

На правах рукописи



Хисаметдинов Марат Ракипович

**ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ВЫРАВНИВАНИЯ ПРОФИЛЯ
ПРИЕМИСТОСТИ И ОГРАНИЧЕНИЯ ПРИТОКА ВОД
НА ОСНОВЕ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ СВОЙСТВ
ЭКЗОПОЛИСАХАРИДА КСАНТАНА**

Специальности:

25.00.17 – Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений

03.00.23 – Биотехнология

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Бугульма – 2009

Работа выполнена в Татарском научно-исследовательском и проектном институте нефти (ТатНИПИнефть) ОАО Татнефть и Казанском государственном технологическом университете.

Научные руководители: доктор технических наук, академик АН РТ
Ибатуллин Равиль Рустамович

доктор химических наук, профессор
Гамаюрова Валентина Семеновна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Гуревич Петр Аронович

кандидат технических наук
Жиркеев Александр Сергеевич

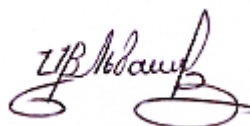
Ведущее предприятие: Открытое акционерное общество «Научно-исследовательский институт нефтепромысловой химии» (г. Казань)

Защита диссертации состоится «22» октября 2009 г. в 15⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 222.018.01 в Татарском научно-исследовательском и проектном институте нефти (ТатНИПИнефть) ОАО «Татнефть» по адресу: 423236, Республика Татарстан, г. Бугульма, ул. М. Джалиля, д.32.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ТатНИПИнефть.

Автореферат разослан «21» сентября 2009 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат технических наук



Львова И.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Значительная часть запасов месторождений углеводородов Татарстана сосредоточена в низкопроницаемых и неоднородных коллекторах, т.е. извлечение остаточных и вновь вводимых в разработку трудноизвлекаемых запасов сопряжено со значительными трудностями. В связи с этим на первый план выходит задача повышения эффективности их разработки путем применения технологий увеличения нефтеотдачи, в т.ч. охвата пласта заводнением. Большинство полимерных технологий увеличения охвата основано на использовании полиакриламида (ПАА). Однако экологические (получение ПАА сопряжено с синтезом токсичных мономеров) и технологические недостатки ПАА (чувствительность к деструктивным факторам вынуждает увеличивать концентрации при применении) делают актуальным поиск альтернативных видов полимеров.

Ксантан – экзополисахарид (ЭПС), синтезируемый бактерией *Xanthomonas campestris* (далее – *X. campestris*) обладает рядом преимуществ как по сравнению с ПАА, так и другими биополимерами, например, известным в промышленной практике Продуктом БП-92. Растворы ксантана устойчивы к механической деструкции и высокой минерализации, а регулируемая стабильность его гелей позволяет варьировать время существования блокирующей оторочки в пластовых условиях.

Исследования ксантана, проведенные в нашей стране в 80–90-х годах, показали его потенциальную применимость для увеличения нефтеотдачи, однако не были реализованы до уровня технологии, в том числе из-за неизученности влияния геолого-физических условий на реологические и фильтрационные параметры его растворов. Также не было исследовано влияние физико-химических условий на процесс гелеобразования и прочностные качества гелей. Из-за трудностей культивирования *X. campestris*, не было реализовано производство, не исследовалось влияние различных субстратов питания на технологические свойства ксантана.

Цель работы. Повышение эффективности разработки месторождений с применением технологии увеличения нефтеотдачи пластов на основе композиций ксантана, путем совершенствования его технологических свойств, в том числе оптимизацией биосинтеза.

Задачи исследований

1. Оптимизация состава питательных сред для биосинтеза ксантана и исследование влияния компонентов среды на состав и структуру ЭПС.
2. Модифицирование реологических, гелеобразующих, фильтрационных и нефтевытесняющих параметров ксантана и исследование его композиций с целью применения в различных условиях разработки месторождений.
3. Изучение закономерностей изменения фильтрационных и нефтевытесняющих параметров растворов и гелеобразующих композиций ксантана на моделях пористых сред в зависимости от минерализации и проницаемости.
4. Разработка и испытания технологии выравнивания профиля приемистости нагнетательных скважин, и ограничения притока вод в добывающие скважины гелеобразующими композициями на основе ксантана в различных условиях.

Научная новизна

1. Впервые выявлены сверхаддитивные эффекты в смесях полимеров оксиэтилцеллюлоза – ксантан и ритизан – ксантан. Обнаружено, что при 20 °С вязкость смеси 0,15% растворов ксантан – гуар, возрастает с 0,3 Па·с (растворение при 20 °С) до 3 Па·с (растворение при 60 °С).
2. Показано, что в растворах ксантана при увеличении pH до 8,5–9,5 время гелеобразования снижается с 8–10 до 4 суток, при этом прочность гелей к сдвиговым напряжениям увеличивается с 200 до 300 Па.
3. В экспериментах на образцах керна показано, что для критерия "проницаемость" оптимальное значение по факторам сопротивления для раствора ксантана составляет от 0,4 до 0,8 мкм². Обнаружено, что остаточный фактор сопротивления растворов ксантана в минерализованной воде увеличивается до 9 раз по сравнению с растворами ксантана в пресной воде.
4. Установлены зависимости изменения факторов сопротивления растворов ксантана от проницаемости и минерализации воды.
5. Методами ИК-спектроскопии и ЯМР-релаксометрии показано, что добавка комплекса мочевины (0,3 %) и фумаровой кислоты (0,2 %) стимулирует продукцию ксантана с жесткой упорядоченной структурой, при этом величина динамической вязкости увеличивается на 76 % по сравнению с контролем.

6. Стимулирующее влияние фумаровой кислоты на биосинтез ксантана объяснено ее влиянием на синтез аспартата, являющегося начальным звеном в синтезе уридиндифосфат-глюкозы – ключевого продукта при образовании ЭПС.

Практическая значимость работы

1. В экспериментах с использованием двухслойных моделей, имитирующих неоднородные пласты, показана высокая эффективность применения гелеобразующих композиций ксантана для выравнивания фронта вытеснения в условиях высокой неоднородности сред. Установлено, что в условиях высокой неоднородности модельных сред (отношения проницаемости по нефти 3 – 14 ед.) после воздействия композициями ксантана происходит увеличение расхода через низкопроницаемую модель от 3,5 до 19 раз, с приростом коэффициента нефтевытеснения на 11,3 – 16,8 %.
2. Разработаны питательные среды для биосинтеза ксантана, оптимизированные для получения ксантана, применяемого в технологиях увеличения нефтеотдачи.
3. Спроектирована биотехнологическая линия и проведен опытно-промышленный биосинтез ксантана ("Временный технологический регламент на F200").
4. Разработаны гелеобразующие композиции ксантана для регулирования профиля приемистости нагнетательной скважины и ограничения притока вод в добывающие скважины (Пат. РФ № 2285785 от 22.02.2005, опубл. 20.10.2006). Разработан способ регулирования выработки неоднородных пластов, основанный на закачке гелеобразующей композиции ксантана, включающей закачку предоторочки с высоким значением pH (Пат. РФ № 2347897 от 15.05.2007, опубл. 27.02.2009).
5. Разработаны "Технологический регламент на производство раствора биополимерного ксантанового" (РБК), используемого как базовый реагент при приготовлении гелеобразующей композиции; критерии оценки ксантановых биополимеров для применения в технологиях нефтеотдачи.
6. Разработана и внедрена технология увеличения нефтеотдачи (РД 153-39.0-457-06), гелеобразующими композициями на основе ксантана в терригенных и карбонатных коллекторах. В результате обработок 288 нагнетательных скважин на месторождениях ОАО "ТАТНЕФТЬ", дополнительно добыто более 437 тыс.т. нефти при средней продолжительности эффекта 23 месяца.

