

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТЕЙ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОВЫШЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ И МИНИМИЗАЦИИ ОБВОДНЕНИЯ НЕДР НА ОСНОВЕ РЕАКЦИИ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ

¹Е. Н. Александров*, ²Н. М. Кузнецов, ³В. В. Лунин, ³Д. А. Леменовский,
⁴А. Г. Мержанов, ¹А. Л. Петров, ¹В. Ю. Лиджи-Горяев

¹Институт биохимической физики им. Н. М. Эммануэля РАН, Москва, Россия

²Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, Москва, Россия

³Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия

⁴Институт структурной макрокинетики РАН, Черноголовка, Московская область, Россия

* chembio@sky.chph.ras.ru

Поступила в редакцию 18.08.2011 г.

Рассмотрены термодинамические аспекты применения технологии бинарных смесей (БС) для повышения отдачи нефтеносных пластов, позволяющей значительно снизить степень обводнения нефтяных скважин по сравнению с традиционной паротепловой технологией. Выполнен сравнительный анализ использования неорганической и органической селитры (нитратов) — соответственно NH_4NO_3 и $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+\text{NO}_2^-$ в качестве энерговыделяющих компонентов БС с нитритом натрия, инициирующим реакцию их разложения. Оценено влияние температуры и давления на состав продуктов и тепловой эффект разложения нитрата моноэтаноламмония (НМ). Анализ с учетом теплоемкости пород пласта показал, что использование БС, включающей НМ, позволяет в призабойной зоне превысить критические параметры (температуру и давление) как для пластовой воды, так и для основных фракций нефти. Это обеспечивает создание напорного дренажа в пласте и движение флюида на поверхность в режиме искусственного газлифта.

К л ю ч е в ы е с л о в а: нитрат аммония, органическая селитра, обводненные месторождения, сверхкритическое состояние, бинарные смеси.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в России из нефтяных скважин добывают смесь, состоящую в среднем из 84 % воды и 16 % нефти [1]. При этом в обводненных пластах остается нефть, масса которой приблизительно равна массе нефти, извлеченной из недр в течение всей истории ее добычи. Достижения науки о сверхкритическом (СК) состоянии вещества и возможности современной промышленной техники позволяют наметить пути решения проблемы увеличения добычи нефти без наращивания обводнения недр [2—4]. До сих пор в течение всей истории добычи эта коренная проблема не выходила за рамки обнадеживающих теоретических моделей. Наиболее актуальна проблема увеличения добычи без наращивания обводнения для сильно истощенных месторождений и для месторождений с вязкой битумной нефтью. Разработка битумных месторождений с помощью

пара сопровождается особенно сильным обводнением. Для извлечения тонны битума в пласт закачивают несколько тонн пара, который в пласте превращается в воду.

Широко применяемым современным методом разработки месторождений с тяжелой вязкой нефтью является технология парового гравитационного дренажа (англ. — steam assisted gravity drainage, SAGD, Канада) [5, 6]. SAGD основана на совместном функционировании двух близко расположенных — «приемной» и «добывающей» — скважин. Каждую из тандема скважин с поверхности бурят вертикально. По достижении нефтяного пласта скважины искривляют до горизонтального направления. Современная техника позволяет пробурить две скважины, горизонтальные стволы которых длиной около 1000 м параллельны на расстоянии по вертикали 5—10 м. В приемную скважину и верхний горизонтальный ствол закачивают пар, который конденсируется, нагревая битум. Под действием гравитации жидкий горячий битум в пористом (или трещиноватом) пласте опускается к нижнему горизонтальному стволу добывающей скважины, из которой его откачивают.

Технология химических бинарных смесей (БС) более ресурсосберегающая, чем SAGD. Бинарные смеси — это водные растворы химических теплогазовыделяющих реагентов (например, селитр) и инициатора реакций их разложения (например, нитрита натрия). Селитру и инициатор закачивают в скважину по отдельным каналам. Растворы БС реагируют, вступая в контакт напротив продуктивного пласта. Газ и тепло уходят в пласт под давлением, создаваемым реакцией. Водные растворы БС, как правило, содержат 30—35 % воды. БС обводняют продуктивный пласт в среднем в 10 раз меньше, чем пар [3—5].

Основа стимулирования добычи пластового флюида с помощью БС — это нагрев и понижение вязкости жидкости, в результате чего флюид становится более текучим. К описанию того, как должна быть организована технологическая схема закачки БС и как происходит функционирование этой смеси в пласте, мы вернемся позже, а сейчас рассмотрим вопрос: каких физико-химических и экономических результатов можно ожидать от применения БС.

1. ОЦЕНКА ПЕРСПЕКТИВ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БС В СРАВНЕНИИ С ТЕХНОЛОГИЕЙ SAGD

Технология БС по сравнению с канадской водно-паровой технологией SAGD имеет ряд преимуществ. Главное состоит в том, что, контролируя скорость подачи в пласт основного химического тепло- и газовыделяющего компонента и скорость его разложения в пласте, можно существенно поднять температуру локального нагрева пласта и давление в нем. В прогретом пласте вода и часть нефти в призабойной зоне могут перейти в сверхкритическое состояние.

