

СВЕРХКРИТИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ФЛЮИДА УГЛЕВОДОРОДЫ + ВОДА В ПОРИСТОЙ СРЕДЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ ВЫХОДА ФЛЮИДА ИЗ ПОР

¹Е.Н. Александров*, ²Н.М. Кузнецов, ³Г.П. Брусова, ³А.В. Шляхтин,
¹А.Л. Петров, ¹В.Ю. Лиджи-Горяев

¹*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук,
Москва, Россия*

²*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук,
Москва, Россия*

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

*chembio@sky.chph.ras.ru

Поступила в редакцию 3.06.2011 г.

Проанализированы условия перехода в состояние сверхкритического (СК) флюида системы «углеводороды + вода». Предложен способ термохимического разогрева нефтяного пласта в окрестности добывающей скважины с переводом пластового флюида «нефть + вода» в СК состояние, в котором он однороден, не расслаивается и чрезвычайно текуч. Исследованы новые химические составы — бинарные смеси (БС) нитратов органических аминов (органическая селитра) и инициаторов их разложения, способные обеспечить переход флюида в сверхкритическое состояние за счет высоких давлений и температур, создаваемых горным давлением и теплом экзотермической реакции БС. Оценена эффективность схемы добычи пластового флюида на обводненных месторождениях.

К л ю ч е в ы е с л о в а: сверхкритическое состояние, пластовый флюид, обводненный пласт, органическая селитра, оптимизация добычи.

ВВЕДЕНИЕ

Достижения фундаментальной науки в области сверхкритического (СК) состояния вещества становятся все более востребованными в разных областях прикладной науки. В настоящей работе рассмотрена возможность использования СК состояния пластового флюида для стимулирования добычи ископаемых углеводородов из обводненных пластов.

Ежегодное потребление углеводородов в 4 — 5 раз превышает их запасы в земле, обнаруживаемые геологической разведкой в течение года [1 — 3]. Кризис, связанный с наметившимся сокращением в 4 — 5 раз добычи углеводородов, можно предотвратить или отсрочить путем повышения эффективности старых, как правило, сильно обводненных месторождений.

Для воздействия на обводненный пласт необходимо в максимально широкой зоне около скважины повысить давление и температуру до параметров, при которых вязкость нефтяного флюида понизится в десятки раз и при этом столь же сильно повысится скорость его движения в пористой среде и, соответственно, скорость выхода из пор пласта в скважину.

Целью настоящей работы является обобщение наших предыдущих экспериментальных результатов по созданию и использованию тепловыделяющих бинарных химических систем на нефтяных промыслах для перехода пластового флюида в сверхкритическое состояние и модельные расчеты, описывающие ожидаемые результаты масштабного нагрева обводненного нефтяного пласта.

Предлагаемый нами подход основан на использовании эффективных тепловыделяющих химических систем и не имеет серьезных ограничений на температуру и давление, которые могут быть достигнуты при нагреве нефтяного пласта. Как показано ниже, при этом могут быть одновременно превышены критические параметры как основных фракций нефти, так и воды, присутствующей в пласте. Превращение пластового флюида в однородную подвижную среду вследствие эффективного смешения воды и основных фракций нефти в сверхкритическом состоянии должно кардинально улучшить условия его движения в пласте и быстрого выхода в скважину.

1. Тепловые способы понижения вязкости флюида «углеводороды + вода»

Ограничения, налагаемые Российским техническим надзором на закачку воздуха в нефтяные пласты, связанные с возможностью взрыва смеси воздуха и углеводородов в скважинах, означают запрет на применение в России методов внутрипластового горения и термогазового окисления нефти кислородом воздуха [3, 4, 6]. Сейчас в Канаде и России для понижения вязкости битумов и тяжелой нефти при их добыче применяют водяной пар [4—6].

Технологическая схема такой добычи, основанная на гравитационном дренаже (SAGD) [5], представлена на рис. 1. Метод SAGD характеризуется одновременно осуществляемыми процессами подачи пара в пласт и откачки горячего битума и применяется на месторождениях битуминозных песков, отличающихся чрезвычайно высокой пористостью. Лучше всего процесс идет в пористых породах. Метод может применяться также в твердых малопористых породах при наличии в них большого количества трещин.

Недостатками прогрева нефтяного пласта паром являются сильное обводнение недр и большие теплотери на коммуникациях. Для добычи тонны битума в пласт закачивают от 2,5 до 5 тонн водяного пара [6—8].

