-7 December 2006, бс., Интернет, <http://Spelondon.spe.org/06amsc>.*

105. *Хавкин А.Я. Нанотехнологии нефтегазодобычи // Европейская академия естественных наук, 2007, 11 с., Интернет, <http://www.niic.info>.*

106. *Хавкин А.Я. Нанотехнологии добычи нефти // Актуальные проблемы состояния и развития нефтегазового комплекса, Тезисы докладов Всероссийской научно-технической конференции 29-30 января 2007г., РГУ нефти и газа им. И.М.Губкина, 2007, с.167-168.*

107. *Хавкин А.Я. Приставка «нано» – корень «нефть» // Нефть России, 2007, № 4, с.90-92.*

108. *Хавкин А.Я. Особенности создания программных комплексов для мониторинга разработки нефтяных месторождений // Отечественная геология, 2007, № 2, с. 36-43.*

109. *Хавкин А.Я. Нанотехнологии в нефтегазодобыче // Наука и технологии в промышленности, 2007, № 1-2, с.143-146.*

110. *Хавкин А.Я. О значимости наноявлений в технологиях нефтегазодобычи // Сборник материалов Международного научного Конгресса «Гео-Сибирь-2007», т. 5, Новосибирск, СГГА, 2007, с.97-101.*

111. *Хавкин А.Я. Нанотехнологии в добыче нефти // Нефтяное хозяйство, 2007, № 6, с.58-60.*

112. *Khavkin A.Ya. Nanotechnologies of Oil&Gas Recovery // International Energy Agency, EOR 2007, Offshore EOR, Technology and Economy, 04-07 September 2007, Vedbaek, Denmark, F2, 9p.*

113. *Хавкин А.Я. Нанотехнологии в добыче нефти и газа // М., ПЦ «НТИС», Спутник, 2008, изд. 1, 148с.*

114. *Хавкин А.Я. Пора откупорить поры // Поиск, Еженедельная газета научного сообщества, 22 августа 2008г., № 33-34, с.9.*

115. *Хавкин А.Я. Расчет процесса одномерной капиллярно-гравитационной сегрегации с учетом капиллярного гистерезиса // Государст-*

венный фонд алгоритмов и программ СССР, ПОО3382, 1978, 15с. (Алгоритмы и программы. Информ. бюлл. ВНИЦентра, М., 1979, № 1, с.33).

116. *Хавкин А.Я.* Расчет процесса фильтрации минерализованной воды в нефтесодержащих глинах // Государственный фонд алгоритмов и программ СССР, ПОО3958, 1979, 12с. (Алгоритмы и программы. Информ. бюлл. ВНИЦентра, М., 1980, № 1, с.51).

117. *Хавкин А.Я.* Исследования процесса переформирования остаточной нефти с помощью математического моделирования // Геологическое строение месторождений нефти и газа, Тр. ИГиРГИ, М., 1980, с.120-123.

118. *Хавкин А.Я.* Гидродинамические исследования процессов вытеснения нефти в сложных пластовых условиях с учетом обменных явлений // Автореферат диссертации ... канд. техн. наук, М., ИГиРГИ, 1982, 24с.

119. *Хавкин А.Я.* Об особенностях разработки юрских пластов сибирского региона // Нефтяная промышленность, сер. Разработка нефтяных месторождений и методы повышения нефтеотдачи, ЭИ, 1992, № 5, с.4-6.

120. *Хавкин А.Я.* Проектирование разработки залежи нефти баженовский свиты Салымского месторождения // М., ВНИИОЭНГ, 1992, 84с.

121. *Хавкин А.Я.* Новые направления и технологии разработки низкопроницаемых пластов // Нефтяное хозяйство, 1993, № 3, с.4-8.

122. *Хавкин А.Я.* Физико-химические аспекты процессов вытеснения нефти в пористых средах // Геология, геофизика и разработка нефтяных месторождений, 1994, № 7-10, с.30-37.

