

УДК 541.124.7

## ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ РЕЖИМ РЕАКЦИИ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ И СТИМУЛИРОВАНИЕ ДОБЫЧИ НЕФТИ НА ОБВОДНЕННЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ

© 2013 г. Е. Н. Александров, П. Е. Александров, Н. М. Кузнецов<sup>2</sup>, В. В. Лунин<sup>1</sup>, Д. А. Леменовский<sup>1</sup>, Р. С. Рафиков, М. В. Чертенков<sup>3</sup>, П. А. Ширяев, А. Л. Петров, В. Ю. Лиджи-Горяев

*Институт биохимической физики им. Н.М. Эммануэля РАН, Москва*  
E-mail: 28en1937@mail.ru, chembio@sky.chph.ras.ru

<sup>1</sup>*Московский Государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет*  
E-mail: lunin@direction.chem.msu.ru

<sup>2</sup>*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва*  
E-mail: icp@chph.ras.ru

<sup>3</sup>*НК "ЛУКОЙЛ", Москва*  
E-mail: Mikhail.Chertenkov@lukoil.com

Поступила в редакцию 05.02.2013 г.

Рассмотрена схема стимулирования добычи нефти с помощью тепла и газов, выделившихся в реакциях бинарных смесей (БС), протекающих в управляемом режиме в скважинах и пласте. Выполнен сравнительный анализ участия в указанном процессе реакций разложения неорганической (аммиачной) и органической (моноэтаноламиннитрат, МЭАН,  $[\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_3]^+[\text{NO}_3]^-$ ) селитры. Согласно расчету, при высокой температуре газовыделение для МЭАН выше, а тепловыделение ниже, чем для аммиачной селитры; при низких температурах – наоборот. Промысловый эксперимент и расчеты показали также, что: а) технология БС может стать альтернативой известной паротепловой технологии в процессах стимулирования добычи нефти; б) наметилась возможность применения более ресурсосберегающего рентабельного способа термохимического повышения пластового давления со скоростью обводнения пласта на порядок ниже, а скоростью добычи нефти в режиме газлифта в разы выше; в) необходимым и достаточным условием успешного применения БС является наличие и функционирование системы непрерывного контроля температуры и давления на забое в зоне реакции.

**Ключевые слова:** теплота образования, селитры, бинарные смеси, технология добычи нефти, контроль режима реакции в забое, термохимический газлифт.

DOI: 10.7868/S0028242113040023

Добычу нефти, как правило, стимулируют способом повышения пластового давления (ППД) путем закачки воды в нагнетательные скважины [1]. Вода и нефть плохо перемешиваются. Поэтому вода проходит к добывающим скважинам, захватывая мало нефти. В пластах России, в среднем, находится около 50% нефти и 50% воды, а из промысловых скважин извлекают 16% нефти и 84% воды. Когда доля добываемой нефти уменьшается до нескольких процентов, добычу, как правило, прекращают. При этом в недрах остаются трудно извлекаемые запасы (ТИЗ), масса нефти в которых близка к массе нефти, извлеченной за всю историю ее добычи.

Технология прогрева паром месторождений битума и высоковязкой нефти (ВВН) вывела Канаду в первую десятку нефтедобывающих стран мира. Для извлечения 1 т битума или ВВН в недра

закачивают от 2 до 5 т пара [2–4]. После извлечения 20% битума из пласта тепло начинает расходоваться, в основном, на прогрев накопившейся в нем воды. При этом рентабельность добычи уменьшается, как минимум, вдвое [3,4].

По сравнению с паротепловой технологией и ППД термохимическая технология БС практически не обводняет пласт. Нагрев пласта химической реакцией бинарных смесей (БС) производят, закачивая по отдельным каналам растворы реагентов – селитры (аммиачной и МЭАН) и катализатора реакций их разложения [3,4]. В реакции, протекающей на забое скважины, выделяются горячие газы, которые под давлением входят в пласт и нефть.

Основной недостаток современной промышленной термохимии – отсутствие контроля реакций в скважине в процессе закачки реагентов. Поскольку аммиачная селитра разлагается по реакции:

$\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 0.5\text{O}_2 + Q_1$  с выделением тепла, азота и кислорода, инструкциями Ростехнадзора было разрешено закачивать в одну скважину не более 1 т селитры, в большой массе взрывоопасной.

Контроль термохимических процессов в скважине и пласте является ключевым как для безопасности работ, так и для оптимизации технологических методов стимулирования нефтедобычи. В 2010 г. Институт биохимической физики РАН представил в Ростехнадзор мобильную лабораторию, контролирующую реакцию в скважине и обеспечивающую безопасную закачку в пласт больших масс аммиачной селитры. Получено разрешение органов Ростехнадзора № 25–ИД–19542–2010 [5] на экспериментальную закачку в скважины селитры без ограничения ее массы при условии двух уровней контроля безопасности.

В октябре–ноябре 2011 г. в скв. № 1242 и № 3003 Пермоярбоновой толщи Усинского месторождения (ООО “Лукойл-Коми”) закачали более 26 т реагентов БС.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Управление температурным режимом реакции БС в скважине и пласте.** Водные растворы аммиачной селитры и инициатора ее разложения (нитрита натрия) закачивали по отдельным каналам. Так, в скв. № 1242 в составе водных растворов закачали 4 т селитры и 2 т инициатора реакции. В процессе реакции разложения селитры в скважине проверяли работу датчиков температуры и давления в растворах с разными значениями рН. Определили диапазон стабильной работы датчиков ( $4 < \text{pH} < 8$ ).