Бинарные смеси (БС) — это растворы химических реагентов, закачиваемые в скважину по двум отдельным каналам и реагирующие при контакте на забое скважины с выделением тепла. Бинарные смеси обводняют нефть на порядок меньше, чем закачиваемый в пласт пар [1, 7—11]. В отличие от закачки пара, при закачке БС нет потерь тепла на подводящих коммуникациях, т.к. они встречаются и реагируют, выделяя тепло, только в зоне продуктивного пласта. Тепло уходит в пласт вместе с газами, выделившимися в реакции. Реакция БС позволяет превысить критические параметры воды ($T_k = 647$ К, $P_k = 22$ МПа) [13], а также критические параметры основных фракций нефти (таблица 1).

При переходе в сверхкритическое состояние количество водородных связей между молекулами воды уменьшается в несколько раз [14]. Вязкость пластового флюида уменьшается при этом в десятки раз и резко снижается диэлектрическая проницаемость воды. Поэтому в сверхкритическом состоянии вода достаточно однородно перемешивается с нефтью. Для оптимизации данного процесса необходим контроль температуры в нагнетательной и приемной скважинах (см. рисунок 1). При этом оптимальной рабочей температурой в зоне реакции мы считаем 670—750 К.

**Сверхкритическое состояние флюида
углеводороды + вода в пористой среде и оптимизация выхода флюида из пор**

При масштабном применении необходимо будет проанализировать доступную информацию о совокупности сложных физико-химических процессов, происходящих при нагреве пласта продуктами реакций БС, поскольку эти продукты могут взаимодействовать как с углеводородами, так и с вмещающими их породами.

Таблица 1

Значения T_k и P_k для некоторых насыщенных углеводородов [13]

Название	Метан	Пропан	Пентан	Октан	Декан	Додекан	Тетрадекан
Формула	CH_4	C_3H_8	C_5H_{12}	C_8H_{18}	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	$\text{C}_{14}\text{H}_{30}$
T_k , К	190,53	369,85	469,6	568,7	619	658	695
P_k , МПа	4,60	4,248	3,33	2,49	2,08	1,82	1,6

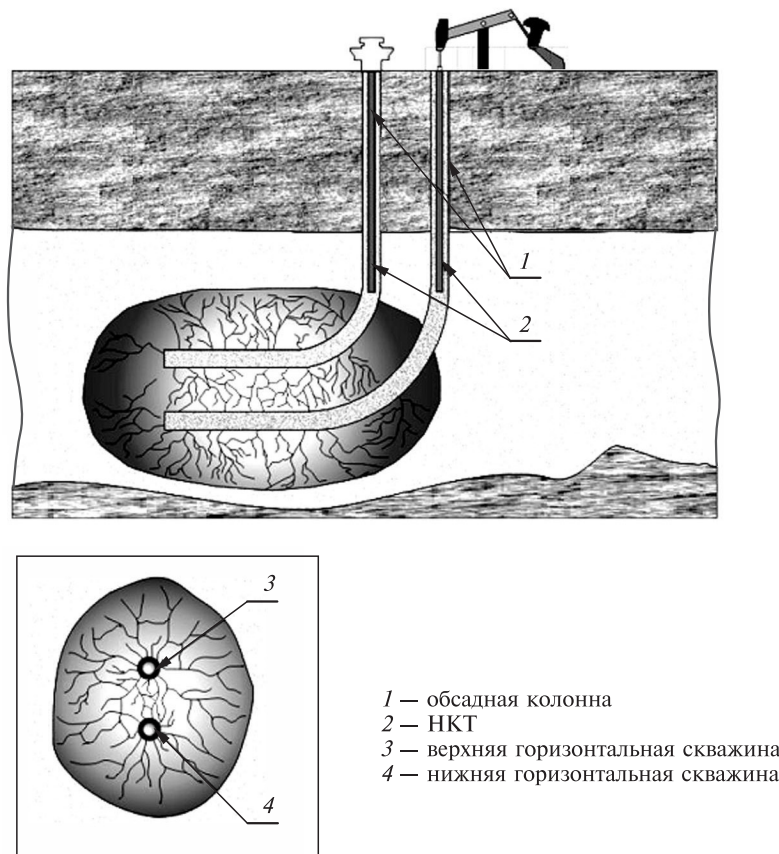


Рис. 1. Парогравитационный дренаж (steam assisted gravity drainage — SAGD, Канада). Левая скважина — нагнетательная, по которой подают водяной пар. Правая скважина — приемная, из которой откачивают жидкий горячий битум. Обсадная колонна — труба, контактирующая с породой; НКТ — насосно-компрессорная труба. В нижней части рисунка показана тепловая камера в разрезе