Положения, выносимые на защиту

1. Схема исследования реологических, гелеобразующих, фильтрационных и нефтевытесняющих свойств гелеобразующих биополимерных композиций.
2. Технологии получения постферментационной жидкости ксантана (Ксантан НТ) и биополимерного реагента (РБК).
3. Технология увеличения нефтеотдачи пластов с использованием композиционных систем на основе ксантановых биополимеров ("Ксантан").

Апробация работы

Результаты диссертационной работы и основные положения докладывались и обсуждались на заседаниях методического совета ТатНИПИнефть и КГТУ (КХТИ), II и III Международном конгрессе "Биотехнология: состояние и перспективы развития" (г. Москва, 2003 и 2005 г), VI конгрессе нефтепромышленников России "Проблемы освоения трудноизвлекаемых запасов углеводородов" (г. Уфа, 2005 г), V международном технологическом симпозиуме "Новые ресурсосберегающие технологии недропользования и повышения нефтеотдачи" (г. Москва, 2006 г), семинаре "Нефтепромысловая химия" (г. Казань, 2006 г), Международной научно-практической конференции "Повышение нефтеотдачи пластов на поздней стадии разработки нефтяных месторождений" (г. Казань, 2007 г), Международной научно-практической конференции "Актуальные проблемы поздней стадии освоения нефтегазодобывающих регионов" (г. Казань, 2008г), IV Всероссийской научно-практической конференции "Нефтепромысловая химия –2008" (г. Москва, 2008 г).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 14 работ, в том числе 2 патента, 12 статей (в т.ч. в изданиях, рекомендованных ВАК – 3).

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав и заключения, содержащего основные результаты и выводы. Общий объем работы составляет 150 страниц, в том числе 35 таблиц, 45 рисунков. Список литературы включает 147 источников.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность проблемы, цель, основные задачи исследований, сформулированы научная новизна и практическая ценность диссертации.

В главе 1 представлен литературный обзор биотехнологических методов увеличения нефтеотдачи, в т.ч. с использованием биополимеров, рассмотрены вопросы изучения и изменения их свойств для применения в технологиях увеличения нефтеотдачи, теоретические и технологические аспекты биосинтеза ксантана. Большой вклад в развитие технологий увеличения нефтеизвлечения внесли Алмаев Р.Х., Алтунина Л.К., Газизов А.Ш., Глумов И.Ф., Горбунов А.Т., Губанов В.Б., Ибатуллин Р.Р., Кабо В.Я., Кукин В.В., Магадова Л.А., Мищенко И.Т., Муслимов Р.Х., Позднышев Г.Н., Румянцева Е.А., Сургучев М.Л., Телин А.Г., Хисамов Р.С., Швецов И.А. и др. Теоретические и прикладные вопросы применения биотехнологических продуктов для целей увеличения нефтеотдачи освещены в работах Власова С.А., Гарейшиной А.З., Дерябина В.В., Загидуллиной Л.Н., Котенева Ю.А., Симаева Ю.М., Юлбарисова Э.М.

Глава 2 – Исследование реологических и гелеобразующих свойств ксантана.

Схема исследований включает изучение реологических свойств и гелеобразующего потенциала ксантана с последующими испытаниями растворов и гелеобразующих композиций на моделях пласта в различных условиях.

Для изучения реологических параметров использовали порошковый ксантан марок Зибозан (КНР) и Родопол 23П (Франция).

Совершенствование реологических и гелеобразующих свойств ксантана физико-химическими способами.

Растворы ксантана – неньютоновские жидкости, характеризующиеся псевдопластичностью и тиксотропией. По результатам реологических исследований получена статистически значимая зависимость изменения вязкости растворов ксантана при скорости сдвига $1,4 \text{ с}^{-1}$ от концентрации в диапазоне от 0,1 до 1 % (рис. 1).

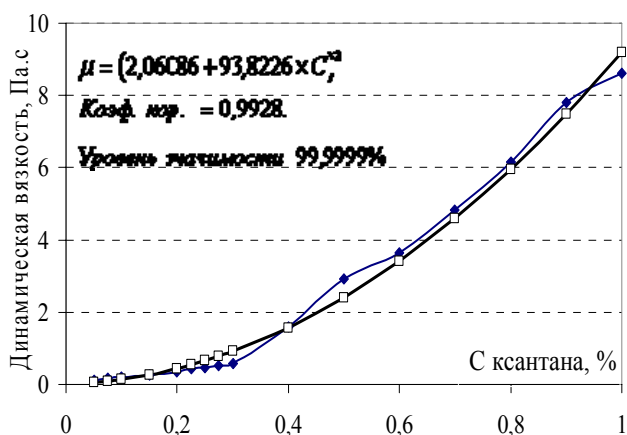


Рисунок 1 – Зависимость динамической вязкости раствора ксантана в пресной воде от концентрации

Одним из направлений лабораторных исследований явилось изучение способов увеличения вязкости растворов и прочности гелей ксантана без изменения его концентрации.

Выявлено, что с увеличением минерализации воды происходит увеличение вязкости растворов ксантана; например, вязкость 0,2 % раствора увеличивается с 13 до 18,8 мПа·с при возрастании минерализации раствора от 40 до 155 г/л (рис. 2), что объясняется изменением структурирования молекул ксантана в присутствии Ca^{2+} .

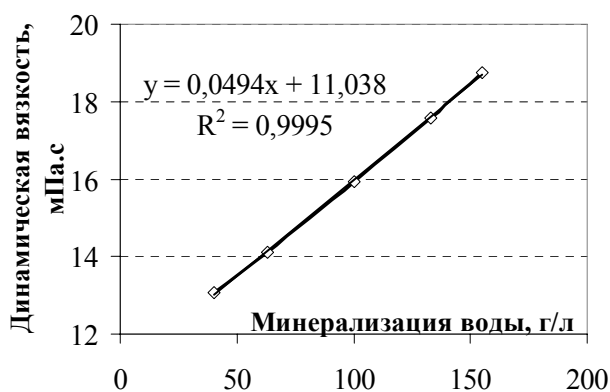


Рисунок 2 – Зависимость динамической вязкости 0,2 % раствора ксантана от минерализации воды

По результатам реологических исследований были определены концентрации ксантана – от 0,1 до 0,3 %, далее используемые для изучения процессов гелеобразования.

Изучение динамики гелеобразования в растворах ксантана в зависимости от pH, минерализации воды и типа сшивателя.

Изучение продолжительности гелеобразования и прочностных качеств гелей показало, что первостепенное влияние на эти параметры имеет pH среды. Повышение pH с 7,0 до 9,0–9,5 сокращало период гелеобразования с 8 суток до 3–4 суток с полуторакратным увеличением прочности гелей (рис. 3).