Поскольку в литературе не удалось найти сведений об управлении реакцией разложения взрывоопасной селитры на промыслах, опишем в деталях схему подачи реагентов (“труба в трубе”) и регулирование реакции БС в процессе их закачки в призабойную зону пласта (ПЗП). В скв. №3003 Усинского месторождения закачали более 20 т водных растворов БС (66 мас. %  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 50 мас. %  $\text{NaNO}_2$ ). Для этого в обсадную трубу ( $d = 168$  мм), перфорированную в зоне продуктивного пласта, опустили насосно-компрессорную трубу (НКТ) с  $d = 73$  мм до подошвы пласта на глубину 1401 м. В НКТ,  $d = 73$  мм опустили НКТ,  $d = 45$  мм до глубины 1391 м. Кольцевой зазор между обсадной трубой и НКТ,  $d = 73$  мм перекрыли пакером, установленным на глубине 1301 м. Раствор селитры подавали по кольцевому зазору между НКТ,  $d = 73$  мм и НКТ,  $d = 45$  мм. Раствор нитрита натрия закачивали в ПЗП через НКТ,  $d = 45$  мм. Внутри НКТ,  $d = 45$  мм находился геофизический кабель с датчиками температуры на глубинах 1301 м (напротив пакера) и 1401 м, и с датчиком давления – на глубине 1301 м.

Взрывобезопасность при закачке реагентов обеспечивали следующим образом: 1) раствор се-

литры (67 мас. %) закачивали порциями не более  $1 \text{ м}^3$  “прокладками безопасности” (вода, от 50 до 120 л); 2) параметры реакции на глубине 1401 м регулировали, варьируя подачу инициатора, ускоряющего реакцию, и добавочной воды, гасящей реакцию. При выходе параметров реакции за пределы допустимых значений было предусмотрено прекращение закачки реагентов. Реакцию проводили в ПЗП в месте выхода инициатора реакции из НКТ,  $d = 45$  мм.

На рис. 1 представлены температура и давление около пакера на глубине 1301 м и температура в зоне реакции на глубине 1401 м. Закачку в скв. № 1242 и в скв. № 3003 производили циклами (порциями), которые включали последовательную закачку в зону реакции инициатора, селитры и воды.

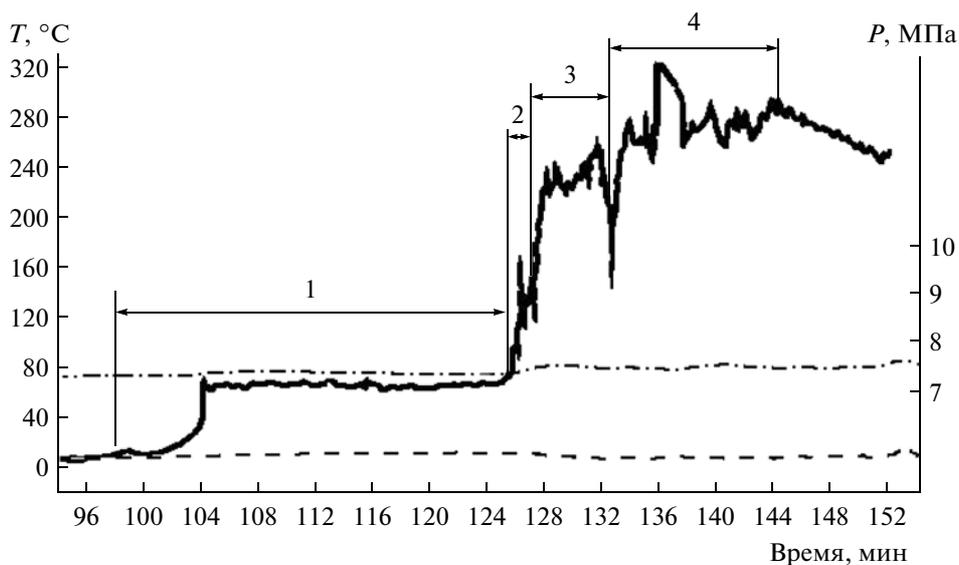
Закачку БС на основе аммиачной селитры в скв. № 3003 выполнили в 4 цикла (от 98 мин до 154 мин). В течение 56 мин закачали  $7.5 \text{ м}^3$  растворов, содержащих 5 т  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и 2.3 т  $\text{NaNO}_2$  – инициатора реакции.

После закачки на 98-ой мин первой порции реагентов (селитра  $1 \text{ м}^3$  + инициатор  $1 \text{ м}^3$  + вода  $0.05 \text{ м}^3$ ) на 104-й мин температура возросла от  $14^\circ\text{C}$  до  $76^\circ\text{C}$ , т.е., при начальной температуре  $14^\circ\text{C}$  характерное время самоускорения реакции ( $\tau$ ) составило 6 мин. Последующая закачка растворов БС ( $2 \text{ м}^3$ ) и воды ( $0.05 \text{ м}^3$ ) произведена на 125-й мин. Подъем температуры до  $170^\circ\text{C}$  произошел на 126-й минуте, т.е. при начальной температуре  $76^\circ\text{C}$   $\tau \approx 2$  мин. На 127-й мин температура, пройдя через локальный максимум, понизилась на  $40^\circ\text{C}$  в связи с прохождением через зону реакции водяной прокладки ( $0.05 \text{ м}^3$ ).

На 127-й мин была начата закачка следующей порции: БС ( $4 \text{ м}^3$ ) + водяная “прокладка” ( $0.05 \text{ м}^3$ ). Наблюдался подъем температуры до  $245^\circ\text{C}$ . Затем на 130-й мин была начата закачка  $1.5 \text{ м}^3$  БС, завершившаяся на 133-й мин вводом водяной прокладки большой массы (120 кг). Падение температуры на  $80^\circ\text{C}$  на 134-й мин связано с охлаждением зоны реакции этой массой воды.

Для проверки эффективности инициатора при высокой температуре на 135–136-й мин одновременно с подачей селитры в зону реакции закачали 100 л раствора инициатора. Температура в зоне реакции при этом на 136-й мин синхронно с закачкой реагентов увеличилась с  $250$  до  $325^\circ\text{C}$ . Температура  $325^\circ\text{C}$  была определена как граничная, при которой подача инициатора при  $\tau < 1$  мин может увеличить скорость реакции до опасного предела.