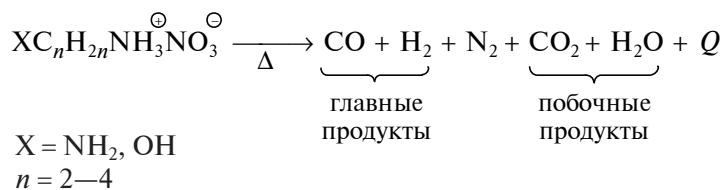
2. Бинарные смеси и схема их применения для нагрева продуктивного пласта и перехода пластового флюида в сверхкритическое состояние в обводненных нефтяных пластах

Бинарные смеси ($\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NaNO}_2$) в последние годы нами неоднократно применялись для очистки от загрязнений узкой зоны (скин-слоя) около скважины [1, 2, 7—10, 11, 12]. Малоэнергетическая смесь с содержанием 1 кг NH_4NO_3 выделяет в среднем около 2 МДж тепла. По схеме [10] растворы неорганического нитрата (аммиачной селитры) и инициатора реакции (нитрита натрия), разделенные слоем буферного (инертного) раствора, закачивали в скважину по одному каналу — по насосно-компрессорной трубе (НКТ). Газы, выделившиеся после выхода растворов из НКТ и их реакции в обсадной трубе, входили в пласт.

В России, в республиках Татарстан, Удмуртия и Саратовской, Пермской, Оренбургской областях с применением БС способами, описанными в [10, 11], была обработана призабойная зона пласта в нескольких десятках скважин. Эти способы обычно использовали в малодебитных скважинах, дававших 1—2 тонны нефти в сутки. Относительно небольшие количества (от 0,5 до 1,5 тонн) селитры использовали, как правило, лишь для реакции БС с целью прочистки «скин-слоя» породы, прилегающего к скважине. Тепловой вклад БС в добычу нефти в этом случае был мал, т.к. во время подготовки скважины к откачке нефти большая часть нагретой породы успевала остыть. После обработки нескольких десятков скважин увеличение дебита в среднем на 80—90% сохранялось от полугода до трех лет.

В последние годы были разработаны новые высокоэнергетические составы БС и условия их безопасного применения на промыслах, пригодные для эффективного теплового стимулирования процесса извлечения нефти из пласта [1, 2, 10].

В результате реакции 1 кг БС нового состава выделяется до 20 МДж тепла, достаточного для нагрева на 100 К породы массой до 200 кг. Они построены в своем большинстве на основе органических алканоламинов или полиаминов с небольшим по длине углеродным скелетом. Выделение тепла и газов происходит в реакции



Органическая селитра по сравнению с аммиачной селитрой обладает следующими преимуществами:

- тепловой эффект реакции разложения органической селитры выше теплового эффекта реакции разложения аммиачной селитры;
- составы на основе органической селитры безопасны, т.к. фронт разложения органической селитры в скважине, как правило, движется с постоянной скоростью, не ускоряясь и не переходя в детонацию [1, 8]. (Аммиачная селитра разлагается с переходом в детонацию при содержании воды меньше 20%.)

Горячие газы, выделившиеся в процессе реакции одной тонны БС, в скважине способны произвести разрыв пласта и создать в новых трещинах «внутрипластовый реактор» с начальным объемом не менее 1 м³ (режим работы такого реактора отработан на стендах и на полигоне). При последующей закачке в пласт несколь-

ких десятков тонн БС объем реактора, равный объему новых трещин, можно увеличить в десятки раз. Для этого нужно инициировать реакцию БС только в пласте. Применение на промыслах объемного внутрислоевого реактора позволит:

а) увеличить массу БС, закачиваемых в скважину и в пласт, в десятки и сотни раз и переместить зону реакции из скважины в пласт;

б) снизить тепловую нагрузку на скважинную арматуру и цементный камень, фиксирующий обсадную колонну;