Было обнаружено, что гели с технологически оптимальной прочностью (выше 200 Па) образуются в композиции ацетат хрома – ксантан при соотношениях 1 : 2 – 1 : 8, при этом увеличение концентрации ацетата хрома приводит к увеличению времени гелеобразования.

В растворах ксантана на воде с минерализацией свыше 20 г/л ацетат хрома не является индуктором гелеобразования для ксантана, однако использование хромкалиевых квасцов в смеси с ацетатом хрома (1 : 1) позволяло получить гели с требуемой прочностью, поэтому данная композиция сшивателей была рекомендована для растворов ксантана в минерализованных водах.

При использовании в качестве сшивателей солей Al^{3+} установлено, что его концентрация для получения композиции ксантана в пресной воде с оптимальными фильтрационными свойствами составляет 0,025 %.

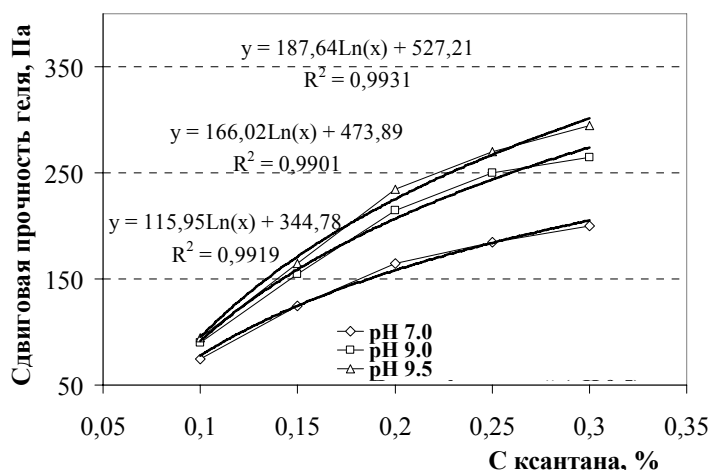


Рисунок 3 – Зависимость предела сдвиговой прочности геля от концентрации раствора ксантана при различных значениях pH

Использование Al^{3+} для растворов ксантана в хлоркальциевых минерализованных водах не было эффективным вследствие выявленного конкурирующего влияния Al^{3+} и Ca^{2+} .

Сверхаддитивные эффекты в смесях растворов полимеров

Реологические исследования смесей растворов биополимеров: ксантан-гуар, ксантан-ритизан, а также ксантан-оксиэтилированные эфиры целлюлозы (ОЭЦ) показали наличие сверхаддитивных эффектов. При соотношениях ксантан-ритизан в диапазоне 1 : 2 – 1 : 5 наблюдалось превышение фактической вязкости над аддитивной в 1,3 – 1,6 раза, что указывает на синергический характер взаимодействия двух полимеров в растворе. Сходный характер взаимодействия выявлен и в паре ксантан – гуар, так, при соотношениях 2 : 1 и 1 : 1 фактическая вязкость систем в 2 раза превышает расчетную аддитивную вязкость. Определено динамическое влияние температуры на вязкость раствора – при увеличении температуры растворения с последующим охлаждением, вязкость системы увеличивается в 10 раз, раствор приобретает гелеобразную структуру. Был разработан упрощенный способ достижения синергизма в паре ксантан – гуар при температуре 60 °С. Обнаружены сверхаддитивные эффекты в смеси полимеров ксантан – ОЭЦ (Сульфацилл – 1 и СК-1-600) – максимальное увеличение вязкости наблюдается при соотношениях ОЭЦ – ксантан 10 : 1, при этом превышение фактической вязкости над аддитивной составляло до двух раз.

Влияние бактерицидов на стабильность и гелеобразование в растворах ксантана

Природные полимеры в отличие от синтетических в большей степени подвержены биодеструкции, поэтому в их растворы вводят бактерициды. Исследования показали, что ингибитор коррозии-бактерицид ФЛЭК ИК-200 в концентрациях 0,03–0,04% увеличивает прочность гелей до 1,5 раз. Упрочнение биополимерных гелей в присутствии ФЛЭК ИК-200, содержащего четвертичные аммониевые соединения объясняется процессом ассоциирования с молекулой ксантана, обладающей высокой анионностью.

На основании проведенных исследований было установлено, что увеличение вязкости растворов ксантана может достигаться увеличением минерализации воды и введением иных полимеров, обеспечивающих синергетические эффекты вплоть до гелеобразования. Регулирование прочности гелей ксантана обеспечивается изменением величины pH, добавлением поверхностно-активных веществ и бактерицидов.

Модификация свойств ксантана за счет совершенствования условий культивирования продуцента

Для получения ксантана оптимизированного для реализации в технологиях увеличения нефтеотдачи, было исследовано влияние условий культивирования на структуру и свойства синтезируемого ЭПС. В качестве продуцента ксантана был выбран штамм *X. campestris* ВКМ В-611. Лабораторный биосинтез осуществляли в условиях двухстадийного (с подпиткой) качалочного культивирования при 24-26 °С, регулирование по рН не проводили. Результаты по исследованию влияния источников питания на рост культуры и вязкость ксантана представлены в таблицах 1 – 2.

Таблица 1 – Влияние источников азота и углерода на рост культуры *X. campestris*

	Источники азота с углеводной подпиткой							
	(NH ₄) ₂ SO ₄ (контроль)		Мочевина		Гидролизат казеина		NaNO ₃	
	сахароза	крахмал	сахароза	крахмал	сахароза	крахмал	сахароза	крахмал
Прирост биомассы	22,1±0,1	19,6±0,1	64,8±0,08	39,6±0,2	147±0,2	90,4±0,4	40,2±0,2	33,3±0,2
Уровень достоверности, Р	-	-	0,0004	0,0025	0,0002	0,0001	0,0360	0,0190
% к контролю	100	100	293,2	202,0	665,1	461,2	181,9	196,89

Таблица 2 – Влияние органических кислот на рост *X. campestris* и вязкость ксантана

	Органическая кислота с углеводной подпиткой					
	Лимонная (контроль)		Фумаровая		Янтарная	
	сахароза	крахмал	сахароза	крахмал	сахароза	крахмал
Прирост биомассы	22,1±0,2	19,6±0,1	73,0±3	73,0 ± 4	9,3 ± 0,2	21,2±1,2
Уровень достоверности, Р	-	-	0,023	0,029	0,017	0,030
% к контролю	100	100	330	372	42	108
Увеличение вязкости образца ксантана, %	100	100	176	148	77	90

В качестве контроля использовали синтетическую среду (г/л): глюкоза – 50, K₂HPO₄ – 5,0, (NH₄)₂SO₄ – 3,0, лимонная кислота – 2,0, H₃BO₃ – 0,006, ZnO – 0,006, FeCl₃·6H₂O – 0,0024, CaCO₃ – 0,02. В опытных средах производили замену контрольных источников углеводов, азота и органических кислот на иные.

Из результатов экспериментов видно, что целесообразно заменить (NH₄)₂SO₄ в составе питательной среды на мочевину, а лимонную кислоту на фумаровую. В качестве источника углерода для повышения выхода ксантана необходимо использование сахарозы или крахмала. По результатам исследований предложена схема биосинтеза, обосновывающая стимулирующее влияние фумаровой кислоты на образование ксантана.