123. *Хавкин А.Я.* Физико-химические технологии повышения нефтеотдачи низкопроницаемых пластов // Нефтяное хозяйство, 1994, № 8, с. 31-34.

124. *Хавкин А.Я.* Гидродинамические основы разработки залежей нефти с низкопроницаемыми коллекторами // Автореферат диссертации ... докт. техн. наук, М., ВНИИнефть, 1996, 48с.

125. *Хавкин А.Я.* Модель вытеснения нефти в пористых средах // ДАН, 1998, т.358, № 2, с.193-195.

126. *Хавкин А.Я.* О роли дисперсности системы «нефть-вода-порода» в процессах вытеснения нефти из пористых сред // РГУ нефти и газа им. И.М.Губкина, сер. Академические чтения, вып. 19, М., Нефть и газ, 1998, 64с.

127. *Хавкин А.Я.* Закономерность вытеснения нефти в пористых средах // Научные открытия. Сб. кратких описаний за 1998г., М.-Н.Новгород: РАЕН, 1999, с.53-54.

128. *Хавкин А.Я.* Влияние минерализации закачиваемой воды на показатели разработки низкопроницаемых пластов // Учебное пособие ГАНГ им. И.М.Губкина, М., Нефть и газ, 1998, 127с.

129. *Хавкин А.Я.* Гидродинамические основы разработки залежей нефти с низкопроницаемыми коллекторами // М., МО МАНПО, 2000, 525с.

130. *Хавкин А.Я.* Анализ начальной нефтенасыщенности в газовых зонах нефтегазовых месторождений с позиций макродисперсности пластовых систем / под. ред. акад. *А.Н.Дмитриевского* и акад. *А.Э.Конторовича* // Генезис нефти и газа, М., ГЕОС, 2003, с.366-367.

131. *Хавкин А.Я.* О макродисперсности пластовой системы «газ-вода-порода» // Обеспечение эффективного функционирования Уренгойского нефтегазодобывающего комплекса. Материалы научно-технической конференции (г. Анапа, 2003). М., ООО «ИРЦ Газпром», 2004, с.423-436.

132. *Хавкин А.Я.* Геолого-физические факторы эффективной разработки месторождений углеводородов / под. ред. акад. *А.Н.Дмитриевского* // М., ИПНГ РАН, Спутник, 2005, 312с.

133. *Havkin A.Ya.* Multiphase transport in porous media model based on formation in-situ oil dispersion // Program and Abstracts 8th International Conference on Surface and Colloid Science, 13-18 February 1994, Adelaide, South Australia, p.94.

134. *Havkin A.Ya.* New Trends and Technologies for Development of Low-Permeable Clay // Seventh European Symposium on Improved Oil Recovery, Proceedings, 27-29 October 1993, Moscow, Russia, v.1, pp.474-480.

135. *Khavkin A.Ya.* Influence of capillary force in oil-water-rock system on dispersed elements sizes of displaced phase in pore medium // International conference on colloid chemistry and physical-chemical mechanics, dedicated to the centennial of the birthday of P.A.Rehbinder, 4-8 October, 1998, Moscow, Russian Academy of Sciences, Moscow State University, 1998, Moscow, p.50.

136. *Хавкин А.Я.* Способ определения коэффициента извлечения вытесняемого агента из пористой среды // Патент РФ № 1777620, приоритет от 01.11.89г., Б.И.,1992, № 43.

137. *Хавкин А.Я.* Способ определения среднего отношения подвижностей вытесняющего и вытесняемого агента в пористой среде // Патент РФ № 1712592 от 23.06.93г., приоритет от 09.03.89г., БИ,1992, № 6.

138. *Хавкин А.Я.* Способ разработки нефтегазового месторождения // Патент РФ № 1777618, приоритет от 25.05.90г., Б.И.,1992, № 43.

139. *Хавкин А.Я., Лесин В.И.* Особенности движения водных растворов в глиносодержащих коллекторах // Нефтяное хозяйство, 1996, № 3, с.35-38.