Из рис. 1 видно, что в то время, как в зоне реакции на глубине 1401 м температура составила  $250$ – $325^\circ\text{C}$ , температура около пакера на глубине 1301 м оставалась на уровне  $18$ – $20^\circ\text{C}$ . При этом давление в скважине в течение 98–154 мин воз-



**Рис. 1.** Обработка продуктами реакции БС призабойной зоны пласта в скв. № 3003 Усинского месторождения. Зависимость от времени: температуры в зоне реакции — сплошная кривая; температуры в НКТ около пакера — пунктирная кривая; давления в НКТ около пакера — пунктир с точкой. Цифры (1, 2, 3, 4) — номера циклов закачки реагентов.

росло не более чем на 4 атм. Это объясняется быстрым поглощением жидкости, закачиваемой в пласт с большим количеством трещин.

Таким образом, впервые показана возможность управления реакцией разложения селитры в скважине, обеспечивающая высокую степень превращения в сочетании с безопасностью.

Статический уровень жидкости в скв. № 3003 в это время находился на глубине 410 м. С целью измерения скорости повышения уровня жидкости в скважине, прибор, измерявший температуру и давление напротив пакера, переместили на глубину 400 м.

На 155-й мин была обнаружена разгерметизация скважины вблизи ее устья, не предусмотренная технологическим планом. В соответствии с регламентом завершения закачки реагентов при разгерметизации устья, в пласт из рабочей емкости закачали ок. 9 м<sup>3</sup> раствора, содержащий ок. 6 т NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. Для удаления остатков раствора селитры из ствола скважины в пласт закачали 1 м<sup>3</sup> пресной воды.

Согласно регламенту после закачки реагентов скважина должна находиться в закрытом состоянии в течение нескольких часов. Это необходимо для того, чтобы предотвратить перегрев пакера при возникновении газлифта, ранее наблюдавшегося на скв. №169 Курбатовского месторождения [4]. Газлифт — это движение флюида, насыщенного газом, вверх по стволу скважины. Основная часть тепла и газов при этом должна уйти в пласт в течение 3–6 ч. В течение 2-х ч после окончания закачки реагентов приборы зарегистрировали перемещение уровня жидкости в скважине с глубины 410 м до устья. При этом тем-

пература в скважине вблизи устья повысилась от 0 до 48 °C. Это означало, что в результате реакции, в которой выделился газ с массой, близкой к массе закачанной селитры, начал “работать” термохимический газлифт (ТГ) [4]. ТГ проявил себя как способ (инструмент) для доставки пластового флюида на поверхность.

ТГ, создаваемый энергией реакции БС, был обнаружен и изучен на качественном уровне в скв. № 169 Курбатовского месторождения после закачки и инициирования реакции 1.5 т реагентов БС [4]. Более мощный ТГ, сформировавшийся после закачки более 20 т БС в скв. № 3003 Усинского месторождения, удалось изучить на количественном уровне.

Оценка мощности ТГ, сформировавшегося в скв. № 3003 Усинского месторождения, показала, что в течение 2-х ч (7200 с) ТГ поднял столб жидкости весом около 20 т на высоту 410 м, т.е. была произведена работа, равная 8200000 кгм. Разделив эту величину на время (7200 с), получили мощность ТГ, равную 11.2 кВт. Такой газлифт способен откачать из скважины за сутки не менее 200 т нефтеносного флюида, нагретого до температуры 300–400 °C.

Результаты стимулирования добычи нефти из скв. № 1242 и № 3003 в октябре–ноябре 2011 г. до начала апреля 2012 г. представлены в табл.1.

Количество дополнительной нефти, полученной до апреля 2012 г. с помощью технологии БС, составило 1398 т. До декабря 2012 г. было получено ок. 2500 т дополнительной нефти. Согласно расчету это соответствует коэффициенту полезного действия реакции, равному 0.8. При нерегу-

**Таблица 1.** Результаты опытно-промышленных испытаний технологии БС на скважинах № 1242 и № 3003 Усинского месторождения

№ скв.	Марка насоса	Месяц	Дата пуска	Базовый дебит	Кол-во суток	Средн. дебит т/сут	Доп. добыча нефти, т	Уд. дебит, т/сут	План. уд. дебит
1242	ЭВНТ-25-1500	Ноябрь 2011	09.11.2011	0	22.00	5.82	128.00		
		Декабрь 2011			30.83	5.50	169.57		
		Январь 2012			31.00	4.63	143.00		
		Февраль 2012			29.00	4.94	143.26		
		Март 2012			31.00	3.98	123.38		
		<b>Итого</b>			<b>143.83</b>		<b>707.73</b>	<b>4.92</b>	<b>8.5</b>
3003	ЭВНТ-25-1500	Январь 2012	04.01.2012	1.93 т/с	28.00	10.6	242.90		
		Февраль 2012			23.00	10.60	199.60		
		Март 2012			30.75	9.98	247.60		
		<b>Итого</b>			<b>81.75</b>		<b>690.10</b>	<b>8.44</b>	<b>6.5</b>

лируемом процессе реакции ее проводят при более низких температурах с КПД, в среднем в два раза меньшем.

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

**Насыщение нефти газом и формирование газлифта.** Добавочная нефть была получена с помощью реакции разложения аммиачной селитры в результате закачки в две скважины около 20 т селитры. При разложении селитры и окислении части нефти в пласте выделилось 18.5 ГДж тепла и 20 т газа: 6.5 т азота, 8.3 т водяного пара, 4 т кислорода. Кислород в нагретом пласте окислил углеводороды нефти; при этом выделилось тепло и 5.2 т H<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub>. Выделение газа привело к формированию газлифта, который в управляемом режиме можно использовать как инструмент доставки горячего флюида из нефтяного пласта на поверхность.