При нагреве до температуры выше $T_k = 647$ К при давлении выше критического (22 МПа) вследствие перехода в сверхкритическое состояние количество водородных связей в воде уменьшается в несколько раз [2]. При этих параметрах значительная часть фракций нефти также переходит в СК фазу [3]. В результате смесь воды и нефти становится чрезвычайно текучей и нерасслаивающейся. Вязкость смеси воды и нефти в СК флюиде ($T > 647$ К, $P > 22$ МПа) становится в десятки раз меньшей, чем при типичной (средней) пластовой температуре (330—350 К) [2—4].

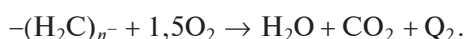
В работах [3, 4] показано, что реакция высокоэнергетических БС достаточна для перевода пластового флюида в СК состояние. В случае применения современных

теплоизолированных труб из неглубоких скважин можно доставить нагретый флюид на поверхность без нарушения СК условий. Гомогенизация смеси нефти и воды способствует очистке призабойной зоны скважины. Основную роль в повышении нефтеотдачи в СК состоянии должно играть радикальное снижение вязкости нефти или битума вследствие нагрева.

Основу часто применяемой на промыслах теплогазовыделяющей химической смеси составляет неорганическая селитра — нитрат аммония (NH_4NO_3), разложение которого протекает по реакции



В результате реакции разложения 1 кг селитры выделяется 2560 кДж тепла. Дополнительный нагрев происходит вследствие того, что выделяющийся в нагретом пласте кислород окисляет часть нефти с образованием воды и CO_2 :



В итоге закачка в нагретый нефтяной пласт 1 кг селитры сопровождается ее разложением и окислением малой части пластовой нефти. При этом выделяется около 5500 кДж тепла.

В работах [3, 4] мы определили, что для перехода внутрислоевой среды в СК область нужно превысить критические параметры воды ($T_k = 647$ К и $P_k = 22$ МПа). При начальной температуре пласта ~ 330 К пласт и содержащийся в нем флюид нужно прогреть на $\Delta T = 350\text{—}400$ К.

Отметим, что широко применяемый NH_4NO_3 не всегда является оптимальным теплогазовыделяющим химическим реагентом. В некоторых случаях более привлекательными могут стать органические селитры на основе алканоламинов. Режим их терморазложения в объеме скважины более стабилен, чем режим разложения нитрата аммония. Одним из таких соединений является моноэтаноламиннитрат $\text{HO—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}_3^+\text{NO}_3^-$.

Удельное теплогазовыделение органических селитр отличается от NH_4NO_3 . Так, для $\text{HO—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}_3^+\text{NO}_3^-$ при высоких температурах выше газовыделение, но ниже тепловыделение, а при низких температурах — наоборот (см. далее раздел 2в).

Кроме того, следует учитывать, что исходный продукт для возможного промышленного производства органической селитры (моноэтаноламин), производимый в России (г. Дзержинск Нижегородской области), в 5 раз дороже, чем аммиачная селитра, которую применяют как удобрение на полях и как энергоноситель в скважинах.

2. ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ МОНОЭТАНОЛАМИННИТРАТА И ПРОДУКТОВ ЕГО РАСПАДА

Теплота образования моноэтаноламиннитрата (ΔH_1) измерена Коттреллом и Джиллом (Гиллом) [7] [8, с. 339]. Согласно [7]

$$\Delta H_1 = -(137,5 \pm 8) \text{ ккал/моль.} \quad (1)$$

Авторы [7] указали, что величина ± 8 ккал/моль получена без учета возможных систематических погрешностей и влияния высокой гигроскопичности исследованных нитратов. В связи с большой погрешностью измерения представляет интерес независимый термохимический расчет ΔH_1 .

2а. Расчет теплоты образования молекулы моноэтаноламиннитрата $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_3^+\text{NO}_3^-$

В данном разделе вычисляется теплота образования молекулы моноэтаноламиннитрата на основе справочных данных и предположения о примерном равенстве энергий разрыва химической связи в близких по строению веществах. В процессе решения этой задачи мы будем оперировать структурными формулами ряда молекул и радикалов и теплотой их образования. Для компактной записи текста и формул введем следующие обозначения и имеющиеся в справочной литературе данные о теплоте образования.

Заменим термин «энергия разрыва химической связи» более кратким названием «энергия связи», полагая условно, что это одно и то же.

2б. Теплота образования молекулы моноэтаноламиннитрата

Вычислим H_3 , используя уравнение

$$\Delta H_2 = \Delta H_3 + \Delta H_4 - d_{34}, \quad (2)$$

где d_{34} — энергия связи $\text{H}-\text{CH}_2$ в молекуле этилового спирта, то есть энергия связи $\text{H}-\text{R}_3$.