в) произвести мощный горячий разрыв пласта, который в перспективе должен стать более эффективным, чем известный метод гидроразрыва пласта (ГРП) холодной жидкостью, разработанный в США и Канаде [4, 5]. Горячий разрыв пласта продуктами реакции БС и создание магистральных трещин сопровождаются нагревом пласта и нефти в окрестности трещин, что улучшает условия добычи. Относительно маломощные промысловые насосы, закачивающие растворы БС, могут обеспечить протекание быстрой реакции, выделяющей тепло, с мощностью, превышающей мощность насосов современного технического комплекса ГРП (10 000 л. с.). Бинарные смеси с теплотворной способностью $8 \div 20$ МДж/кг, закачиваемые со скоростью 8 кг/с, могут обеспечить работу внутрислоевого реактора, максимальная мощность которого равна

$$2 \cdot (4 \text{ кг/с}) \cdot (8 \div 20) \text{ МДж/кг} \approx (60 \div 160) \text{ МДж/с} \approx (67000 \div 200000) \text{ л. с.}$$

Такую необычно высокую мощность можно получить только при использовании эффективных смесителей реагентов. При этом необходим надежный контроль режима реакции БС, в которой выделяется горячий газ, совершающий работу при входе в пласт;

г) произвести масштабное термохимическое воздействие на пласт и содержащийся в нем флюид, в котором при температурах 647 К и выше следует ожидать «вмешательства» реакций, протекающих на гетерогенном катализаторе, каковым является порода пласта; гетерогенный катализ окисления и крекинга нефти в пласте — интереснейшее, практически не изученное явление.

Наши расчеты и прямые эксперименты на стендах, полигоне и скважинах показывают, что бинарные смеси обводняют пласт в 10—20 раз меньше, чем пар. Поэтому технология БС является реальной альтернативой существующей нересурсосберегающей паровой технологии.

3. Оптимизация процесса выхода флюида в сверхкритическом состоянии из пористой среды

Мощность (толщина) известных продуктивных пластов находится в пределах от 1—2 метров до нескольких сотен метров. При этом, как правило, малопродуктивные пропластки чередуются с высокопродуктивными. Поэтому желательно воздействовать на пласт выборочно, только в зоне высокопродуктивных пропластков. На практике это достигается, например, с помощью выборочного перфорирования обсадной трубы, разделяющей пласт и пространство внутри скважины. Трубу перфорируют в зоне всего пласта, как правило, если высокопродуктивные пропластки не выделены.

Режимы извлечения флюида в этих двух случаях, как показала практика, могут сильно различаться по результирующему коэффициенту извлечения нефти (КИН). В случае разогрева пласта продуктами реакции БС выбор оптимального режима необходим также, в частности, для уменьшения непродуктивных затрат материалов и средств.

Взяв за основу данные по тепловыделяющей способности новых высокоэнергетических БС, мы выполнили анализ зависимости увеличения дебита скважины, достигаемого за счет снижения вязкости флюида, от толщины продуктивного слоя при заданной длине зоны перфорации. Этот анализ является необходимой составной частью количественной оценки эффективности предлагаемого термохимического способа увеличения КИН. Такой анализ необходим для оценки прямых удельных затрат на добычу каждой новой тонны нефти.

Приведем здесь наш расчет увеличения дебита при нагреве нефтеносного пласта, примыкающего к зоне перфорации, охватывающей по толщине весь пласт или лишь часть толщины пласта. Повышение температуры воды от 300 К до ее критической температуры 647,3 К приводит к уменьшению вязкости воды в 20 раз [14, с. 370]. Примерно в таком же отношении уменьшается и вязкость компонентов нефти [15].

Оценим, как изменится дебит скважины, если вследствие нагревания такое (или большее) увеличение температуры произойдет в заданной ограниченной области нефтеносного пласта вокруг перфорированного участка (отрезка) трубы, отделяющей внутреннюю часть скважины от окружающей породы, и в пределах заданного радиуса r^* . Обозначим исходную и уменьшенную вязкость флюида соответственно через μ и μ_1 . Зададимся несколькими значениями отношения μ/μ_1 , включая и 20. В зависимости от отношения толщины (H) продуктивного пласта к длине (L) перфорированного отрезка трубы рассмотрим фильтрацию флюида в приближениях цилиндрической и сферической симметрии. Цилиндрическое приближение соответствует случаю, когда H и L — величины одного порядка, а сферическое приближение соответствует случаю $H/L \gg 1$.

