

ГЕЛЕОБРАЗУЮЩАЯ КОМПОЗИЦИЯ ПОЛИАКРИЛАМИДА И СОЛЕЙ АЛЮМИНИЯ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ ПЛАСТОВ

Л. К. Алтуннина, Е. М. Березина, В. Н. Манжай, Ю. Р. Насибуллина, Н. Н. Шелест
(Институт химии нефти СО РАН, Томский государственный университет)

Ключевые слова: нефть, полиакриламид, вязкость, гель, нефтеотдача
Key words: crude oil, polyacrylamide, viscosity, gel, oil recovery

При добыче нефти происходит быстрое истощение высокопроницаемых зон сложно построенных пластов, в то время как низкопроницаемые пропластки оказываются мало затронутыми заводнением. Поэтому имеется насущная потребность в разработке новых технологий, позволяющих регулировать направление и скорость фильтрационных потоков и тем самым повышать количество извлекаемой нефти. С этой целью в настоящее время для выравнивания фронта вытесняющего флюида широко применяются полимерные растворы [1], в частности, водные растворы полиакриламида (ПАА) или вязкие гелеобразные композиции.

В Институте химии нефти СО РАН разработаны научные основы и промышленная технология для селективного блокирования промытых высокопроницаемых зон закачкой в пласт растворов низкомолекулярных соединений, способных под действием тепловой энергии пласта генерировать в нем высокопластичные неорганические гели [2]. Исходная композиция для получения геля представляет маловязкий водный раствор ($\eta \sim 1$ мПа·с), содержащий карбамид (4% и выше) и соль алюминия (2% и выше). Вследствие гидролиза соли сильной кислоты и слабого основания (хлорид или сульфат алюминия) раствор обладает кислотными свойствами (рН $\sim 2,5 - 3$). Под действием повышенной температуры (343 К и выше) с течением времени [3] происходит гидролиз карбамида с выделением углекислого газа и аммиака. Углекислый газ большей частью абсорбируется в углеводородной фазе и снижает её вязкость, а растворение аммиака в воде сопровождается её подщелачиванием и повышением рН от 3 до 9. В процессе гидролиза карбамида и уменьшения кислотности среды во всем объёме раствора происходит мгновенное образование геля гидроксида алюминия при рН = 4 – 5, который является тиксотропным псевдопластичным телом коагуляционной структуры. Как показано нашими реологическими исследованиями на ротационном вискозиметре [4], гелеобразование через определенный промежуток времени сопровождается почти мгновенным и резким возрастанием вязкости. Например, у водного раствора, содержащего 8 % AlCl_3 и 15 % $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ в процессе гелеобразования при температуре 363 К, вязкость водной системы при скорости сдвига 5 с^{-1} за 24 часа возрастает на два порядка (от 1 мПа·с до 100 мПа·с). При дальнейшем увеличении времени термостатирования вязкость постепенно уменьшается вследствие синерезиса геля, что указывает на процесс его рекристаллизации, сопровождающийся частичным разрушением коагуляционной структуры.

Для предотвращения разрушения неорганического геля и придания ему эластичности в исходном растворе, содержащем значительно меньшие количества карбамида (1%) и соли алюминия (0,5%), предварительно растворили также полиакриламид (0,5%). Полученный таким образом водный раствор полимера и низкомолекулярных соединений, вследствие гидролиза соли алюминия, имеет слабокислый характер (рН = 4), поэтому обладает ещё меньшей вязкостью ($\eta = 5,5$ мПа·с) по сравнению с нейтральным полимерным раствором без соли ($\eta = 11,4$ мПа·с). В ходе многочасового термостатирования при 363 К полученного комбинированного раствора (полиакриламид + соль + карбамид) и раствора, содержащего только полимер без растворенной соли алюминия и карбамида, наблюдали изменение физико-химических свойств сравниваемых систем (таблица). В первом растворе отмечено заметное увеличение вязкости и рост рН среды, а второй раствор оказался совершенно индифферентен к действию температуры.