Ценным результатом, видимо, нужно считать обнаружение достаточно быстрой реакции разложения селитры в пласте, предварительно нагретом до 250–326°С, которая протекала без взрыва. Характерное время реакции (τ) в нагретом пласте равно нескольким часам. При тех же температурах в стволе скважины d = 168 мм время τ не превышало 1 мин.

Необходимо учесть, что в пласте размер пор, в среднем, составляет доли мм, а средний поперечный размер трещин – 1– (4–5) мм. При пористости 20% (с учетом трещин) в 1 м<sup>3</sup> пласта массой 2.5 т может находиться не более 200 л раствора селитры, содержащего около 134 кг NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, т.е. селитра в пласте “перемешана” с породой и водой.

Отношение масс селитры и породы с водой в данном случае равно 1/19. Вероятность взрыва такой “смеси”, содержащей 95% инертного материала, близка к нулю. Это значит, что для масштабного безопасного разогрева пласта с помощью реакции разложения селитры достаточно провести в стволе скважины реакцию 10–15 м<sup>3</sup> раствора селитры с инициатором для начального разогрева до 200–250°С около 100 т породы пласта (коллектора). После этого в нагретый пласт можно закачать любое количество селитры. При этом наиболее безопасными являются работы с низко пористым коллектором.

**Применение на нефтяных промыслах БС на основе МЭАН.** Широко применяемая для разогрева пластов аммиачная селитра не является самым оптимальным реагентом вследствие ее взрывоопасности. В случае невозможности или недостаточной надежности контроля реакции в скважине и в пласте следует использовать органические селитры, разложение которых протекает без образования молекул кислорода и с выделением большого количества газа. Одна из таких селитр – МЭАН после полигонных испытаний была допущена к применению на промыслах. МЭАН успешно использовали для стимулирования добычи нефти на скв. № 21 Разумовского месторождения (Саратовская обл.) и на скв. № 943 Шумовского месторождения (Пермский край) [2]. Недостаток МЭАН – отсутствие в литературе надежных данных о теплоте реакции его образования.

Удельное тепло- и газовыделение органических селитр отличается от такового в случае аммиачной селитры. Предварительная оценка пока-

**Таблица 2.** Результаты расчета константы равновесия  $K_p$ 

$T, K$	$K_p, \text{атм.}$
400	$3.85 \times 10^{-10}$
600	$1.29 \times 10^{-4}$
800	0.082
900	0.739

зывает, что для МЭАН при высоких температурах, газовой выделения больше, но тепловыделения меньше, а при низких температурах – наоборот. С целью получения более точных данных выполнен следующий расчет теплоты образования МЭАН и продуктов его распада.

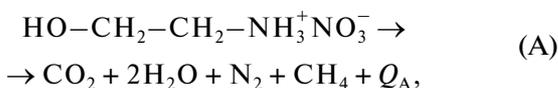
**Теплота образования МЭАН.** Теплота образования МЭАН ( $\Delta H_1$ ) измерена Коттреллом и Джиллом [8, 9]. Согласно [8] ( $\Delta H_1$ ) =  $-(137.5 \pm \pm 8)$  ккал/моль (1). Авторы [8] указали, что величина  $\pm 8$  ккал/моль получена без учета возможных систематических погрешностей и влияния высокой гигроскопичности исследованных нитратов.

В связи с большой погрешностью измерений [8] был выполнен независимый термодимический расчет  $\Delta H_1$  [10].

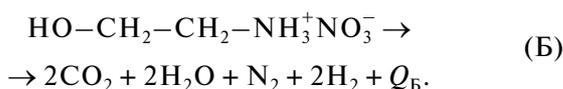
Согласно [10]  $\Delta H_1 = -79 - 366 - 218 + + 37.6$  кДж/моль +  $\Delta_2 = -625$  кДж/моль +  $\Delta_2$ ,  $(-149.3 \pm 10)$  ккал/моль (2),  $\Delta_2 = \pm 40$  кДж/моль.

В пределах погрешностей экспериментальные (1) и расчетные (2) данные согласуются. Они перекрываются в интервале  $(-139) - (-145 + \Delta_2)$ ,  $\Delta_2$  – возможная дополнительная погрешность данных [8]. Полагая, что значение  $\Delta H_1$  находится в интервале перекрытия погрешностей, получаем  $\Delta H_1 = -142 \pm 4$  ккал/моль  $(-594 \pm 17)$  кДж/моль.

**Продукты разложения молекулы МЭАН.** Был проанализирован режим разложения органической селитры в зависимости от температуры с точки зрения ситуации в ПЗП. Распад МЭАН при относительно низких температурах ( $\approx 100-500^\circ\text{C}$ ) происходит по схеме:



а при более высоких температурах включается вторая схема, по сути приводящая к получению в зоне разложения синтез-газа, или “водяного газа” [11, 12]:



При этом, естественно, меняется и тепло-газовыделение. Количество тепла  $Q_A$  и  $Q_B$  неизвестно, но расчет этих величин весьма прост. Величина  $Q_A$  равна разности теплоты (энтальпии) образования

одного моля МЭАН ( $\Delta H_1$ ) 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  $\Delta H_{\text{ГА}}$ ). В этих обозначениях имеем:  $\Delta Q_A = \Delta H_1 - - \Delta H_{\text{ГА}}$  (3); аналогично для реакции (Б):  $\Delta Q_B = = \Delta H_1 - \Delta H_{\text{ГБ}}$  (4), где  $\Delta H_{\text{ГБ}}$  – теплота образования семи молей компонентов газовой смеси, образующейся по схеме (Б). Значения  $\Delta H_{\text{ГА}}$  и  $\Delta H_{\text{ГБ}}$  легко вычисляются по справочным данным о стандартной теплоте образования всех компонентов рассматриваемых газовых смесей.