Цилиндрическая симметрия

Выход нефти в единицу времени (дебит) в изотермической цилиндрически симметричной системе в стационарном режиме определяется формулой (1) [16]:

$$Q = 2\pi L(d/\mu)(P_2 - P_1)/\ln(r_2/r_1), \quad (1)$$

где r_1, r_2 — значения радиусов (расстояний до оси симметрии скважины); P_1, P_2 — давления на этих расстояниях соответственно; d — проницаемость (выражает способность горных пород фильтровать жидкость с единичной динамической вязкостью через единичную площадь поперечного сечения с единичной скоростью при единичном перепаде давления жидкости по направлению струи на единицу длины пути фильтрации); μ — вязкость, не зависящая от текущего радиуса r . Фильтрационный поток через каждую цилиндрическую поверхность с площадью $2\pi rL$ и с любым радиусом r , таким, что $r_1 \leq r \leq r_2$, в установившемся режиме стационарной фильтрации одинаков и равен дебиту Q . Применяя формулу (1) к двум интервалам — от внешнего радиуса r_1 перфорированной трубы до r^* с вязкостью μ_1 и далее от r^* до r_2 с вязкостью μ — и приравнявая потоки по обе стороны от r^* , получаем следующую формулу для дебита:

$$Q^* = 2\pi L(d/\mu)(P_2 - P_1)[\mu_1/\mu \ln(r^*/r_1) + \ln(r_2/r^*)]^{-1}. \quad (2)$$

Введя обозначения $Q^*/Q \equiv \eta$ и $\mu/\mu_1 \equiv m$, из (1) и (2) имеем

$$\eta = \ln(r_2/r_1)/[m^{-1}\ln(r^*/r_1) + \ln(r_2/r^*)]. \quad (3)$$

Зависимость η от отношения вязкостей при $r_1 = 0,11$ м, $r^* = 15$ м, $r_2 = 200$ м иллюстрируется таблицей 2.

Таблица 2

Зависимость увеличения дебита η от изменения относительной вязкости m				
m	2	5	10	20
η	1,49	2,10	2,44	2,65

Сферическая симметрия

Фильтрационному потоку через сферу радиуса r с центром в середине зоны перфораций отвечает выражение

$$J = -4\pi r^2 (d/\mu) dP/dr. \quad (4)$$

Интегрируя (4), получаем для стационарного режима фильтрации

$$P_2 - P_1 = (\mu/d)(J/4\pi)(1/r_{1,1} - 1/r_2), \quad (5)$$

где $r_{1,1}$ — радиус эффективной сферической поверхности, площадь которой равна площади (S) перфорационного участка трубы: $S = 2\pi r_1 L$,

$$r_{1,1} = (r_1 L/2)^{1/2}. \quad (6)$$

При $r_2 \gg r_{1,1}$ из (5) следует

$$P_2 - P_1 = (\mu/d)(J/4\pi)/r_{1,1}, \quad (7)$$

$$Q = J = (4\pi d/\mu)(P_2 - P_1)/r_{1,1}. \quad (8)$$

Давление P_2 при $r_2 \gg r_{1,1}$ практически не зависит от r_2 . С ростом r_2 оно выходит на плато и имеет смысл постоянного внутриворотового давления вдали от скважины.

Переходя теперь к вычислению дебита в случае двух областей с различной вязкостью, поступим так же, как это было сделано выше при выводе формулы (2). Применим формулу (8) к двум шаровым слоям — от радиуса r_1 до r^* с вязкостью μ_1 и далее от r^* до r_2 с вязкостью μ . Приравнявая потоки по обе стороны от r^* , получаем после несложных выкладок следующую формулу для дебита:

$$Q^* = (4\pi d/\mu_1)r^*(P_2 - P_1)/(m + \rho - 1), \quad (9)$$

где введено обозначение $\rho \equiv r^*/r_1$. Из (8) и (9) следует

$$\eta = m\rho/(m + \rho - 1). \quad (10)$$

Зависимость η от отношения вязкостей при $r_1 = 0,11$ м, $r^* = 15$ м и $L = 10$ м иллюстрируется таблицей 3. При указанных значениях r_1 и L согласно (6)

$$r_{1,1} = 0,742 \text{ м}, \quad \rho = 15/0,742 = 20,216.$$

Таблица 3

Зависимость увеличения дебита η от изменения относительной вязкости m				
m	2	5	10	20
η	1,91	4,17	6,92	10,3

Из сравнения данных таблиц 2 и 3 видно, что влияние пониженной вязкости на увеличение дебита скважины в случае сферической симметрии нагретой области нефтеносного пласта намного больше, чем в случае цилиндрической симметрии. Напомним, что сферическая симметрия имеет место (приблизительно) при выполнении сильного неравенства $H/L \gg 1$, которое при заданном значении L реализуется для продуктивных пластов большой мощности (толщины).