Время термостатирования образцов при 363 К, ч	0,5 мас. %, полиакриламид 0,5 мас.%, хлорид алюминия 1,0 мас. %, карбамид 98,0 мас. % вода		0,5 мас. %, полиакриламид 99,5 мас. %, вода	
	η , мПа·с	рН	η , мПа·с	рН
0	5,5	4,0	11,4	7,0
4	7,6	4,5	11,4	7,0
8	14,1	5,0	11,4	7,0
12	42,2	5,5	11,4	7,0
16	82,6	6,0	11,4	7,0
20	98,0	7,0	11,4	7,0
24	110,0	8,0	11,4	7,0
36	128,0	8,5	11,4	7,0
48	130,0	9,0	11,4	7,0

Если увеличение рН среды в первом растворе является следствием разложения карбамида, то сопутствующее изменение его вязкости требует отдельного объяснения. В работах [2,3] показано, что при столь малых концентрациях карбамида (1 % и менее) и соли алюминия (0,5 % и менее) в отсутствие полимера образуется не сплошной гель, а маловязкий водный раствор с включениями фрагментов диспергированного золя.

Следовательно, рост вязкости комбинированной системы с растворенным полимером обусловлен не образованием пространственной структуры неорганического геля гидроксида алюминия, а химической «сшивкой» цепей полиакриламида в пространственный каркас через трехвалентный катион Al^{3+} . Возможность такого структурирования системы появляется вследствие щелочного гидролиза, которому подвергается полиакриламид после протекания термического разложения карбамида и возрастания рН среды. В результате гидролиза полиакриламида [5] происходит частичная замена аминогрупп в боковом заместителе мономерного звена исходной полимерной цепи $-\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CONH}_2)-$ на гидроксильные группы с образованием водорастворимого сополимера акриламида и акриловой кислоты $-\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CONH}_2)-$ $-\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{COOH})-$. Появление в структуре макромолекулярной цепи карбоксильных групп благоприятствует протеканию

реакции нейтрализации между звеньями акриловой кислоты различных цепей и молекулами гидроксида алюминия с образованием трехмерной полимерной сетки, обладающей упругими свойствами и несклонной к синерезису.

Синтез полиакриламида может быть осуществлен несколькими способами [5]. Одним из простейших способов [6], который мы использовали для проведения лабораторных исследований и который может быть легко реализован в промышленных условиях, является получение полимера в водном растворе по радикальному механизму с использованием в качестве инициатора персульфата аммония. Через проточный реактор непрерывного действия с заданной объёмной скоростью пропускали водный раствор мономера (акриламида) и инициатора определенных концентраций. В результате на выходе получали вязкий раствор полиакриламида. Реактором являлась металлическая трубка из нержавеющей стали, снабженная внешней «рубашкой» для подачи в неё теплоносителя (вода при температуре 343 – 363 К). По мере продвижения по цилиндрическому каналу реактора раствор мономера прогревался до температуры термического распада инициатора, и начиналась полимеризация. Задавая определенную скорость прокачки реакционной смеси и зная геометрические параметры трубки реактора (длину и радиус), регулировали время пребывания раствора в реакционной зоне, следовательно, и степень превращения мономера в полимер (конверсию), а также концентрацию и вязкость выходящего раствора полимера.

Например, после проведения нескольких экспериментов с разной скоростью прокачки (времени пребывания в реакционной зоне при температуре 353 К) раствора с начальной концентрацией мономера $C_{\mu} = 80 \text{ кг/м}^3$ получили типичную кинетическую кривую для радикальной полимеризации (рис. 1), откуда следует, что полная конверсия (100 %) мономера в полимер в данных условиях опыта происходит примерно через 60 минут.