Выполненные нами расчеты с использованием справочных данных [13–16] дали следующие результаты:  $\Delta H_{\text{ГА}} = -961$  кДж/моль ( $-229.6$  ккал/моль),  $\Delta H_{\text{ГБ}} = -711$  кДж/моль ( $-169.9$  ккал/моль) (5). Отметим, что формулы (5) относятся к одному молю МЭАН. Согласно (3)–(5):  $\Delta H_{\text{ГБ}} - \Delta H_{\text{ГА}} = \Delta Q_A - - \Delta Q_B = 250$  кДж/моль =  $59.7$  ккал/моль (6). Эта разность является теплотой ( $\Delta Q$ ) реакции:



Значение  $\Delta Q$ , приведенное в справочнике [17], равно  $59.3$  ккал/моль, что согласуется с (6). Подставляя  $\Delta H_1$  (из табл. 2) и (5) в (3), получаем при пересчете на 1 кг МЭАН  $\Delta Q_A = (2960 \pm 320)$  кДж/кг =  $(707 \pm \pm 80)$  ккал/кг.

Состав синтез-газа зависит не только от температуры и давления, но от исходного вещества. Расчет состава в случае разложения МЭАН ранее не проводился. Поэтому представляется уместным привести его здесь.

В состоянии равновесия парциальные давления компонент ( $p_i$ ), участвующих в реакции (7), удовлетворяют уравнению:

$$p_{\text{CO}}p_{\text{H}_2}/\sqrt{p_{\text{CH}_4}p_{\text{CO}_2}} = K_p, \quad (8)$$

где  $K_p$  – константа равновесия реакции (7) с уменьшенными вдвое стехиометрическими коэффициентами. Значения данных о константе равновесия реакции (7) для нескольких температур приведены в [17, стр. 72]. В справочнике [18] есть данные о константах равновесия других реакций, достаточные для вычисления  $K_p$ . Имеются в виду следующие константы равновесия

$$K_{p,1} = p_{\text{C}}p_{\text{O}}/p_{\text{CO}} [18, \text{стр. 336}]; \quad (9)$$

$$K_{p,2} = p_{\text{H}}^2/p_{\text{H}_2} [18, \text{стр. 56}]; \quad (10)$$

$$K_{p,3} = p_{\text{C}}p_{\text{O}}^2/p_{\text{CO}_2} [18, \text{стр. 336}]; \quad (11)$$

$$K_{p,4} = p_{\text{C}}p_{\text{H}}^4/p_{\text{CH}_4}, [18, \text{стр. 346}], \quad (12)$$

где  $p_{\text{C}}$  – парциальное давление атомов углерода (газ),  $p_{\text{O}}$  – парциальное давление атомов кислорода и т. д. Давления выражены в атм. Из (8) и (9)–(12) следует

$$K_p = \sqrt{K_{p,3}K_{p,4}}/(K_{p,1}K_{p,2}). \quad (13)$$

Результаты расчета  $K_p$  для ряда температур приведены в табл. 2. В расчете использованы данные [18] о константах равновесия (9)–(12).

**Таблица 3.** Зависимость отношения  $p_{CO}/p_M$  от температуры при  $p_M = 1$  атм

$T, K$	400	600	800	900
$p_{CO}/p_M$	$1.7 \times 10^{-5}$	$9.8 \times 10^{-3}$	0.228	0.582

Число неизвестных в (8) можно сократить, учитывая стехиометрические числа реакции распада МЭАН и уравнение материального баланса

$$2p_{CO} + 2p_{CO_2} + 2p_{CH_4} = 3p_M, \quad (14)$$

где  $p_M = n_M k T$ ,  $n_M$  – заданное число распавшихся молекул МЭАН в единице объема,  $k$  – постоянная Больцмана. В итоге получаем вместо (8) квадратное уравнение с одним неизвестным –  $p_{CO}$

$$4p_{CO}^2 / (3p_M - 2p_{CO}) = K_p. \quad (15)$$

Газовые составы (А) и (Б) соответствуют предельным случаям  $p_{CO}/p_M = 0$ , ( $T \rightarrow 0$ ), и  $p_{CO}/p_M = 1$ , ( $T \rightarrow \infty$ ). Отметим, что равновесный состав зависит не только от температуры, но (хотя в гораздо меньшей степени) и от количества распавшегося МЭАН в единице объема (от  $n_M$ ).

Для иллюстрации зависимости состава газа от температуры в табл. 3 приведены результаты расчета отношения  $p_{CO}/p_M$  по формуле (15) 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 табл. 3 следует, что при  $T < 800K$  и  $p_M \geq 1$  атм. равновесие сильно сдвинуто в сторону пути А. Аналогичные расчеты с использованием данных о  $K_p$  из справочника [17, стр. 72] приводят к такому же заключению.

Сдвиг равновесия в сторону пути А при  $T < 800K$  настолько велик, что и в условиях скважины, где продукты разложения селитры образуют плотный флюид, он останется преобладающим. Изменение тепловыделения в условиях скважины, где температура составляет, например, 500–700K, 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.

Полученные результаты расчетов согласуются с данными обработки скважин Шумовского и Разумовского месторождений продуктами реакции разложения органической селитры. Дебит скв. № 21 Разумовского месторождения (Саратовская область) после обработки увеличился на 430%, а дебит скв. № 943 Шумовского месторождения – на 210%.