140. *Хавкин А.Я., Лесин В.И., Гальцев В.Е.* Влияние углеводородных ассоциатов в нефти на характер закона фильтрации // Вестник Международной Академии Наук о Природе и Обществе (МАНПО), 1998, № 6, с.12-13.

141. *Хавкин А.Я., Погосян А.Б., Стрёмовский Э.В.* Исследование эффективности вибровоздействия в глиносодержащих коллекторах при применении щелочи // Нефтяная промышленность, сер. Разработка нефтяных месторождений и методы повышения нефтеотдачи, ЭИ, 1993, № 7, с.1-4.

142. *Хавкин А.Я., Сорокин А.В.* Способ сохранения коллекторских свойств продуктивного пласта в прискважинной зоне // Патент РФ № 2232872, приоритет от 20.02.02, Б.И., 2004, № 20.

143. *Хавкин А.Я., Сорокин А.В.* Способ теплового воздействия на залежи углеводородов // Патент РФ № 2275498, приоритет от 13.07.03, Б.И., 2006, № 12.

144. *Хавкин А.Я., Сорокин А.В.* Устройство для предупреждения формирования асфальто-смолисто-парафиновых отложений в подземном оборудовании скважины при добыче нефти // Патент РФ на полезную модель № 38483, приоритет от 20.02.02, Б.И., 2004, №17.

145. *Хавкин А.Я., Сорокин А.В.* Энергосберегающие технологии разработки трудноизвлекаемых запасов нефти Западной Сибири // Состояние, тенденции и проблемы развития нефтегазового потенциала Западной Сибири, Мат. международной академической конференции (г. Тюмень, 11-13 октября 2006г.), Тюмень, ЗапСибНИИГТ, 2007, с.301-305.

146. *Хавкин А.Я., Сорокин А.В., Берлин А.В.* Применение пенных систем для повышения нефтеотдачи в неоднородных пластах // Нефтяное хозяйство, 2006, № 11, с.82-84.

147. *Хавкин А.Я., Сорокин А.В., Губанов В.Б.* Исследование эффективности нефтевытесняющих свойств пенных систем // Техника и технология, 2006, № 2, с.38-41.

148. *Хавкин А.Я., Сорокин А.В., Губанов В.Б.* Оценка свойств тампонирующих систем в водогазонасыщенных пористых средах // Техника и технология, 2006, № 2, с.32-37.

149. *Хавкин А.Я., Сорокин А.В., Табакаева Л.С.* Особенности регулирования свойств глинистых минералов // Повышение нефтеотдачи пластов. Освоение трудноизвлекаемых запасов нефти. Тр. 12-ого Европейского симпозиума, Казань, 2003, с. 552-557.

150. *Хавкин А.Я., Сорокин А.В., Табакаева Л.С.* Способ эксплуатации объекта с углеводородной продукцией в условиях гидратного режима // Патент РФ № 2245992, приоритет от 03.12.03, Б.И., 2005, №4.

151. *Хавкин А.Я., Табакаева Л.С.* Влияние состава глинистого цемента на проницаемость нефтяных коллекторов // Геология, геофизика и разработка нефтяных месторождений, 1998, № 8, с.27-31.

152. *Хавкин А.Я., Хисамов Р.С.* Влияние глинистости коллектора на изменение напряженно-деформированного состояния в призабойной зоне // Нефтяное хозяйство, 1998, № 4, с.47-49.

153. *Хавкин А.Я., Юсупова З.С., Куракина Н.М.* Способ разработки нефтегазоконденсатной залежи // Патент РФ № 2002944, приоритет от 29.05.1991, Б.И.,1993, № 15.

154. *Василенко И.Р., Лесин В.И., Хавкин А.Я.* Способ обработки тампонажного раствора и устройство для его осуществления // Патент РФ № 2117750, приоритет от 10.09.96, Б.И.,1998, № 2.

155. *Желтов Ю.В., Хавкин А.Я.* Вопросы доразработки заводненных залежей // Нефтяная промышленность, сер. Нефтепромысловое дело, 1982, № 9, с. 9-10.