Величину энергии этой связи в справочной литературе найти не удалось, но энергия такой же связи в метиловом спирте известна и составляет ~92 ккал/моль [13, с. 154]. Энергия связи $\text{H}-\text{CH}_2$ в алканах $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ уменьшается при увеличении числа n (103 ккал/моль у метана, 98 ккал/моль у этана, 95 ккал/моль у n -бутана [14, с. 14]). Естественно предположить, что подобная закономерность справедлива и для спиртов и что, соответственно, d_{23} меньше 92 ккал/моль на 3—5 ккал/моль. Соответственно, будем полагать

$$d_{34} = (89 \pm \Delta) \text{ ккал/моль}, \quad \Delta = 1-2. \quad (3)$$

Подставляя эту величину в (2) вместе с данными таблицы 1 о ΔH_2 и ΔH_4 , находим

$$\Delta H_3 = \Delta H_2 - \Delta H_4 + d_{34} = -19 \text{ ккал/моль}. \quad (4)$$

Таблица 1

Обозначения и данные о теплоте образования молекул (М) и радикалов (R)

Химическая формула	Молекула, радикал; обозначение	Теплота образования; обозначение	Теплота образования; ккал/моль	Источник
$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_3^+\text{NO}_3^-$ (моноэтаноламиннитрат)	M_1	ΔH_1	См. табл. 2	
$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ (этанол)	M_2	ΔH_2	-56,2 (г)	[9, с. 6.24]
$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2^\bullet$	R_3	ΔH_3	См. табл. 2	
H^\bullet	R_4	ΔH_4	52,1	[10, с. 131]
Радикал $^\bullet\text{NH}_3^+\text{NO}_3^-$	R_5	ΔH_5	—	
NH_4NO_3 (нитрат аммония), кристаллический	M_6	ΔH_6	-87,5 -87,9	[11, с. 153] [12, с. 1555]

Представим структуру молекулы нитрата аммония в виде двух связанных радикалов



В соответствии со структурой имеем уравнение

$$\Delta H_6 = \Delta H_4 + \Delta H_5 - d_+, \quad (6)$$

где d_+ — энергия связи (5). Неизвестная теплота ΔH_5 входит также в уравнение

$$\Delta H_1 = \Delta H_3 + \Delta H_5 - d_{5+}, \quad (7)$$

где d_{5+} — энергия связи $\text{R}_3-\text{NH}_3^+\text{NO}_3^-$ в молекуле M_1 . Исключая ΔH_5 из (6) и (7), получаем

$$\Delta H_1 = \Delta H_3 + \Delta H_6 - \Delta H_4 + d_+ - d_{5+}. \quad (8)$$

В правой части уравнения (8) неизвестна только разность $d_+ - d_{5+}$. Напомним, что d_+ и d_{5+} — это энергии связи одного и того же радикала $\cdot\text{NH}_3^+\text{NO}_3^-$ в первом случае с атомом $\text{H}\cdot$, а во втором случае с радикалом $\text{R}_3\cdot$. Для нахождения этой разности воспользуемся приближенным правилом, согласно которому разность энергий связи d_{ab} и d_{cb} радикалов R_a-R_b и R_c-R_b остается примерно (с погрешностью в среднем около 2–3 ккал/моль) постоянной при замене радикала $\text{R}_a\cdot$ на другие, самые различные радикалы [14, с. 12]:

$$d_{ab} - d_{cb} = \text{const}(\text{R}_a, \text{R}_c) \pm \delta, \quad \delta \sim 3 \text{ ккал/моль}, \quad (9)$$

где const зависит от указанных аргументов, но не зависит от R_b . Выберем в качестве R_a атом $\text{H}\cdot$ и в качестве R_c — радикал $\text{R}_3\cdot$. Энергия связи $\text{H}-\text{R}_3$ согласно (2) составляет 89 ± 2 ккал/моль. Ее надо сравнить с энергией связи радикалов R_3-R_3 , образующих молекулу двухатомного спирта



Отдаленные группы OH в молекуле (10) мало влияют на энергию интересующей нас центральной связи, и ее с хорошей точностью можно отождествить с энергией d центральной $\text{C}-\text{C}$ связи в молекуле, например, гексана — $(\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2)-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3)$:

$$d = 80 \pm 1 \text{ ккал/моль} \quad [13, \text{с. } 78]. \quad (11)$$

Разность между (3) и (11) составляет 9 ± 3 ккал/моль. Согласно указанному выше правилу получаем

$$d_+ - d_{5+} = [9 \pm (3 + \delta)] \text{ ккал/моль}. \quad (12)$$

Слагаемым δ в (11) (12) учитывается погрешность правила (9).