Молекулярное строение лабораторно и промышленно получаемых образцов ксантана изучалось методами ЯМР-релаксометрии и ИК-спектроскопии (ИКС). Было обнаружено, что наиболее разветвленные структуры ксантана образуются на среде, содержащей мочевины и фумаровую кислоту. ИКС синтезированных образцов ксантана показала, что валентные колебания C=O группы в составе глюкуроновой и пировиноградной кислот (пик при 1730 см^{-1}), образующих боковые ветви в молекуле ксантана максимально проявляются в образце ксантана, полученного при культивировании продуцента на среде с мочевиной и фумаровой кислотой (рис. 4).

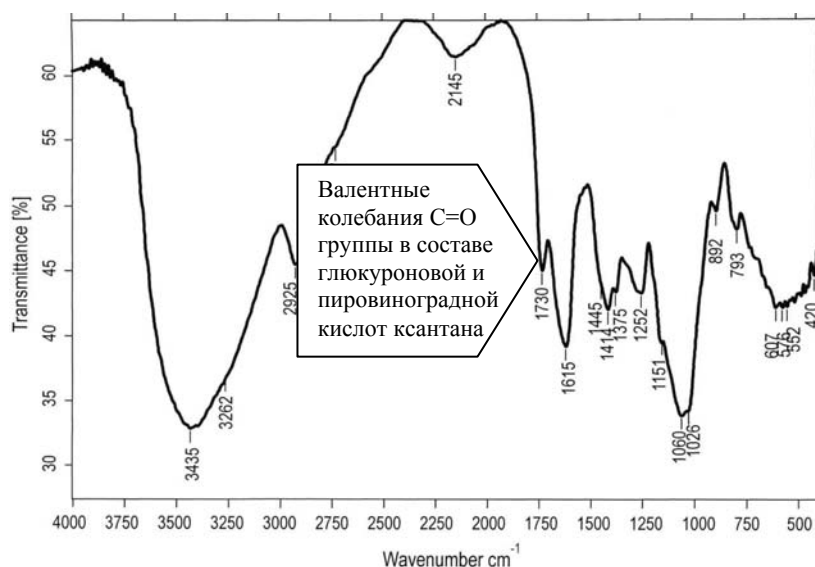


Рисунок 4 – ИК спектр образца ксантана, синтезированного на среде с мочевиной и фумаровой кислотой

Опытное получение ксантансодержащей культуральной жидкости (Ксантан НТ) производилось с использованием ферментера Ф200 по разработанной схеме с использованием оптимизированных сред.

Биосинтез ксантана осуществляли в следующих условиях: температура $28\text{--}30\text{ }^{\circ}\text{C}$, pH 6.8–7.2, аэрация – 0,3-0,5 V/V среды в мин, скорость перемешивания – 130 об/мин. Углеводную подпитку (сахароза – 5%) вносили на 24 и 48 часы культивирования.

Максимальное содержание биомассы достигалось на 36 ч культивирования. Содержание ксантана в полученной в результате биосинтеза постферментационной жидкости (Ксантан НТ) составляло 1–1,2 %, при содержании биомассы 4,2 г/л. Величина вязкости Ксантана НТ при скорости сдвига $5,4\text{ с}^{-1}$ составила 2,5 Па·с, прочность гелей, получаемых из 0,2 % раствора не менее 200 Па.

В процессе биосинтеза максимальная продуктивность достигалась на 60–84 час культивирования и составила 0,2–0,24 г/л·ч с последующим быстрым падением до минимума (рис. 5).

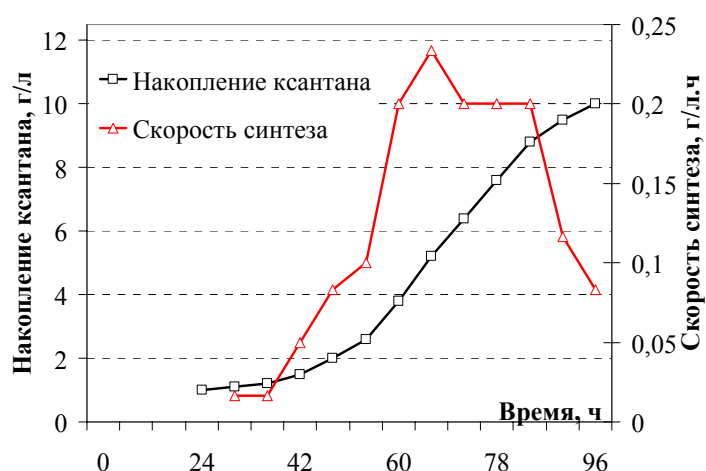


Рисунок 5 – Динамика накопления ксантана и скорость синтеза в процессе культивирования

Глава 3 – Изучение свойств композиций ксантана на установках физического моделирования пластовых условий

Исследование растворов и композиций ксантана на образцах девонских кернов

Исследование фильтрационных и нефтевытесняющих параметров ксантана проводилось на компьютеризированной установке AUTOFLOOD AFS-300 (Core Lab) в условиях приближенных к пластовым. Установка сконфигурирована для вытеснения жидкости жидкостью в нестационарных условиях, при ограничивающем (горном) давлении до 70 МПа, поровом давлении 63 МПа при температуре до 150 °С.

Выбор образцов ксантана для исследований проводился на основе реологических и предварительно проведенных фильтрационных экспериментов, а также с учетом стоимости, доступности, стабильности состава предлагаемых марок. Для дальнейших исследований использовали порошковый ксантан марки Зибозан и постферментационную жидкость ксантана – Ксантан НТ.

Первоначально определялось влияние минерализации воды на основные фильтрационные параметры – фактор сопротивления (ФС) и остаточный фактор сопротивления (ОФС) Ксантана НТ и Зибозана в условиях прокачки их растворов в

пресной (0,5 г/л) и модели минерализованной вод (110 г/л) через образцы девонских кернов, вытеснение проводилось аналогичной водой.

Таблица 3 – Влияние минерализации воды на фильтрационные и нефтывытесняющие параметры 2-х образцов ксантана

Параметры	ЕИ	0,2 % раствор Ксантан НТ		0,2 % раствор Зибозан	
		в пресн. воде	в минер. воде	в пресн. воде	в минер. воде
Проницаемость	мкм ²	0,255 – 0,273		0,259 – 0,315	
$\Delta P_p / \Delta P_v$ (ФС)	б/р	50,4	62,2	8,12	22,3
$\Delta P^*_v / \Delta P_v$ (ОФС)	б/р	70,0	142,4	3,43	32,8
К н/вытеснения	%	71,7	70,1	77,1	77,5

По данным таблицы 3 видно, что исследуемые растворы в минерализованной воде имеют более высокие факторы сопротивления по сравнению с растворами в пресной воде. ОФС раствора Ксантана НТ в этом случае увеличивается в 2 раза, Зибозана – в 9,5 раз. ФС увеличивается в 1,2 и 2,7 раза соответственно.

На следующем этапе было изучено влияние минерализации воды на динамику изменения ФС и ОФС в зависимости от объема прокачиваемого раствора ксантана (рис. 6).