В заключение отметим, что тепловой эффект, достигаемый за счет разложения органической селитры, безусловно, не является предельным. В настоящее время нами разрабатываются и испытываются БС, полученные с использованием технологий металлотермии [1, 8, 9]. Как показывают расчеты, эти составы будут выделять в 4—10 раз больше тепла (на единицу массы), чем составы, которые использовались ранее на скважинах для прочистки скин-слоя.

ВЫВОДЫ

1. На обводненных нефтяных месторождениях может быть реализовано термохимическое стимулирование добычи ископаемых углеводородов в режиме сверхкритического состояния флюида углеводороды + вода.
2. Предложена схема оптимизации добычи флюида (нефть, вода, попутный газ) при температурах и давлениях выше критических ($T > T_k$ и $P > P_k$), что обеспечивается внутрислоевым (горным) давлением и реакцией тепловыделяющих бинарных смесей.
3. Выход продукции на единицу площади перфораций трубы, стенка которой отделяет объем скважины от окружающей породы, на добывающей скважине увеличивается, если толщина пласта много больше длины перфорированного участка трубы (обеспечено неравенство $H/L \gg 1$).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мержанов А.Г., Лунин В.В., Леменовский Д.А., Александров Е.Н., Кузнецов Н.М., Петров А.Л., Лиджи-Горяев В.Ю. Наука и технологии в промышленности. 2010. Т. 2. С. 1.
2. Александров Е.Н. Точка опоры. 2010. № 12 (117). С. 4.
3. Боксерман А.А. Георесурсы. 2007. № 3 (22). С. 18.
4. Антониади Д.Г., Гарушев А.Р., Шиханов В.Г. Настольная книга по термическим методам добычи нефти. Краснодар: Сов. Кубань, 2000. 464 с.
5. Guntis Moritis. Oil & Gas Journal. 2006. Sept. P. 25.
6. Хисамов Р.С. Георесурсы. 2007. № 3 (22). С. 8.
7. Александров Е.Н., Кузнецов Н.М. Каротажник. 2007. № 4. С. 113.
8. Александров Е.Н., Козлов С.Н., Лиджи-Горяев В.Ю., Петров А.Л. Наука и технологии в промышленности. 2008. Т. 1—2. С. 71.
9. Александров Е.Н., Леменовский Д.А., Петров А.Л., Лиджи-Горяев В.Ю. Георесурсы. 2009. № 29. С. 1.
10. Патент РФ № 2102589. 1998.
11. Патент РФ № 2224103. 2002.
12. Патент РФ № 2401941. 2010.
13. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972. 708 с.
14. Ведь О.В., Петренко В.Е., Антипова М.Л., Альпер Г.А. СКФ-ТП. 2007. Т. 2. № 2. С. 55.
15. Физические величины: Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. С. 371, 372, 1292.
16. Щелкачев В.Н., Лапук Б.Б. Подземная гидравлика. Москва—Ижевск, 2001. С. 735.

**SUPERCritical STATE OF THE HYDROCARBONS + WATER FLUID
IN A POROUS MEDIUM AND OPTIMIZATION OF THE FLUID
RELEASE FROM PORES**

**¹E. N. Alexandrov, ²N. M. Kuznetsov, ³G. P. Brusova, ³A. V. Shliakhtin,
¹A. L. Petrov, ¹V. Yu. Lidji-Goryaev**

¹Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

²Semionov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

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

An analysis of conditions necessary for the transition of the hydrocarbons + water system into the supercritical (SC) state is carried out and a thermochemical method of heating the productive layer in the vicinity of oil well that ensures such transition is developed. In this state the system maintains its homogeneity, non-delaminating and utterly fluid character. New binary compositions (BC) — nitrates of organic amines and initiators of their decomposition — able to transfer the hydrocarbons + water system into the SC state are suggested and studied. This transition can be reached at the expense of high intra-layer pressure and high exothermicity of the BC decomposition. Economic efficiency of oil production on watered oil fields based on the developed approach is evaluated.

Key words: supercritical state, layer fluid, watered pay zone, organic saltpeter, optimization of oil lift.