В итоге из (8) получаем

$$\Delta H_1 = -18,8 - 87,14 - 51,9 + 8,17 + \Delta_1 = (-150 \pm 10) \text{ ккал/моль} + \Delta_1 \text{ ккал/моль}, \quad (13)$$

$$\Delta_1 \approx 9,52 \text{ ккал/моль}.$$

В пределах погрешностей экспериментальные (1) и расчетные (13) величины согласуются. Они перекрываются в интервале $(-139) \div (-145 + \Delta_2)$, где Δ_2 — возможная дополнительная погрешность данных [7] (см. текст под формулой (1)). Полагая, что значение ΔH_1 находится в интервале перекрытия погрешностей, получаем

$$\Delta H_1 = -142 \pm 4 \text{ ккал/моль}.$$

Таблица 2

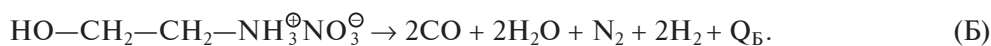
Обозначения и вычисленная в статье теплота образования молекулы (М) и радикала			
Химическая формула	Молекула, радикал; обозначение	Теплота образования; обозначение	Теплота образования; ккал/моль
HO—CH ₂ —CH ₂ —NH ₃ ⁺ NO ₃ ⁻ (моноэтаноламиннитрат)	M ₁	ΔH ₁	-142 ± 4
HO—CH ₂ —CH ₂	R ₃	ΔH ₃	-19 ± (1—2)

2в. Продукты разложения молекулы моноэтаноламиннитрата

Мы проанализировали, как меняется режим разложения органической селитры в зависимости от температуры и как эти изменения будут сказываться на ситуации в призабойной зоне пласта. При относительно низких температурах (≈100—500 °С) распад моноэтаноламиннитрата происходит по схеме



а при более высоких температурах включается второй канал, по сути приводящий к получению в зоне разложения паров воды и синтез-газа [15, 16]:



При этом, естественно, меняется и тепло- и газовыделение. Количество тепла Q_A и Q_B , которое выделяется соответственно в реакциях (А) и (Б), неизвестно, но расчет этих величин весьма прост. Величина Q_A равна разности теплоты (энтальпии) образования одного моля моноэтаноламиннитрата (ΔH_1 , см. таблицу 2) и теплоты образования пяти молей компонентов газовой смеси $\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2 + \text{CH}_4$ (обозначим эту теплоту через $\Delta H_{ГА}$). В этих обозначениях имеем

$$Q_A = \Delta H_1 - \Delta H_{ГА} \quad (14)$$

и аналогично для реакции (Б)

$$Q_B = \Delta H_1 - \Delta H_{ГБ}, \quad (15)$$

где $\Delta H_{ГБ}$ — теплота образования семи молей компонентов газовой смеси, образующейся по схеме (Б). Значения $\Delta H_{ГА}$ и $\Delta H_{ГБ}$ легко вычисляются по справочным данным о стандартной теплоте образования всех компонентов рассматриваемых газовых смесей. Выполненные нами расчеты с использованием справочных данных [9—14] дали

$$\Delta H_{ГА} = -229,6 \text{ ккал/моль}, \quad \Delta H_{ГБ} = -169,9 \text{ ккал/моль}. \quad (16)$$

Отметим, что данные (16) относятся к одному молю моноэтаноламиннитрата. Согласно (14)—(16)

$$\Delta H_{ГБ} - \Delta H_{ГА} = Q_A - Q_B = 59,7 \text{ ккал/моль}. \quad (17)$$

Эта разность является теплотой (Q) реакции



Значение Q , приведенное в справочнике [17], равно 59,3 ккал/моль, что согласуется с (17).

Подставляя ΔH_1 (из таблицы 2 и (16)) в (14), получаем при пересчете на 1 кг моноэтаноламиннитрата

$$Q_A = (707 \pm 80) \text{ ккал/кг.}$$

Расчет состава газовой фазы в случае разложения моноэтаноламиннитрата ранее не проводился. Поэтому представляется уместным дать его здесь.

В равновесии парциальные давления компонентов (p_i), участвующих в реакции (18), удовлетворяют уравнению

$$p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2} / \sqrt{p_{\text{CH}_4} p_{\text{CO}_2}} = K_P, \quad (19)$$

где K_P — константа равновесия реакции (18) с уменьшенными вдвое стехиометрическими числами. Значения данных о константе равновесия реакции (18) для нескольких температур приведены в [17]. В справочнике [18] есть данные о константах равновесия других реакций, достаточные для вычисления K_P . Имеются в виду следующие константы равновесия:

$$K_{P,1} = p_{\text{C}} p_{\text{O}} / p_{\text{CO}} \text{ [18, с. 336]}, \quad (20)$$

$$K_{P,2} = p_{\text{H}}^2 / p_{\text{H}_2} \text{ [18, с. 56]}, \quad (21)$$

$$K_{P,3} = p_{\text{C}} p_{\text{O}_2} / p_{\text{CO}_2} \text{ [18, с. 336]}, \quad (22)$$

$$K_{P,4} = p_{\text{C}} p_{\text{H}}^4 / p_{\text{CH}_4} \text{ [18, с. 346]}, \quad (23)$$

где p_{C} — парциальное давление атомов углерода (газ), p_{O} — парциальное давление атомов кислорода и т. д. Давления выражены в атм. Из (19) и (20)–(23) следует

$$K_P = \sqrt{K_{P,3} K_{P,4}} / (K_{P,1} K_{P,2}). \quad (24)$$

Для представления о величине K_P и ее зависимости от температуры приведем результаты расчета K_P при 400, 600, 800 и 900 К. В расчете использованы данные [18] о константах равновесия (20)–(23), приведенные ниже в таблице 3.