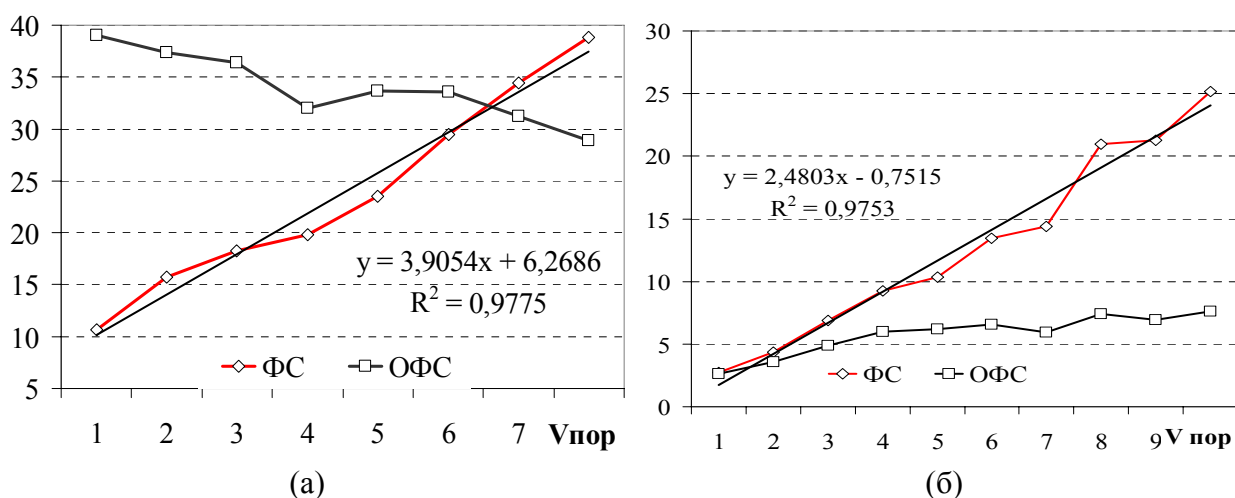


Рисунок 6 – Зависимость изменения ФС и ОФС раствора ксантана в модели минерализованной (а) и пресной воде (б) от объема прокачки

Выявлено значимое отличие при фильтрации исследуемых растворов в зависимости от типа воды. Из рисунка 6 видно, что ОФС растворов ксантана (Зибозан) в пресной воде существенно ниже, чем для растворов в минерализованной (до 9 раз), а изменение ФС в процессе прокачки имеет сходную динамику.

По результатам экспериментов при использовании кернов с различной проницаемостью была определена зависимость изменения значения факторов сопротивления от проницаемости керна при прокачке раствора ксантана (рис. 7).

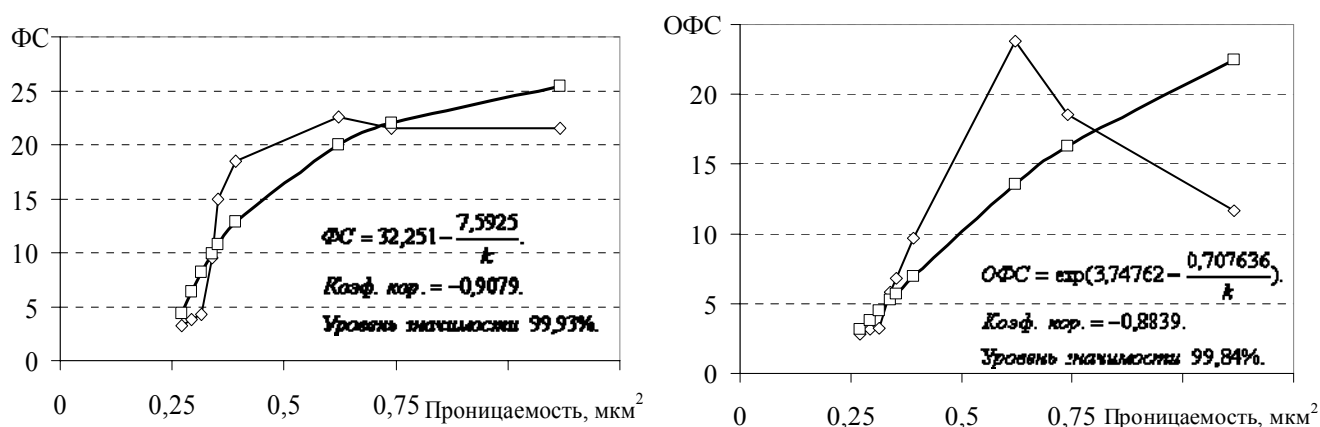


Рисунок 7 – Изменение значения фактора сопротивления и остаточного фактора сопротивления раствора ксантана в пресной воде в зависимости от проницаемости керна

Из рис. 7 видно, что максимальные значения ФС растворов ксантана в пресной воде (Зибозан) достигаются при проницаемости свыше 0,4 мкм^2 , при дальнейшем увеличении проницаемости происходит незначительное снижение ФС.

На основании проведенных экспериментов определен оптимальный диапазон проницаемости для растворов ксантана – от 0,4 до 0,8 мкм^2 .

При изучении реологических свойств ксантана было обнаружено, что добавление неионогенных поверхностно-активных веществ (НПАВ) приводит к увеличению вязкости подобных систем. Результаты исследования влияния НПАВ (1 % АФ₉–6) в растворах ксантана (0,2 % Зибозан) на фильтрационные параметры показаны в таблице 4, из которой видно, что ФС и ОФС композиции ксантан – НПАВ в 1,5 раза выше, чем у 0,2 % раствора ксантана.

Таблица 4 – Сравнение результатов испытаний раствора ксантана с НПАВ в минерализованной воде с параметрами индивидуальных реагентов

Параметры	ЕИ	0,2 % Ксантан	1 % АФ ₉ – 6	Ксантан + АФ ₉ – 6	контроль вода
Проницаемость	мкм^2	0,2594	0,3375	0,322	0,3612
ФС	б/р	22,3	6,3	32,8	0,9
ОФС	б/р	32,8	7,5	55,2	1,03
К н/вытеснения	%	77,5	93,5	91,4	62,8

Использование подобных композиций позволяет одновременно увеличить коэффициенты охвата и вытеснения, что может быть эффективно реализовано в технологии полимерного заводнения.

Исследование композиций ксантана на насыщенных двухслойных моделях пласта

Дальнейшее изучение композиций ксантана проводилось с использованием двухслойных моделей пласта, при этом одна трубка из пары (более проницаемый пропласток) характеризовалась проницаемостью по нефти кратно превышающей проницаемость пористой среды в другой трубке (табл. 5). После насыщения нефтью и последующего первичного вытеснения нефти водой (7–10 $V_{пор}$) до обводненности 95–100 % производилась закачка композиции ксантана со сшивателем, в объеме 0,1 $V_{пор}$ с технологической паузой на гелеобразование. После завершения гелеобразования продолжали довытеснение водой (7,5 – 11 $V_{пор}$). Испытывались 18 композиций (в таблице 5 приведены результаты по четырем), подразделяющиеся на следующие группы: ксантан; ксантан+ПАВ; ксантан+дисперсный компонент; ксантан+иной полимер.