156. *Желтов Ю.В., Хавкин А.Я.* Проблемы разработки месторождения Тенгиз // Нефтяная промышленность, НТИС НТД нефтяной промышленности в новых условиях хозяйствования, 1989, № 12, с.14-19.

157. *Лесин В.И., Дюнин А.Г., Хавкин А.Я.* Изменение физико-химических свойств водных растворов под влиянием электромагнитного поля // Журнал физической химии, 1993, т. 67, № 7, с.1561-1562.

158. *Лесин В.И., Лыкин М.С., Хавкин А.Я.* Особенности зарядовых взаимодействий при многофазной фильтрации в нефтяных пластах // Геология, геофизика и разработка нефтяных месторождений, 1995, № 10, с.37-40.

159. *Лесин В.И., Хавкин А.Я.* Влияние объемных зарядов на фильтрацию газодонефтяной смеси в пористой среде // Геология, геофизика и разработка нефтяных месторождений, 1997, № 11, с. 49-52.

160. *Сорокин А.В., Хавкин А.Я.* О механизме гидратообразования / РГУ нефти и газа им. И.М.Губкина, Научный Совет РАН по проблемам геологии и разработки месторождений нефти и газа, Международная научно-техническая конференция «Нефть, газ Арктики», М., 2006 // М., РГУ нефти и газа им. И.М.Губкина, 2007, с. 227-236.

161. *Сорокин А.В., Хавкин А.Я.* Особенности физико-химического механизма образования АСПО в скважинах // Бурение & нефть, октябрь 2007, с. 30-31.

162. *Сорокин А.В., Хавкин А.Я.* Способ утилизации низконапорного газа // Патент РФ № 2297520, приоритет от 24.03.05, Б.И., 2007, № 11.

163. *Сорокин А.В., Хавкин А.Я., Хисамов Р.С.* Применение пенных систем для повышения нефтеотдачи // Новейшие методы увеличения нефтеотдачи пластов – теория и практика их применения. Труды научно-практической конференции VIII Международной выставки «Нефть, газ, нефтехимия – 2001» 5-8 сентября 2001г., Казань, 2001, т.1, с.134-139.

164. *Сорокин А.В., Хавкин А.Я., Хисамов Р.С.* Энергосберегающая технология теплового воздействия на нефтяные пласты и скважинное оборудование // Новейшие методы увеличения нефтеотдачи пластов – теория и практика их применения, Казань, 2001, т.1, с.409-410.

165. *Рыжик В.М., Хавкин А.Я., Михайлов Н.Н.* Влияние минерализации промывочной жидкости на геофизические характеристики глинистого пласта

// Математическое моделирование в геофизических исследованиях на нефть и газ / ИГиРГИ // М., Наука, 1982, с.129-135.

166. Юсупова З.С., Хавкин А.Я., Куракина Н.М. Особенности компонентоотдачи при разработке нефтяных месторождений // Нефтяное хозяйство, 1990, №10, с.49-52.

167. Влияние минерализации закачиваемой воды на деформационные изменения проницаемости терригенного нефтяного коллектора / Кулинич Ю.В., Мохель А.Н., Муслимов Р.Х., Хавкин А.Я., Хисамов Р.С. // Контроль и регулирование разработки, методы повышения нефтеотдачи пластов – основа рациональной разработки нефтяных месторождений, Альмеьевск, 2000, с.218 -219.

168. Влияние физико-химических факторов и процессов на капиллярный гистерезис в пористых средах / Хавкин А.Я., Сумм Б.Д., Должикова В.Д., Соболева О.А. // Проблемы разработки трудноизвлекаемых запасов нефти, Тр. ОАО ВНИИнефть, вып. 123, 2000, с.83-121.

169. Концепция программы преодоления падения нефтеотдачи / под ред. А.А.Боксермана, авторы Спиридонов Ю.А., Храмов Р.А., Боксерман А.А., Хавкин А.Я. и др. // Госдума РФ, 2006, 144с.