Число неизвестных в (19) можно сократить. В составе продуктов реакции (А) количество молекул CO_2 и CH_4 одинаково. Поэтому

$$p_{\text{CO}_2} p_{\text{CH}_4} = p_{\text{CO}_2}^2. \quad (25)$$

Аналогично, в продуктах реакции (Б) одинаково количество молекул CO и H_2 и, следовательно,

$$p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2} = p_{\text{CO}}^2. \quad (26)$$

Таблица 3

**Константы равновесия (логарифмы) (20)–(23) [15];
в последнем столбце приведены результаты расчета K_P по формуле (24)**

T, K	$\lg K_{P,1}$	$\lg K_{P,2}$	$\lg K_{P,3}$	$\lg K_{P,4}$	$K_P, \text{атм}$
400	-133,9818	-51,7533	-195,884	-194,4063	$3,85 \cdot 10^{-10}$
600	-87,0924	-32,6741	-125,7504	-121,5496	$1,29 \cdot 10^{-4}$
800	-63,5965	-23,0802	-90,6116	-84,8884	0,082
900	-55,7528	-19,8685	-78,8847	-72,6188	0,739

Еще одно сокращение числа неизвестных следует из уравнения материального баланса:

$$2p_{\text{CO}} + 2p_{\text{CO}_2} + 2p_{\text{CH}_4} = 3p_M, \quad (27)$$

где $p_M = n_M k T$, n_M — заданное число распавшихся молекул моноэтаноламиннитрата в единице объема, k — постоянная Больцмана. Учитывая равенство $p_{\text{CH}_4} = p_{\text{CO}_2}$, получаем вместо (27)

$$p_{\text{CO}_2} = (3p_M - 2p_{\text{CO}})/4. \quad (28)$$

Согласно (25), (26) и (28) получаем вместо (19) квадратное уравнение с одним неизвестным — p_{CO}

$$4p_{\text{CO}}^2 / (3p_M - 2p_{\text{CO}}) = K_p. \quad (29)$$

Газовые составы (А) и (Б) соответствуют предельным случаям $p_{\text{CO}}/p_M = 0$ ($T \rightarrow 0$) и $p_{\text{CO}}/p_M = 1$ ($T \rightarrow \infty$). Отметим, что равновесный состав зависит не только от температуры, но (хотя в гораздо меньшей степени) и от количества распавшегося моноэтаноламиннитрата в единице объема (от n_M). Для иллюстрации зависимости состава газа от температуры в таблице 4 приведены результаты расчета отношения (p_{CO}/p_M) по формуле (29) при $p_M = 1$ атм.

При увеличении давления p_M отношение (p_{CO}/p_M) уменьшается примерно пропорционально $1/\sqrt{p_M}$. Отсюда и из данных таблицы 2 следует, что при $T < 800$ К и $p_M \geq 1$ атм равновесие сильно сдвинуто в сторону канала А. Аналогичные расчеты с использованием данных о K_p из справочника [17, с. 72] приводят к такому же заключению.

Сдвиг равновесия в сторону канала А при $T < 800$ К настолько велик, что и в условиях скважины, где продукты разложения селитры образуют плотный флюид, канал А останется преобладающим. Изменение тепловыделения в условиях скважины, где температура составляет, например, 500—700 К, по отношению к стандартным условиям не превышает 10 %. В приближенных энергетических оценках, относящихся к условиям скважины, зависимость тепловыделения и химического состава продуктов от температуры и от давления можно не учитывать.

3. ТЕХНОЛОГИЯ БС КАК АЛЬТЕРНАТИВА ПАРОТЕПЛОВОЙ ТЕХНОЛОГИИ SAGD

Мы считаем, что в перспективе технология БС должна прийти на смену технологии SAGD. Мы полагаем, что (по крайней мере, на начальном этапе) в технологии БС можно использовать тандем скважин, характерный для технологии SAGD.

В процессе реакции в пласте около скважины создается зона повышенного давления, в которой выделяется газ. Движение пластового флюида по порам и трещинам под напором газа мы называем напорным дренажем (НД). В отличие от гравитационного дренажа паротепловой технологии, напорный дренаж, поддерживаемый энергией реакции БС, — процесс, управляемый по интенсивности и направлению. Кроме эффекта НД при реакции БС в скважине и в пласте, газ, выделившийся в реакции, растворяется в пластовом флюиде, делая его менее вязким и более легким. Движение насыщенного газом флюида вверх по стволу скважины

Таблица 4

Зависимость отношения (p_{CO}/p_M) от температуры при $p_M = 1$ атм				
T, K	400	600	800	900
p_{CO}/p_M	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$9,8 \cdot 10^{-3}$	0,228	0,582

называют газлифтом. Искусственный газлифт (ИГ), поддержанный энергией реакции БС, был обнаружен на скважине № 169 Курбатовского месторождения (Пермский край) [19].