Таблица 5 – Условия проведения и результаты экспериментов на моделях пласта

	ЕИ	Состав гелеобразующей композиции (+сшиватель 0,05-0,1%)			
		0,3 % ксантан	0,2 % ксантан 0,5% ДМ	0,2 % ксантан 2 % мел	0,1 % ксантан 0,75% ОЭЦ
Отношение проницаемостей по нефти	б/р	9,02	3,05	14,1	8,83
До воздействия					
Парциальный дебит (п.д.) по жидкости: более проницаемой трубки q^+	д.ед	0,979	0,817	0,9725	0,9386
менее проницаемой трубки q^-	д.ед	0,021	0,183	0,0275	0,0614
К н/выт	%	40,0	58,2	42,5	48,1
После воздействия					
П.д. по жидкости: более проницаемой трубки q^+	д.ед	0,605	0,353	0,805	0,511
менее проницаемой трубки q^-	д.ед	0,395	0,647	0,195	0,489
К н/выт	%	52,3	69,5	57,4	64,9
Основные результаты					
Прирост К н/выт	%	12,3	11,3	14,9	16,8
Кратность изменения отношений п.д.	б/р	30,47	8,26	8,56	14,69
Кратность увеличения q^-	б/р	18,8	3,53	7,09	7,96

По результатам экспериментов на насыпных моделях сформулированы выводы:

- Наибольшим потокоотклоняющим эффектом обладают композиции ксантана с дисперсными компонентами (древесная мука, мел) и ОЭЦ, а также композиции с повышенным содержанием ксантана (0,3 % раствор ксантана и 0,05-0,1% ацетата хрома).
- Более эффективными потокоотклоняющими реагентами в случае первичного вытеснения сточной водой были композиции, приготовленные на пресной воде, по сравнению с композициями, приготовленными на сточной воде и при вытеснении сточной водой.
- В качестве индукторов гелеобразования рекомендуется использование солей трехвалентного хрома.

Глава 4 – Разработка технологий увеличения нефтеотдачи пластов и ограничения притока вод с применением ксантановых ЭПС и результаты промышленной реализации

Для разработки технологии увеличения нефтеотдачи с применением ксантана, требовалось реализовать технологию производства его растворов, т.к. закачка порошкового ксантана могла привести к потерям реагента из-за отсутствия оборудования для получения гомогенной композиции биополимера и бактерицида в промышленных условиях. Поэтому был разработан способ производства жидкой формы ксантана, максимально адаптированной под закачку на существующем оборудовании. Промышленно производятся две базовых формы жидкого ксантана (РБК); содержание ксантана в базовом реагенте для нагнетательных скважин составляет 1 %, для добывающих скважин производится реагент, содержащий до 0,5 % ксантана с pH 8,5 - 9. На основе проведенных исследований были предложены следующие варианты закачиваемых составов для технологий увеличения УНП:

Для нагнетательных скважин:

- 1) 0,05 – 0,3 % раствор ксантана в пресной или сточной воде, который может содержать от 0,1 до 3,0 % дисперсного компонента, НПАВ или иной полимер.
- 2) 0,2 – 0,3 % раствор ксантана в пресной воде, содержащий 0,05 – 0,1% ацетата хрома.

Данные составы базируются на применении жидкого товарного ксантана (РБК), разбавляемого в промысловых условиях до необходимых концентраций в зависимости от приемистости скважины.

Для добывающих скважин:

1) 0,2 – 0,5 % раствор ксантана в пресной воде, содержащий 0,05 – 0,075 % ацетата хрома.

На основании проведенных исследований были определены критерии для выбора объектов реализации технологии – обводненные терригенные или карбонатные коллектора порового или трещиновато-порового типа имеющие проницаемостную неоднородность, проницаемость более проницаемого интервала – не менее 0,1 мкм²; обводненность участка воздействия – до 98 %;

Расчет объема закачки осуществлялся исходя из следующих зависимостей:

оторочка раствора биополимера имеет форму цилиндра с радиусом, равным расстоянию в радиальном направлении, где происходит половина потерь подводимого перепада давления на преодоление фильтрационных сопротивлений движению закачиваемой воды (преобразованная формула Лейбензона)

$$R_o = R^\alpha \times r^{1-\alpha}, \quad (1)$$

где R – условный радиус контура питания равный половине расстояния между

нагнетательной и добывающими скважинами участка;

$r = 0,11$ м (радиус скважины по долоту);

α – относительная величина полного перепада давления;

R_o – радиус оторочки, м.

Таким образом,

$$R_o = R^{1/2} \times r^{1/2}, \quad (2)$$

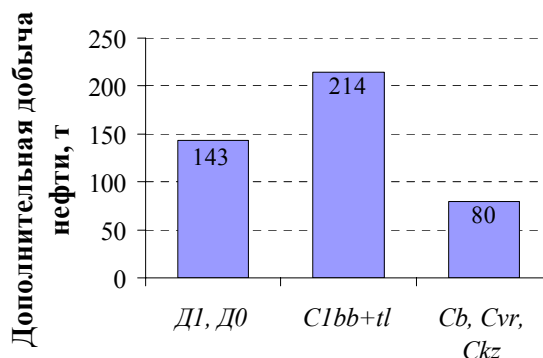
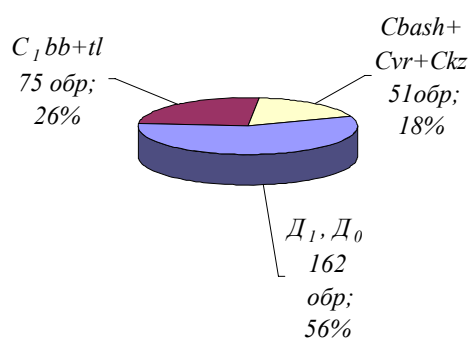
Принимая, что работающие интервалы составляют от 30% до 50 % геометрической толщины продуктивного пласта, объем раствора должен составлять от 30 до 50 процентов расчетного (теоретического).

Таким образом, объем раствора (V) необходимый для реализации технологии составляет $V = 0,3-0,5$ от $V_0 = m \times h \times R_o$,

где V_0 – расчетный объем оторочки.

Результаты промысловых испытаний и промышленного внедрения технологии "Ксантан". Экономическая эффективность применения

Всего по состоянию на 1.05.2009 было проведено 288 обработок нагнетательных скважин по технологии "Ксантан", при средней удельной эффективности 1500 т/скв. обработку, при продолжающемся технологическом эффекте. Распределение количества обработок по горизонтам и величина дополнительно добытой нефти на 1 т товарного реагента (РБК) по горизонтам представлены на рисунке 8 – 9.