**Оценка возможностей высокотемпературного режима реакции БС при разработке обводненных**

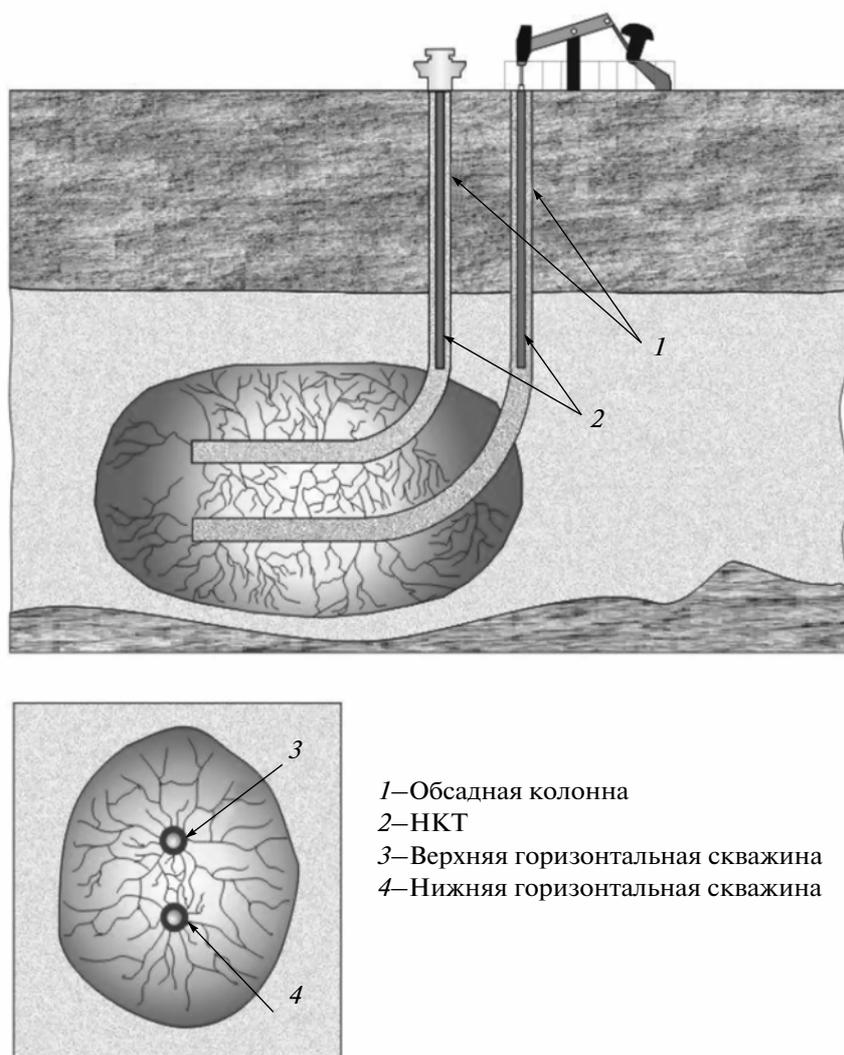
**нефтяных пластов.** Появление на промысле мобильной лаборатории, обеспечивающей безопасность работ, и контроль режима реакции в скважине и, отчасти, в пласте, позволяет рассчитывать на прогресс по следующим направлениям: 1) исследование и управление процессами внутрислоевого окисления и крекинга нефти. Для этого кроме аммиачной селитры необходимо освоить работу на промыслах также с органическими селитрами, которые при разложении не выделяют кислород; 2) разработка технологии извлечения нефти из обводненных пластов, добыча нефти из которых близка к границе рентабельности. Для этого необходимо разработать и освоить на промыслах переход в сверхкритическое состояние (далее – “СК-состояние”) смеси воды и нефти [6]; 3) разработка технологии стимулирования добычи путем повышения пластового давления за счет экзотермических реакций, которые выделяют газ и насыщают им пластовый флюид.

Технология БС по сравнению с канадской паровой технологией SAGD имеет ряд преимуществ. Контролируя скорость химической реакции тепло- и газо-выделяющего компонента, можно практически без обводнения поднять температуру и давление до  $T > T_k = 374^\circ C$  и  $P > P_k = 220$  атм., где  $T_k$  и  $P_k$  – параметры критической точки воды. При переходе воды в СК-состояние количество водородных связей в ней уменьшается в несколько раз [7].

При этом значительная часть фракций нефти также переходит в СК-состояние. Вязкость смеси воды и нефти при переходе в СК-состояние становится в десятки раз меньше, чем при типичной пластовой температуре 40–50°C [4]. В СК-состоянии вода растворяет нефть, а нефть – воду. Смесь воды и нефти становится чрезвычайно текучей и не расслаивающейся.

В случае применения современных теплоизолированных труб, нагретый флюид можно доставить на поверхность, сохраняя в нем сверхкритические условия. В результате реализации такой схемы на месторождениях России следует ожидать, что при переходе в СК-состояние доля нефти в добываемом флюиде должна возрасти в среднем от 16% до 50%. Т. о., обозначилась возможность перехода от понижения рентабельности добычи, вследствие нарастающего обводнения, к повышению рентабельности, вследствие масштабной откачки воды из пласта (вместе с нефтью).

**Напорный дренаж как альтернатива гравитационному дренажу и термохимический газлифт как**



**Рис. 2.** Схема добычи нефти паротепловым способом: 1 — обсадная колонна, 2 — насосно-компрессорная труба, 3 — верхняя горизонтальная скважина, 4 — нижняя горизонтальная скважина.

**альтернатива промысловому насосу [19–22].** Рассмотрим условия и возможности стимулирования добычи нефти с помощью реакций растворов БС селитр, закачиваемых в приемную скважину канадского тандема (рис. 2). С целью раздельной подачи по отдельным каналам растворов БС вертикальная часть приемной скважины должна быть оборудована полутора- или двурядным лифтом из насосно-компрессорных труб. Обязательной является установка датчиков для непрерывного контроля давления и температуры в зоне реакции в приемной скважине и зоне выхода потока горячего флюида из пласта в добывающую скважину. Реакция в пласте около приемной скважины протекает с повышением давления. При этом выделяется газ, который растворяется в пластовом флюиде, что приводит к уменьшению его плотности и вязкости.

Движение пластового флюида по порам и трещинам под напором газа от приемной к добывающей скважине мы называем напорным дренажем. В отличие от гравитационного дренажа паротепловой технологии напорный дренаж регулируется по интенсивности и направлению. Его легко направить, например, снизу вверх, проводя реакцию БС в нижнем горизонтальном стволе тандема (рис. 2).