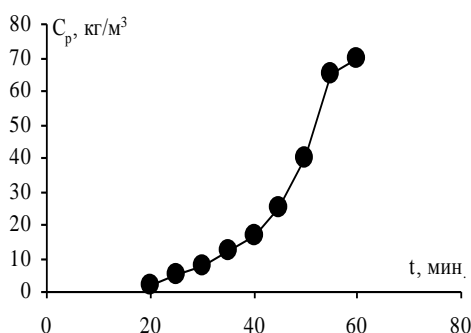


Рис. 1.
Изменение концентрации
полиакриламида в процессе
синтеза

Ранее проведенными нами экспериментами показано [7], что при синтезе полиакриламида выполняются известные закономерности радикальной полимеризации, в соответствии с которыми $M = K \cdot \frac{C_{\mu}}{C_i^{1/2}}$, то есть молекулярная масса

образующегося полимера (M) пропорциональна исходной концентрации мономера (C_{μ}) и обратнопропорциональна корню квадратному из концентрации инициатора (C_i). Следовательно, варьируя соотношение компонентов в реакционной смеси, можно синтезировать продукт с определенными характеристиками. Получение полимерных образцов с заданной молекулярной массой важно потому, что физико-химические и технологические свойства полимеров и вытесняющих композиций на их основе в значительной степени зависят от этой величины. Например, для приготовления полимерного раствора и получения из него геля с заданной вязкостью после «сшивки» полимерных цепей требуется тем меньше полимера, чем выше молекулярная масса образца.

Наработанный в ходе полимеризации высоковязкий концентрат ПАА (5 – 10%) разбавляли водой до значительно меньшей концентрации полимера (0,5%), растворяли в разбавленном полимерном растворе необходимые количества карбамида (1 %) и соли алюминия (0,5%) и полученную композицию закачивали в пористый керновый материал различной проницаемости. Экспериментальную проверку способности перераспределять фильтрационные потоки приготовленной композиции проводили на установке (рис. 2).

Колонки, моделирующие пористую структуру пласта, набивали диспергированным керновым материалом и путем вакуумной пропитки заполняли нефтью. Затем насосом нагнетали воду с постоянным объёмным расходом $Q_{\text{общ}}$ под давлением $\Delta P = P_2 - P_1$ в параллельные колонки длины L и радиуса R .

По объёмной скорости накопления жидкости в двух мерниках на выходе из колонок Q_1 и Q_2 оценивали её подвижность в пористой среде, пропитанной нефтью. Согласно закону Дарси $Q = \frac{k}{\eta} \cdot \frac{\Delta P}{L} \cdot \pi R^2$, объёмный расход через пористую среду пропорционален подвижности k/η , где k – проницаемость, η – динамическая вязкость. Из формулы Дарси следует, что чем выше вязкость прокачиваемого флюида, тем меньше объёмный расход жидкости через пористую среду (первую или вторую колонки).

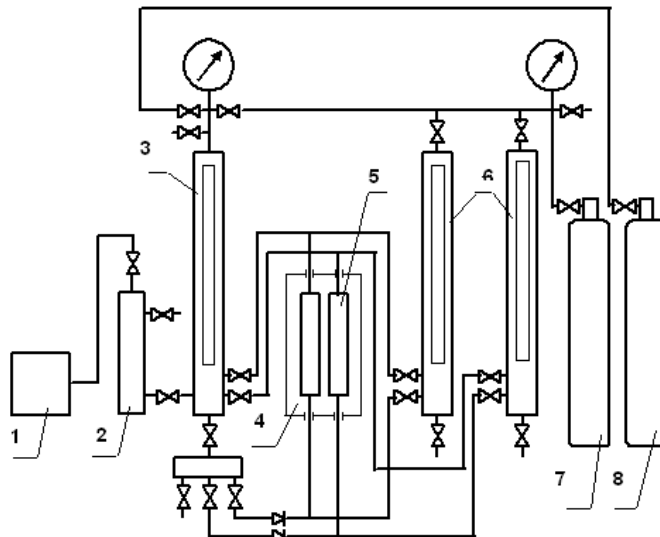


Рис. 2. Схема установки для определения коэффициента вытеснения нефти и изучения фильтрации жидкостей при моделировании пластовых условий:

1 – поршневой насос; 2 – контейнер с композицией; 3 – демпфер-мерник;
4 – термошкаф; 5 – колонки с пористой средой; 6 – мерники для нефти и воды;
7, 8 – баллоны с азотом для моделирования пластового давления в колонках