Способ стимулирования добычи нефти с помощью реакции БС, энергия которой используется для создания НД и ИГ (далее для краткости «способ БС-НД-ИГ»), состоит в том, что:

- реакция БС, выделяя тепло и газ, обеспечивает повышение давления около скважины;
- это приводит к НД горячего флюида как в пласт, так и в сторону скважины;
- облегченный, насыщенный газом флюид формирует ИГ и может быть использован как инструмент доставки нефтеносного флюида на поверхность.

Технология БС отработывалась нами на стенде, а затем в ограниченном объеме была испытана на ряде скважин [19—22]. На скважине № 169 Курбатовского месторождения, в которую было закачано 1,5 тонны БС, возник газлифт [4]. При разгерметизации устья после открытия вентилей в процессе стравливания произошел излив 5,4 м³ нефти. Процессы НД и ИГ на основе реакции БС можно использовать как на тандеме скважин (SAGD, [5, 6]), так и по схеме, представленной на рисунке.

На рисунке схематично показано подземное оборудование скважины. Обсадная труба 1 — это труба, отделяющая внутреннюю часть скважины от окружающей горной породы продуктивного пласта 2.

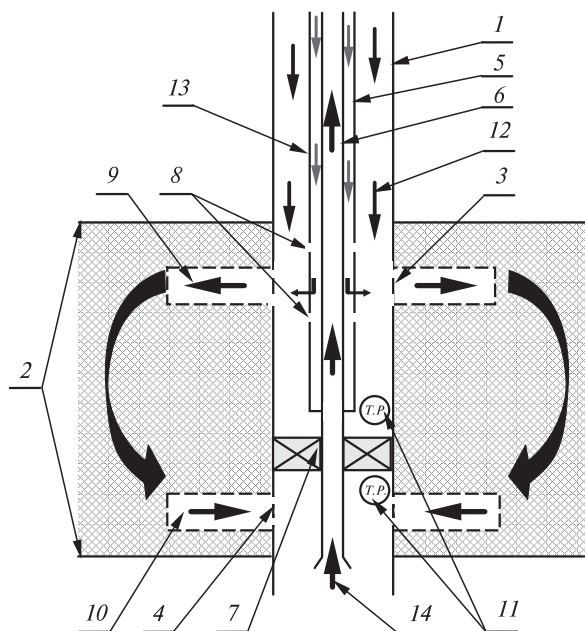


Рисунок. Подземное оборудование скважины:

1 — обсадная труба; 2 — продуктивный пласт; 3 — перфорационные отверстия в обсадной трубе выше пакера; 4 — перфорационные отверстия в обсадной трубе ниже пакера; 5 — внешняя насосно-компрессорная труба (НКТ); 6 — внутренняя насосно-компрессорная труба (НКТ); 7 — пакер; 8 — перфорационные отверстия во внешней НКТ; 9 — верхняя пара горизонтальных каналов; 10 — нижняя пара горизонтальных каналов; 11 — датчики температуры и давления; 12 — первая композиция реагентов (раствор селитры); 13 — вторая композиция реагентов (раствор нитрита натрия); 14 — направление потока жидкости, откачиваемой из пласта

Позиции 3 и 4 — отверстия в обсадной трубе в верхней и нижней частях пласта. В скважину опущены две трубы большего 5 и меньшего 6 диаметра, которые называются насосно-компрессорными (НКТ). Пакер 7 — устройство, перекрывающее кольцевой зазор между обсадной трубой и НКТ меньшего диаметра. Стрелки 8 указывают на отверстия в НКТ меньшего диаметра напротив двух (вправо-влево) верхних горизонтальных каналов 9. Стрелка 10 указывает на два (вправо-влево) нижних горизонтальных канала. Стрелки 11 указывают на датчики температуры и давления, необходимые для контроля реакции, протекающей над пакером, и параметров нагретого флюида, выходящего из пласта под пакером.

Схема функционирует следующим образом. Закачиваемый по каналу 12 раствор органической селитры в зоне 8 встречается и реагирует с инициатором реакции — нитритом натрия, движущимся по каналу 6. Газообразные продукты реакции проходят в направлениях, указанных жирными дугообразными стрелками, из верхних горизонтальных каналов по порам и трещинам пласта продавливаются вниз, разогревая пласт и вынося в нижние горизонтальные каналы смесь пластового флюида и газов. Насыщенная газом смесь в режиме газлифта должна подниматься на поверхность.

Управление процессом реакции и ИГ как инструментом доставки пластового флюида на поверхность возможно лишь при непрерывном контроле температуры в зоне реакции на входе в пласт газа и в зоне выхода из пласта горячего флюида (см. рисунок, стрелки 12, 13 и 14).

На рисунке пунктиром обозначены каналы, пробуренные с помощью специальной техники перпендикулярно вертикальному стволу скважины. Длина каналов 9 и 10 может достигать 100 метров в каждую сторону. Диаметр каналов 35—50 мм. (Такие каналы были пробурены, например, в нескольких скважинах Усинского месторождения, Коми и на месторождениях Пермского края.) Эти каналы, при выравнивании профиля приемистости и отдачи флюида по их длине, можно использовать для стимулирования добычи нефти способом БС-НД-ИГ.