Учитывая эти результаты, можно использовать любой тандем скважин SAGD в режиме постоянной закачки в приемную скважину не пара, а реагентов БС, и постоянной откачки из добывающей скважины с помощью ТГ горячей насыщенной газом нефти. Такой режим работы канадского тандема после доработки может стать более экономичным даже на месторождениях, на которых создана инфраструктура в виде мощных парогенераторов.

нераторных заводов. Основанием столь радикального тезиса служат следующие факты: 1) стоимость израсходованных химических реагентов БС на скважинах Усинского месторождения в пересчете на 1 т добавочной нефти составила около 160 рублей (\$ 5.2), что меньше стоимости 2–5 т пара, необходимого для получения 1 т битума, или нефти по технологии SAGD; 2) время закачки реагентов БС и откачки добавочной нефти с помощью ТГ значительно меньше времени закачки пара и откачки эквивалентного количества битума, или нефти насосами, применяемыми в технологии SAGD; 3) в случае разработки обводненных месторождений в сверхкритических условиях ТГ должен стать экономичным и, возможно, единственным надежным инструментом быстрой доставки на поверхность большого количества нефтеносного флюида при  $T > 374^\circ\text{C}$  (647 К). Необходимым и достаточным условием эффективного применения усовершенствованной технологии БС является наличие и функционирование системы непрерывного контроля давления и температуры на входе в пласт продуктов реакции БС в приемной скважине и в зоне выхода из пласта горячего флюида в добывающей скважине (рис. 2).

В отличие от двигателей внутреннего сгорания углеводородов ТГ является двигателем внутрипластового сгорания (точнее, окисления) нефти кислородом, выделившимся в реакции разложения селитры. ТГ, видимо, может формироваться также при насыщении нефти углекислым газом в процессе работы на забое скважины газогенератора, сжигающего ракетное топливо, как это предусмотрено в схеме [21].

**Оценка возможности повышения пластового давления с помощью экзотермических газообразующих реакций как альтернативы нересурсосберегающей технологии заводнения.** Рассчитаем возможные затраты на масштабный прогрев сотен тыс. т пласта с образованием газов и формированием ТГ и оценим возможный дебит нефти.

Рассмотрим, в качестве примера, участок пласта мощностью 10 м и площадью 250000 м<sup>2</sup>, на котором пробурены скважины для закачки водных растворов реагентов (селитры и инициатора ее разложения) и для откачки нагретого пластового флюида, в основном, в режиме ТГ. Коллектор выберем плотностью 2.5 г/см<sup>3</sup>, пористостью 20% и теплоемкостью 1 МДж/т·град, температуру которого для ускорения добычи нужно повысить на 200 К. Каждый м<sup>3</sup> коллектора содержит 200 л нефти, плотность которой положим равной 0.9 т/м<sup>3</sup>, а теплоемкость – 2.1 МДж/т град. Общее количество нефти в участке пласта составит 4.5 10<sup>5</sup> т.

Разогрев 1 м<sup>3</sup> коллектора, вместе с содержащейся в нем нефтью, потребует примерно  $q = 500$  МДж/м<sup>3</sup>. Разогрев выбранного участка пласта потребует  $Q = 1.25 \times 10^6$  ГДж. При разложении в нагретом пласте 1 т аммиачной селитры образуется примерно

1.6 ГДж тепла и 200 кг кислорода. Кислород окисляется от 60 до 80 кг нефти. При этом выделяется дополнительно до 3.2 ГДж тепла. Для образования  $Q = 1.25 \times 10^6$  ГДж тепла в таком пласте необходимо 2.5 × 10<sup>5</sup> т селитры. Напомним, что при разложении селитры масса газа (азот, кислород, пары воды) равна массе селитры.

На каждую тонну нагретой нефти в пласте должно выделиться 0.5 т газа. Столь высокий газовый фактор позволяет рассчитывать на быстрое увеличение темпа добычи нагретой нефти уже на начальной стадии закачки селитры в пласт и доставку на поверхность с помощью газлифта не менее 4.5 × 10<sup>5</sup> т нефти. Извлечение количества нефти, сравнимого или превосходящего объем нефти в нагретом участке, возможно благодаря тому, что через нагретый пласт будет поступать дополнительная нефть, двигающаяся с периферии к добывающим скважинам. По методике работы [4] оценили, что нагрев порции 4.5 × 10<sup>5</sup> т холодной нефти, пришедшей с периферии, понизит температуру коллектора, нагретого на 200 градусов, не более чем на 50 градусов, т.е. нагретый коллектор может повысить извлекаемость нефти в несколько раз по сравнению с количеством нефти, первоначально содержащимся в нем. Если закачку указанного количества реагентов произвести через нагнетательные скважины в течение 1.5 лет с применением ТГ, то из добывающих скважин можно извлекать, в среднем, не менее 820 т в сутки.

Наиболее рентабельный способ разогрева пласта и добычи нефти с помощью ТГ – предварительный нагрев части пласта при помощи реакции разложения аммиачной селитры с последующей закачкой в нагретый пласт воздуха [22]. Термогазовый способ [22] в течение 40 лет не получил должного развития именно из-за отсутствия контроля процесса, легко переходящего в выжигание до 90% нефти. Поэтому разогрев пласта нужно проводить при контролируемом окислении нефти в пласте, не допуская образование фронта внутрипластового горения.