Технологическая схема лабораторной установки (см. рис. 2) позволяет при проведении экспериментов по нефтевытеснению закачивать из контейнера (2) через демпфер-мерник (3) в колонки с диспергированным керновым материалом оторочки композиций с различными химическими реагентами. Проверку возможности вытеснения проводили на двух параллельных колонках с одинаковой проницаемостью $k_1 = k_2 = 2,0 \text{ мкм}^2$, которые предварительно пропитали нефтью до насыщения. При нагнетании воды в колонки происходило равномерное вытеснение из них нефти, то есть установилось соотношение расходов $Q_1 : Q_2 = 1 : 1$. Затем во вторую колонку закачали оторочку композиции, содержащей 4,0 % хлорида алюминия и 15,0 % карбамида, и подвергли колонку термостатированию в шкафу при 363 К в течение 36 ч, после чего продолжили нагнетание воды. Установившееся соотношение потоков $Q_1 : Q_2 = 8 : 1$ свидетельствует об образовании во второй колонке высоковязкого неорганического геля. При повторении аналогичного опыта с композицией, содержащей 0,5 % хлорида алюминия, 1,0 % карбамида и 0,5 % полиакриламида и закачанной во вторую колонку, после её термостатирования наблюдали ещё большее подавление фильтрации через вторую колонку и установление соотношения расходов $Q_1 : Q_2 = 12 : 1$. Этот экспериментальный факт свидетельствует о лучшей блокирующей способности геля, содержащего полиакриламид.

Также проведены эксперименты на двух параллельных колонках с различной проницаемостью $k_1 = 0,5 \text{ мкм}^2$ и $k_2 = 2,0 \text{ мкм}^2$, которые пропитали нефтью до насыщения $V_1 = 18 \text{ см}^3$ и $V_2 = 30 \text{ см}^3$. Нагнетание в них воды в количестве суммарного порового объёма (48 см^3) привело к вытеснению из первой колонки 10 % содержащейся в ней нефти (2 см^3), а из второй колонки было вытеснено 70 % нефти (21 см^3) и затем через неё произошел прорыв воды (25 см^3). Соотношение объёмных расходов в начальный момент времени (до прорыва воды) составляло $Q_1 : Q_2 = 1 : 10$, а затем вся нагнетаемая вода фильтровалась через вторую (высокопроницаемую) колонку. Общий коэффициент нефтевытеснения из двух колонок составил $[(2 + 21)/(18 + 30)] \times 100\% = 48\%$. Заполнение второй (обводненной) колонки композицией, содержащей 0,5 % полиакриламида, 0,5 % хлорида алюминия и 1,0 % карбамида, термостатирование её при 363 К в течение 36 часов привело к перераспределению фильтрационных потоков в соотношении $Q_1 : Q_2 = 7 : 1$, то есть в пользу изначально низкопроницаемой колонки. В результате такого перераспределения после прокачивания ещё одного порового объёма воды количество вытесненной нефти (11 см^3) из первой колонки достигло 60 %, что привело к увеличению суммарного коэффициента нефтевытеснения из двух колонок до $[(11 + 21)/(18 + 30)] \times 100\% = 67\%$.

Таким образом, гелеобразующая композиция, включающая полиакриламид, соль алюминия и карбамид, способна селективно блокировать обводненные зоны пласта, в результате чего увеличивается количество дополнительно вытесненной нефти из низкопроницаемых областей. Преимуществом этой композиции является использование исходных реагентов (карбамида и соли алюминия) в значительно меньших количествах по сравнению с композицией, образующей неорганический гель, а также возможность непосредственно на промысле по простейшей технологии синтезировать полиакриламид для её приготовления, что значительно понизит стоимость закачиваемого раствора. Другим достоинством этой системы является то, что в ней для загущения раствора полиакриламида используются соли алюминия, а не часто применяемые в настоящее время соединения хрома, которые содержат атомы металла переменной валентности, поэтому являются экологически вредными.