170. Комплексация методов исследований с целью выявления особенностей разработки низкопроницаемых коллекторов Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции / Хавкин А.Я., Ильинский В.М., Ратов А.Н., Куренков О.В. // Геология и минерально-сырьевые ресурсы европейского северо-востока России, Тезисы Всероссийской геологической конференции, Сыктывкар, 1994, с.164-165.

171. Повышение нефтеотдачи за счет реагентного уменьшения вязкости нефти / Иванов Б.Н., Табакаева Л.С., Хавкин А.Я., Сорокин А.В. // Новейшие методы увеличения нефтеотдачи пластов – теория и практика их применения, Казань, 2001, т.2, с. 20-27.

172. Повышение приемистости нагнетательных скважин с помощью магнитных устройств в НГДУ «Иркеннефть» / Муслимов Р.Х., Хисамов Р.С., Хавкин А.Я. и др. // Нефтяное хозяйство, 1998, № 7, с.24-25.

173. Применение гетерогенных газожидкостных смесей для выравнивания профиля приемистости нагнетательных скважин / Сорокин А.В., Хавкин



*А.Я., Акинчин В.С. и др.* // Геология, геофизика и разработка нефтяных месторождений, 1996, № 5, с.35-36.

174. Применение термонеустойчивых агентов для повышения приемистости нагнетательных скважин / *Степанова Г.С., Хавкин А.Я., Бокша О.А. и др.* // Нефтепромысловое дело, НТИС ВНИИОЭНГ, 1993, № 9, с.20-22.

175. Руководство по применению метода термополимерного воздействия в нефтяных скважинах с трещиновато-поровым коллектором / *Желтов Ю.В., Кудинов В.И., Хавкин А.Я. и др.* // РД 39-0147035-219-86, Миннефтепром, 1986, 37с.

176. Состав для приготовления гидрофобной эмульсии и гидрофобная эмульсия / *Лебедев Н.А., Хавкин А.Я., Хлебников В.Н., Сорокин А.В. и др.* // Патент РФ № 2296791, приоритет от 22.03.06, Б.И., 2007, № 10.

177. Способ обработки призабойной зоны скважин пенными системами для ограничения водопритока / *Акинчин В.С., Кустов Н.И., Сорокин А.В., Хавкин А.Я.* // Патент РФ № 2184835, приоритет от 28.09.00, Б.И., 2002, № 19.

178. Способ разработки нефтяного месторождения / *Хавкин А.Я., Симкин Э.М., Погосян А.Б., Стрёмовский Э.В.* // Патент РФ № 2024741, приоритет от 19.02.92, Б.И., 1994, № 23.

179. Установка подготовки продукции скважин / *Хавкин А.Я., Сорокин А.В., Лесин В.И., Василенко И.Р.* // Патент РФ № 2149260, приоритет от 15.01.99, Б.И., 2000, № 14.

180. Определение Конституционного суда РФ от 20 декабря 2005г. по жалобе *Хавкина А.Я.* в связи с ущемлением авторских прав ученых в законодательстве РФ // Интернет, <http://www.rusactive.ru>.

181. Применение интегрированной технологии на основе пенных систем для повышения нефтеотдачи и интенсификации добычи нефти / *А.А.Боксерман, В.И.Кудинов, А.Я.Хавкин и др.* // Нефтяное хозяйство, 2008, № 8, с.56-59.

182. Foamy technologies for increasing gas production / *Khavkin A.Ya., Sorokin A.V., Lanchakov G.A., Moskvichev V.N.* // 14-th European Symposium on Improved Oil Recovery. Cairo, Egypt, 22-24 April 2007, A22, 9p.