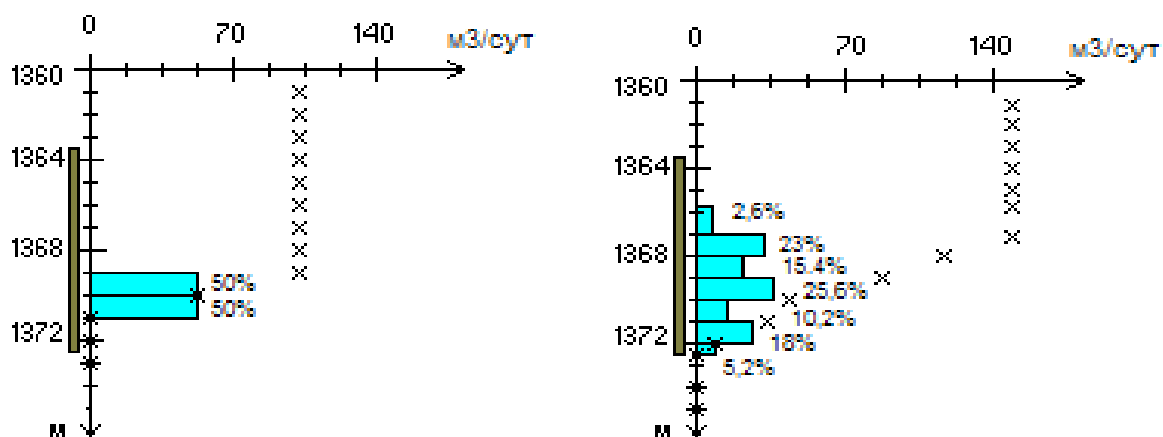


D – девонский; C_1bb – бобриковский; C_1tl – тульский; C_{bash} – башкирский; C_{vr} – верейский; C_{kz} – кизеловский.

Рисунок 8 – Распределение количества обработок по горизонтам (отложениям)

Рисунок 9 – Удельная величина доп. добытой нефти на 1 т товарного реагента от горизонтов (отложений)

В качестве примера эффективной реализации технологии рассмотрен участок нагнетательной скважины № 641 Бурейкинского месторождения ОАО "Татнефть". Состав опытного участка сформирован одной нагнетательной и 5 добывающими скважинами, гидродинамически связанных по пласту C_1bb . Базовое состояние участка следующее: средний дебит по нефти 1,63 т/сут, по жидкости 14,6 т/сут, обводненность 88,4 %. Закачка проведена в ноябре 2003 г., общий объем гелеобразующей композиции ксантана составил 36 м³. На данной скважине использовалась ксантансодержащая постферментационная жидкость – Ксантан НТ. Результаты геофизических исследований нагнетательной скважины № 641 представлены на рисунке 10.



До обработки

После обработки

Рисунок 10 – Профиль приемистости скв.641 Бурейкинского месторождения

В результате закачки композиции произошло выравнивание профиля приемистости скважины путем блокирования высокопроницаемых пропластков, перераспределения фильтрационных потоков и подключения в разработку ранее недренируемых пропластков.

В результате применения технологии Ксантан средний прирост добычи нефти по участку составил 2,3 т/сут, обводненность снизилась до 66,2%. На дату окончания эффекта от применения технологии на участке нагнетательной скважины № 641 объем дополнительно добытой нефти составил 3793 т при продолжительности эффекта 19 месяцев.

Испытания технологии Ксантан для ограничения притока закачиваемых вод были проведены в НГДУ "Лениногорскнефть" в 2007 г. С целью ограничения притока вод были выбраны 6 добывающих скважин, геолого-технические условия которых соответствовали критериям, указанным выше.

Динамику изменения обводненности после закачки водоизолирующей композиции ксантана можно проследить на примере скважины 9469А. Из рисунка 11 видно, что до воздействия величина обводненности составляла около 99 %, после обработки произошло снижение этого показателя до 47%, с последующим медленным ростом. Гидродинамические исследования показали, что после проведения обработки снизились коэффициент гидропроводности и пьезопроводности в 2,5 раза. На период максимального снижения обводненности дебит по нефти увеличился с 0,1 т/сут до 3,4 т/сут, дополнительная добыча нефти составила около 500 т. Суммарная

дополнительная добыча нефти по обработанным скважинам превысила 3,5 тыс.т. при продолжающемся эффекте.

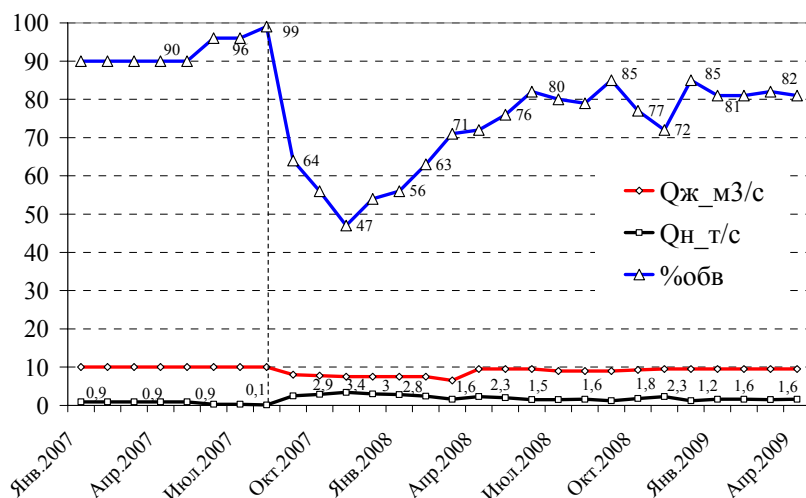


Рисунок 11 – Динамика изменения обводненности скважины 9469А до и после проведения закачки водоизолирующей композиции на основе ксантана

Экономический эффект от применения технологии увеличения нефтеотдачи "Ксантан"

Расчет экономического эффекта проведен по "Положению по определению экономической эффективности внедрения результатов интеллектуальной деятельности" (РД 153-39.0-620-09) в прогнозных ценах и налоговых условиях 2009 г.

При использовании технологии "Ксантан" дополнительно планируется получить не менее 1600 т нефти (по состоянию на 01.07.2009 удельная дополнительная добыча по скважинам с завершенным технологическим эффектом составляет 1673 т). В расчете использована ставка НДС (без учета дифференциации по выработанности), составляющая 1465,1 р./т при цене нефти на внешнем рынке 41 долл./барр. По данным Экономического управления ОАО "Татнефть" прогнозная цена нефти без НДС, экспортной пошлины и коммерческих расходов были приняты равной 5462,9 р./т. Экономический эффект в приведенных условиях с учетом фактора дисконтирования составит 3606,5 тыс. руб. на 1 скважино-операцию за срок проявления технологического эффекта в 24 мес. Интегральный показатель индекс доходности затрат составит 1,78.