Работа выполнена при поддержке Федерального агентства по образованию Минобрнауки РФ (ФЦП «Кадры» «Разработка научно-обоснованных подходов к получению и тестированию антитурбулентной эффективности присадок на основе карбоцепных полимеров для использования их в энергосберегающих технологиях трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов», государственный контракт № П1345 от 02.09.2009.)

Список литературы

1. Григорашенко Г. И., Зайцев Ю. В., Кукин В. В. и др. Применение полимеров в добыче нефти. - М.: Недра. 1978.
2. Алтунина Л. К., Кувшинов В. А. Увеличение нефтеотдачи пластов композициями ПАВ. - Новосибирск: Наука. 1995. - 197 с.
3. Кувшинов В. А., Алтунина Л. К., Стасева Л. А. Кинетика гелеобразования в системе соль алюминия – карбамид – вода. В сб.: Физико-химические свойства растворов и дисперсий. - Новосибирск: Наука. 1992. - С.18 – 24.

4. Кувшинов В. А., Манжай В. Н., Алтунина Л. К. Реологическое исследование системы соль алюминия – карбамид – вода. В сб.: Физико-химические свойства растворов и дисперсий. – Новосибирск: Наука. 1992. - С.24 – 30.
5. Абрамова Л. И., Байбурдов Т. А., Григорян Э. П. и др. Полиакриламид. - М.: Химия. 1992.
6. Березина Е. М., Волкова Г. И., Манжай В. Н. Практикум по синтезу полимеров. Томский государственный университет. 2007. - 166 с.
7. Манжай В. Н., Сарычева Г. А., Березина Е. М. Совместное использование вискозиметрического и турбореометрического методов для определения молекулярной массы полиакриламида. Высокомолекулярные соединения. 2003. Т.45, №2. - С. 363-368.

Сведения об авторах

Алтунина Любовь Константиновна, д. т. н., профессор, директор Института химии нефти СОРАН, заведующая кафедрой высокомолекулярных соединений и нефтехимии Томского государственного университета, г. Томск, тел.: 8(3822)491-623

Березина Елена Михайловна, к. х. н., доцент кафедры «Высокомолекулярные соединения и нефтехимия», Томский государственный университет, г. Томск, тел.: 8(3822)492-457

Манжай Владимир Николаевич, д. х. н., старший научный сотрудник Института химии нефти СОРАН и доцент кафедры высокомолекулярных соединений и нефтехимии Томского государственного университета, г. Томск, тел.: 8(3822)492-457; e-mail: mang@ipc.tsc.ru, моб. тел. 89138647729

Насибуллина Юлия Рифкатовна, магистрант кафедры «Высокомолекулярные соединения и нефтехимия», Томский государственный университет, г. Томск, тел.: 8 (3822)492-457

Шелест Наталья Николаевна, аспирант кафедры «Высокомолекулярные соединения и нефтехимия», Томский государственный университет, г. Томск, тел.: 8(3822)492457

Altunina L. K., DSc, professor, Director of Petroleum Chemistry Institute, SB RAS, head of the chair «High Molecular Compounds and Petroleum Chemistry» of Tomsk State University, phone: 8(3822) 491-623

Berezina E. M., Candidate of Sciences in Chemistry, professor associate of the chair «High molecular compounds and petroleum chemistry», Tomsk State University, phone: 8(3822) 491-623

Manzhay V. N., DSc in Chemistry, senior scientific worker, Petroleum Chemistry Institute, SB RAS, professor associate of the chair «High Molecular Compounds and Petroleum Chemistry», Tomsk State University, phone: 8(3822)492457; e-mail: mang@ipc.tsc.ru, cell phone: 89138647729

Nasibullina Yu. R., undergraduate of the chair «High Molecular Compounds and Petroleum Chemistry», Tomsk State University, phone: 8 (3822)492457

Shelest N. N., postgraduate student of the chair «High Molecular Compounds and Petroleum Chemistry», Tomsk State University, phone: 8 (3822)492457