## Оглавление

Предисловие (к первому изданию).....	3
Рецензия.....	4
Предисловие автора ко второму изданию.....	6
Введение.....	8
1. Проблемы рационального нефтеизвлечения.....	13
2. Формирование наноауки.....	18
3. Объекты наноауки и нанотехнологий.....	23
4. Наноявления в геологии и геофизике.....	26
Пример 4.1. Начальная нефтенасыщенность в газовых шапках.....	31
Пример 4.2. Изменения геофизических характеристик прискважинной зоны...	32
Пример 4.3. Нанокolleкторы.....	37
5. Нанотехнологии для добычи нефти и газа.....	42
Пример 5.1. Гидрофобная наножидкость для скважинных операций.....	45
Пример 5.2. Микробиологическое поражение эксплуатационных скважин.....	46
Пример 5.3. Обработка цементных растворов магнитным полем.....	47
Пример 5.4. Разрушение бронирующих оболочек водонефтяной эмульсии.....	48
Пример 5.5. Регулирование образования АСПО в скважинах.....	51
Пример 5.6. Извлечение ценных элементов из продукции скважин.....	55
Пример 5.7. Утилизация низконапорного газа.....	58
6. Наноявления в нефтегазовых пластах.....	59
Пример 6.1. Изменения упругости пласта.....	60
Пример 6.2. Особенности компонентообмена при вытеснении нефти.....	67
Пример 6.3. Влияние пористой среды на фазовые равновесия.....	70
7. Классификация нанотехнологий в добыче нефти и газа.....	72
8. Особенности гидратообразования.....	76
Пример 8.1. Регулирование гидратообразования на основе иона метония.....	79
9. Влияние углеводородных ассоциатов в нефти на характер закона фильтрации.....	80

Пример 9.1. Термополимерные технологии.....	
Пример 9.2. Реагентное снижения вязкости нефти.....	
10. Механизм вытеснения нефти в пористых средах.....	
Пример 10.1. Влияние макродисперсности нефти на КИН.....	
Пример 10.2. Особенности фильтрации низкоконцентрированных растворов..	
11. Особенности гистерезисных эффектов в нефтегазовых пластах.....	
Пример 11.1. Переформирование запасов остаточной нефти.....	
12. Влияние пластовых электрических зарядов на динамику добычи нефти.....	
13. Особенности регулирования ионнообмена в глинистых минералах.....	
Пример 13.1. Глиностабилизация.....	
Пример 13.2. Магнитнохимическое воздействие.....	
Пример 13.3. Виброхимическое воздействие.....	
Пример 13.4. Применение термонеустойчивых агентов.....	
Пример 13.5. Электровоздействие.....	
Пример 13.6. Барьерное заводнение.....	
14. Влияние ионнообмена на вытеснение нефти полимерными растворами.....	
15. Особенности обводнения нефтяных и газовых скважин.....	
Пример 15.1. Применение пенных барьеров на нефтяных месторождениях.....	
Пример 15.2. Применение пенных барьеров на газовых месторождениях.....	
16. Учет влияния наноявлений на разработку нефтяных залежей.....	
Пример 16.1. Влияние глинистости коллектора на КИН.....	
Пример 16.2. Влияния плотности сетки скважин на КИН.....	
Пример 16.3. Эффективность доразработки залежей.....	
Пример 16.4. Влияния наноразмерных частиц в закачиваемой воде на КИН ...	
17. Будущие нефтегазовые нанотехнологии.....	
Заключение.....	
Список литературы.....	

81  
83  
85  
88  
91  
94  
95  
101  
103  
107  
109  
110  
111  
114  
114  
115  
116  
124  
134  
137  
140  
140  
141  
142  
144  
147  
153

Научное издание

Хавкин Александр Яковлевич

**НАНОТЕХНОЛОГИИ  
В ДОБЫЧЕ НЕФТИ И ГАЗА**

**Издание 2**

Подписано в печать 28.08.2008г.  
Формат 60х90/16. Усл. п.л. 10,75.  
Бумага офсетная. Печать офсетная.  
Тираж 200 экз. Заказ № 526.

Издательство «Нефть и Газ»  
119991, Москва, Ленинский проспект, 65  
Тел./факс: (495) 930-97-11