ВЫВОДЫ

1. Разработан поэтапный комплекс мероприятий для применения продуктов микробного синтеза в технологиях увеличения нефтеотдачи.
2. Сформированы требования к биополимеру ксантану, применяемому в технологиях увеличения нефтеотдачи и ограничения притока вод.
3. Увеличение вязкости растворов ксантана может достигаться увеличением минерализации воды и введением иных полимеров вплоть до гелеобразования. Регулирование прочности гелей ксантана обеспечивается изменением величины pH, добавлением поверхностно-активных веществ и бактерицидов. Оптимальным индуктором гелеобразования для растворов ксантана в пресной воде является ацетат хрома, в минерализованных водах – смесь ацетата хрома и хромкалиевых квасцов.
4. Разработаны оптимизированные среды для культивирования продуцента ксантана и предложена технологическая схема его получения. Получена постферментационная жидкость с содержанием ксантана до 1,2 %. В процессе биосинтеза максимальная продуктивность составила 0,2–0,24 г/л·ч.
5. Показано, что добавка комплекса мочевины (0,3 %) и фумаровой кислоты (0,2 %) стимулирует продукцию ксантана с более жесткой упорядоченной структурой, при этом вязкость увеличивается на 76 % по сравнению с контролем.
6. Установлены зависимости изменения факторов сопротивления растворов ксантана от проницаемости и минерализации воды. Обнаружено, что остаточный фактор сопротивления растворов ксантана в минерализованной воде увеличивается до 9 раз по сравнению с растворами в пресной воде.
7. Показана эффективность применения гелеобразующих композиций ксантана для выравнивания фронта вытеснения в условиях высокой неоднородности сред. Разработана технологическая схема опытного производства ксантансодержащей постферментационной жидкости.
8. Разработанные технологии выравнивания профиля приемистости и ограничения притока вод на основе композиций ксантановых биополимеров защищены двумя патентами РФ.
9. Экономический эффект от реализации технологии составляет 3606,5 тыс. руб. на 1 скважино-операцию за срок проявления технологического эффекта в 24 мес. Интегральный показатель индекс доходности затрат составит 1,78.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях (в т.ч. в изданиях, рекомендованных ВАК - № 1 – 3):

1. Ибатуллин, Р.Р., Хисаметдинов, М.Р. Биополимеры-полисахариды для увеличения нефтеотдачи пластов [Текст] / Ибатуллин Р.Р., Глумов И.Ф., Хисаметдинов М. Р. // Нефтяное хозяйство. – 2006, № 3. – С. 46 – 47.

2. Ибатуллин, Р.Р., Хисаметдинов, М.Р. Новые технологии увеличения охвата пластов заводнением [Текст] / Ибатуллин Р.Р., Хисаметдинов М.Р. Гаффаров Ш.К. и др. // Нефтяное хозяйство. 2007, №7. – С. 46 – 49.

3. Хисаметдинов, М.Р., Гамаюрова, В.С. Влияние состава питательной среды на рост культуры *Xanthomonas campestris* и синтез экзополисахарида ксантана [Текст] / Хисаметдинов М.Р., Гамаюрова В.С., Сагдеева Р.Р. и др. // Вестник КГТУ, - 2009, № 2.– С.104 – 110.

4. Хисаметдинов, М.Р. Использование микробного экзополисахарида для увеличения нефтеотдачи [Текст] / Хисаметдинов, М.Р, Лакомкин В.Н., Уваров С.Г. // Биотехнология: состояние и перспективы развития: Материалы II Международного конгресса М.: ЗАО «ПИК «Максима», РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2003 – часть 1, С. 266 – 267.

5. Ибатуллин, Р.Р., Хисаметдинов, М.Р. Производство и применение ксантанового экзополисахарида на месторождениях ОАО "Татнефть" [Текст] / Ибатуллин Р.Р., Борзенков И.А., Хисаметдинов М.Р. и др. // Биотехнология: состояние и перспективы развития: Материалы III Международного конгресса М.: ЗАО «ПИК «Максима», РХТУ им Д.И. Менделеева, 2005 – часть 2, С. 250 – 251.

6. Хисаметдинов, М.Р. Комплексные исследования свойств полисахаридных полимеров и их использование для увеличения нефтеотдачи [Текст] / Хисаметдинов М.Р., Латыпов Р.Р., Царева Н.И. и др. // VI конгресс нефтепромышленников России. "Проблемы освоения трудноизвлекаемых запасов углеводородов" (Уфа, 25 мая 2005): Научные труды / Уфа, Монография, 2005. – С. 126 -130.

7. Ибатуллин, Р.Р., Хисаметдинов, М.Р. Технология увеличения нефтеотдачи пластов с использованием ксантановых биополимеров [Текст] / Р.Р. Ибатуллин, Хисаметдинов М.Р., Царева Н.И. // В сборнике: Новые ресурсосберегающие технологии недропользования и повышения нефтеотдачи. – М.: Институт нефтегазового бизнеса, 2006. – С. 309 – 313.

8. Хисаметдинов, М.Р. Исследование синергетических эффектов в растворах эфиров целлюлозы и ксантана с целью выравнивания проницаемостной неоднородности пористых сред. "Эфиры целлюлозы и крахмала: синтез, свойства, применение" [Текст] / Хисаметдинов М.Р. // Материалы 11-й Международной научно-технической конференции 15 –18 мая 2007 г., Владимир. ООО Издательский дом "Посад" г.Владимир, 2007 г., - С.213–216.

9. Хисаметдинов, М.Р. Анализ применения ксантановых полисахаридов для увеличения нефтеотдачи пластов на месторождениях ОАО "Татнефть" [Текст] / Елизарова Т.Ю., Хисаметдинов М.Р., Рахматуллина М.Н. // Повышение нефтеотдачи пластов на поздней стадии разработки нефтяных месторождений и комплексное освоение высоковязких нефтей и природных битумов: Материалы Международной научно-практической конференции. Казань: Изд-во "Фэн", 2007. – С. 239 – 243.

10. Хисаметдинов, М.Р. Изучение гелеобразования в растворах ксантана для разработки технологии ограничения притока вод [Текст] / Хисаметдинов М.Р., Абросимова Н.Н. // Материалы IV Всероссийской научно-практической конференции "Нефтепромысловая химия", 26-27 июня 2008 г. ООО "Интерконтакт Наука", 2008, - С. 52 – 54.

11. Хисаметдинов, М.Р. Пилотные испытания новой технологии ограничения притока воды на основе микробного полисахарида ксантана [Текст] / Хисаметдинов М.Р., Яхонтова О.Е. // Сборник научных трудов ТатНИПИнефть. М.: ОАО "ВНИИОЭНГ". – 2008. – С. 194 – 198.

12. Хисаметдинов, М.Р. Результаты применения ксантановых полисахаридов для ограничения притока воды в НГДУ "Ленингорскнефть" [Текст] / Хисаметдинов М.Р. // Актуальные проблемы поздней стадии освоения нефтегазодобывающих регионов: Материалы Международной научно-практической конференции. – Казань: Изд-во "Фэн", 2008. – С. 434 – 437.

13. Пат. 2285785 Российская Федерация, МПК Е 21 В 43/22, С 09 К 8/90. Способ регулирования профиля приемистости нагнетательной скважины и способ ограничения водопритока в добывающей скважине [Текст] / Ибатуллин Р.Р., Уваров С.Г., Хисаметдинов М.Р., Глумов И.Ф., Слесарева В.В., Рахимова Ш.Г., Хисамов Р.С. ; заявитель и патентообладатель Татар. науч.-исслед. и проек. ин-т нефти. – № 2005104912/03 ; заявл. 22.02.2005 ; опубл.20.10.2006, Бюл. № 29.

14. Пат. 2347897 Российская Федерация, МПК Е 21 В 43/22, С 09 К 8/90. Способ регулирования профиля приемистости нагнетательной скважины и ограничения водопритока в добывающей скважине. [Текст] / Ибатуллин Р.Р., Хисамов Р.С., Хисаметдинов М.Р., Ганеева З.М., Абросимова Н.Н., Яхина О.А.; заявитель и патентообладатель Татар. науч.-исслед. и проек. ин-т нефти. – № 2007122581/03 ; заявл. 15.06.2007 ; опубл.27.02.2009, Бюл. № 6.