При разложении основного компонента БС (например, аммиачной селитры — NH_4NO_3) выделяются водяной пар, азот и кислород. Кислород в нагретом пласте окисляет нефть, добавляя к теплу разложения селитры приблизительно такое же количество тепла за счет окисления пластовой нефти. В пласте, подвергшемся нагрузке горячими газами, расширяются имеющиеся и создаются новые трещины, обеспечивающие гидродинамическую связь между каналами 9 и 10. В итоге между горизонтальными каналами возникает напорный дренаж. Газ и пластовый флюид под давлением из верхней части пласта над пакером по естественным и искусственным трещинам опускаются в нижнюю часть пласта. Процесс дренажа отслеживается по перепаду давления в областях под пакером и над пакером. В процессе реакции БС выделяется газ, давления которого достаточно для работы напорного дренажа и искусственного газлифта. Напомним, что работоспособность схемы обеспечивает энергия реакции БС.

4. ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА ДОСТАВКИ НА ПОВЕРХНОСТЬ ГОРЯЧЕГО ФЛЮИДА ПО МЕТОДУ НАПОРНОГО ДРЕНАЖА И ИСКУССТВЕННОГО ГАЗЛИФТА

Рассмотрим вышеприведенную схему в применении к песчанику с пористостью, например, 20 %, т.е. такому, в котором объем пор и трещин, заполненных смесью нефти и воды, в 5 раз меньше объема породы.

Средний диаметр (D) зоны относительно прогретой горной породы по предлагаемой схеме близок к расстоянию между горизонтальными каналами, которое в данном примере будем считать равным 10 м. Объем прогретой части пласта продуктами реакции БС (V) вычисляется по формуле $V = 2\pi L D^2 / 4 = 15700 \text{ м}^3$, где L — длина каждого горизонтального канала на рисунке (100 м). Масса коллектора в указанном объеме V равна 39250 т.

Для нагрева на 200 К породы массой 39250 т потребуется 1480 т аммиачной селитры. Минимальное количество подготовленной к откачке нефти в этом случае составит 3000 т. Это количество нефти находится в порах нагретой части коллектора. Максимальное количество подготовленной к откачке нефти должно быть в 5 раз больше — 15000 т [4]. В работе [4] показано, что при пористости песчаника 20 % в процессе остывания низкая вязкость нефти и высокий дебит сохраняются несколько месяцев. Тепла нагретой части пласта хватает, чтобы в течение этого времени через нагретую зону с периферии к скважине прошло и нагрелось тепло от остывающей породы 4—5 порций нефти, каждая из которых равна массе нефти, имевшейся в пласте изначально ($0,2V$, где V — объем нагретой части пласта). Таким образом, по мере откачки нефти расход селитры на добычу 1 т нефти снижается с первоначальной величины ~0,5 т до ~0,1 т.

Для сравнения отметим, что при добыче горячего битума по технологии SAGD в пласт закачивают не менее 4000 т пара [5]. Закачав такое количество пара, по технологии SAGD получают до 1600 т добавочной нефти [5]. Таким образом, степени обводнения пласта при одинаковом выходе конечной нефти или битума различаются более чем на порядок.

Отметим также следующее. Переход к непрерывному процессу закачки тепла и одновременной добычи нефти существенно повышает безопасность работ с большими массами БС. В этом случае на стадии начального разогрева забоя скважины лишь малая (начальная) порция расходуемой селитры реагирует в объеме скважины.

Дело в том, что взрывная реакция разложения селитры возможна только в случае инициирования реакции в стволе скважины, где имеется объем, свободный от породы. БС, вошедшая в пласт, реагирует, находясь в условиях эффективного энергообмена с «балластом», с окружающей пористой породой и нефтью. Масса этого балласта по крайней мере в 10 раз больше, чем масса БС, закачанной в поры. Критический размер отдельных объемов селитры, выше которого возможен взрыв, намного больше, чем размеры реальных пор и трещин, заполненных селитрой. Поэтому после завершения стадии контролируемого начального разогрева в стволе скважины в пласт можно закачивать тысячи тонн БС, не опасаясь взрыва.

В заключение подчеркнем, что при оперативном контроле температуры на забое возможным становится контролируемое смещение зоны реакции от скважины в пласт, при котором тепловая нагрузка на подземное оборудование и цементный камень может существенно снизиться.

ВЫВОДЫ

1. Предложен способ стимулирования добычи нефти с помощью реакции БС, энергия которой используется для создания напорного дренажа в пласте и искусственного газлифта в скважине; процесс включает:

— выделение тепла и газа в реакции БС, что приводит к повышению давления в пласте около скважины;

— напорный дренаж горячего флюида как в пласт, так и в сторону скважины;
— насыщение пластового флюида газом, выделившимся в реакции, и движение флюида на поверхность в режиме искусственного газлифта.