Необходимы компрессоры, закачивающие воздух, создающие давление не менее 250 атм. и суммарной производительностью не менее 36000 м<sup>3</sup>/ч. Скорость подачи кислорода в пласт 7200 м<sup>3</sup>/ч, что достаточно для окисления 2.4 т углеводородов в пласте в час. При этом для нагрева описанного выше участка пласта потребуется 1.5 года. Будет окислено 3 × 10<sup>4</sup> т углеводородов, т.е. около 6.7% нефти, содержащейся в нагреваемой части пласта. Общее количество СО<sub>2</sub> при окислении углеводородов составит около 5 × 10<sup>4</sup> т. При соотношении масс газа СО<sub>2</sub> и флюида 1/10 образуются условия для формирования газлифта нефти. Для эффективной работы газлифта, возможно, потребуются чередовать закачку воздуха в нагретый пласт с закачкой селитры, реакция которой при-

водит к более высокому соотношению газа и флюида (1/2).

Как отмечено выше, условием успешного применения термохимических технологий является наличие и функционирование системы непрерывного эффективного контроля температуры и давления в скважине и пласте. В отличие от паротепловой технологии закачку БС можно выполнять “с колес”, применив недорогую промысловую технику. Длительность закачки растворов БС в обе скважины №№ 1242 и 3003, дополнительную добычу 2500 т нефти, вместе со временем подготовки и проверки аппаратуры составила ок. 10 ч, тогда как закачка нескольких тыс. т пара в пласт для добычи тех же 2500 т нефти обычно требует не менее месяца.

Испытания усовершенствованной технологии БС в сочетании с последующими расчетами и оценками показали, что эта технология становится выгодной альтернативой паротепловой технологии и технологии закачки воды с целью повышения пластового давления.

Успех в решении ключевой проблемы — контроля и управления термохимическим процессом в скважинах — позволяет наметить перспективные направления исследований, напр.: исследование и управление процессами внутривластового окисления и крекинга нефти, для чего вместо аммиачной селитры необходимо освоить работу на промыслах с органическими селитрами, которые при разложении не выделяют кислород; изучение возможности разработки обводненных пластов, добыча нефти из которых близка к границе рентабельности, с применением на промыслах схемы со сверхкритическим состоянием (“СК-состояния”) смеси воды и нефти [7]; разработка технологии ППД путем нагрева и насыщения газом нефти с целью извлечения ТИЗ вместе с водой. При этом скорость обводнения должна понизиться на порядок, а скорость извлечения нефти с помощью газлифта увеличиться в разы. Можно планировать также повышение коэффициента извлечения нефти (КИН) и снижение эксплуатационных расходов в пересчете на тонну добавочной нефти.

В случае успеха результаты намеченного развития технологии БС должны способствовать улучшению промысловой энергетики в целом, поскольку проблема возрастающего обводнения месторождений требует решения в мировой практике добычи нефти.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Григулецкий В.Г.* // Журнал Технологии ТЭК. 2007. С. 10.
2. *Butler R.M.* // Thermal Recovery of Oil and Bitumen. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ. 1991. P. 528.
3. *Александров Е.Н., Варфоломеев С.Д., Лиджи-Горяев В.Ю., Петров А.Л.* // Журнал “Точка опоры”, № 158, ноябрь 2012. С.14.
4. *Александров Е.Н., Кузнецов Н.М.* // НТЖ “Карагажник”. 2007. № 4. С.113.
5. Программа и методика на проведение работ по испытанию технологии бинарных смесей (БС) на пермокарбоневой залежи Усинского месторождения. Утверждена 15.11.2010 г. решением № 25—ИД-19542-2010 Печорского управления Ростехнадзора.
6. *Мержанов А.Г., Лунин В.В., Леменовский Д.А., Александров Е.Н., Петров А.Л., Лиджи-Горяев В.Ю.* // Наука и технологии в промышленности. 2010. № 2. С. 1.
7. *Ведь О.В., Петренко В.Е., Антипова М.Л., Альпер Г.А.* // Сверхкритические флюиды. Теория и практика. 2007. Т. 2. № 2. С. 55.
8. *Cottrell T.L., Gill J.E.* // J. Chem. Soc. 1951. P. 1798.
9. *Каранетьяны М.Х., Каранетьяны М.Л.* // Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М: Химия, 1968.
10. *Александров Е.Н., Кузнецов Н.М., Лунин В.В., Леменовский Д.А., Мержанов А.Г., Петров А.Л., Лиджи-Горяев В.Ю.* // Сверхкритические флюиды. Теория и практика. 2012. Т. 7. № 3. С. 55.
11. *Шелдон Р.А.* // Химические продукты на основе синтез-газа. Пер. с англ. М.: Химия, 1987.
12. *Караханов Э.А.* // Соросовский образоват. журн. 1997. № 6. С. 69.
13. *Dean J.A.* // Lange’s Handbook of Chemistry, N.-Y., Mc Graw-Hill, INC, USA. 1999. 15 Edition. P. 569.
14. *Веденев В.И., Гурвич Л.В., Кондратьев В.Н.* // Справочник. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Изд. АН СССР, М. 1962.
15. Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. Мищенко К.П., Равделя А.А., Л.: Химия, 1967.
16. *Магарил Р.З.* // Механизм и кинетика гомогенных химических превращений углеводородов. М.: Химия, 1970.
17. Справочник азотчика, Т.1. М:Химия, 1967.
18. *Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А.* // Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т. 1, кн. 2. Таблицы термодинамических свойств. Изд. 3-е. М.: Наука, 1978. 327 с.
19. *Aleksandrov E., Lemenovsky D., Koller Z.* Gas evolving oil viscosity diminishing compositions for stimulating the productive layer of an oil reservoir. Европ. пат. WO 2010/025150 A1.
20. *Aleksandrov E., Lemenovsky D., Koller Z.* Method and apparatus for oil recovery. Европ. пат. WO 2012/043239 A1.
21. *Папуша А.И.* Способ термохимического обезвреживания высокотоксичных веществ. Патент РФ № 2240850 от 30.01.2004 г.
22. *Боксерман А.А.* Результаты и перспективы применения тепловых методов воздействия на пласт. В сб. “Тепловые методы воздействия на пласт”. ВНИИОЭНГ. М. 1971. С.10.