2. По итогам предыдущих работ и настоящей работы в рамках способа добычи нефтеносного флюида в СК состоянии с помощью реакции БС предложена универсальная схема стимулирования добычи нефти путем закачки в пласт химикатов и одновременной откачки горячего флюида в сверхкритическом состоянии с применением одной скважины с боковыми каналами. Схема пригодна для применения на любых месторождениях, включая сильно обводненные.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны д-ру хим. наук М. Синеву за продуктивное обсуждение результатов работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Григулецкий В.Г. Журнал технологии ТЭК. 2007, апрель. С. 10.
2. Веды О.В., Петренко В.Е., Антипова М.Л., Альпер Г.А. СКФ-ТП. 2007. Т. 2. № 2. С. 55.
3. Александров Е.Н., Кузнецов Н.М., Бруслова Г.П., Шляхтин А.В., Петров А.Л., Лиджи-Горяев В.Ю. СКФ-ТП. 2011. Т. 6. № 3. С. 79.
4. Alexandrov E., Koller Z. TCTM Limited, Technology for heavy oil and bitumen recovery with low water cut. Int. J. Energy Technology and Policy. 2012. Vol. 8. No. 2. P. 174. Copyright © 2012 Inderscience Enterprises Ltd.
5. Butler R.M. Thermal Recovery of Oil and Bitumen. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1991. 528 p.
6. Butler R., Stephens D. J. of Canadian Petroleum Technology. 1981. Vol. 20. No. 2. P. 90.
7. Cottrell T.L., Gill J.E. J. Chem. Soc. 1951. P. 1798.
8. Каранетьянц М.Х., Каранетьянц М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М.: Химия, 1968.
9. Dean J.A. Lange's Handbook of Chemistry. Ed. 15. New York: Mc Graw-Hill, INC, USA, 1999. P. 569.
10. Веденев В.И., Гурвич Л.В., Кондратьев В.Н. и др. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону: Справочник. М.: Изд-во АН СССР, 1962.
11. Химическая энциклопедия. Т. 1. М.: Советская энциклопедия, 1988.
12. Handbook of Physics and Chemistry / Editor in Chief C.D. Hudgman. Ed. 33. Cleveland, Ohio: Chemical Rubber Publishing Co., 1951.
13. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя. Л.: Химия, 1967.
14. Магарил Р.З. Механизм и кинетика гомогенных химических превращений углеводородов. М.: Химия, 1970.
15. Шелдон Р.А. Химические продукты на основе синтез-газа. М.: Химия, 1987.
16. Караханов Э.А. Соросовский образовательный журнал. 1997. № 6. С. 69.
17. Справочник азотчика. Т. 1. М.: Химия, 1967.
18. Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т. 1. Кн. 2. Таблицы термодинамических свойств. Изд. 3. М.: Наука, 1978. 327 с.
19. Александров Е.Н., Кузнецов Н.М. НТЖ «Каротажник». 2007. № 4. С. 113.
20. Александров Е.Н., Леменовский Д.А., Петров А.Л., Лиджи-Горяев В.Ю. НТЖ «Георесурс». 2009. № 29. С. 1.
21. Александров Е.Н., Козлов С.Н., Лиджи-Горяев В.Ю., Петров А.Л. Наука и технологии в промышленности. 2008. Т. 1—2. С. 71.
22. Патент WO 2010/043239 A1, TCTM Limited, 2010.

**POTENTIAL EVALUATION OF THERMOCHEMICAL TECHNOLOGY
FOR INCREASING OIL-BEARING BEDS PRODUCTIVITY AND CUT
OF OIL DEPOSIT WATERING BASED ON THE REACTIONS OF BINARY
MIXTURES**

**¹E. N. Aleksandrov, ²N. M. Kuznetsov, ³V. V. Lunin, ³D. A. Lemenovskii,
⁴A. G. Merzhanov, ¹A. L. Petrov, ¹V. Yu. Lidzhi-Goryaev**

¹Emmanuel Institute of Biochemical Physics, RAS, Moscow, Russia

²Semenov Institute of Chemical Physics, RAS, Moscow, Russia

³Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, Russia

⁴Institute of Structural Macrokinetics, RAS, Chernogolovka, Moscow Region, Russia

Thermodynamic aspects of innovative binary mixture (BM) technology for increasing of productivity of oil-bearing beds that provides with a substantial cut of oil well watering (compared to the conventional steam heating) are discussed. The inorganic and organic ammonium nitrates (NH_4NO_3 and $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+\text{NO}_3^-$, respectively) are comparatively examined as heat producing components of BM that also contains sodium nitrite as an initiator of nitrate decomposition. Effects of temperature and pressure onto the product distribution and heat evolution in ethanolammonium nitrate decomposition are evaluated. Calculations of parameters in a near-well space taking into account the heat capacity of the surrounding rock layer demonstrate that temperature and pressure can exceed their critical values for both water and main oil fractions. As a result, the conditions for the intense upward flow of water-oil fluid in an artificial gas-lift regime arise.

Key words: ammonium nitrate, organic ammonium nitrate, watered oil deposits, supercritical state, binary mixtures.
