

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ІВАНО-ФРАНКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ НАФТИ І ГАЗУ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ПАТРА ВОЛОДИМИР ДАНИЛОВИЧ

УДК 622.276:621.039:678

ДИСЕРТАЦІЯ

**УДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЙ ФІЗИКО-ХІМІЧНОГО
ДІЯННЯ НА НАФТОВИЙ ПОКЛАД І ПРИВИБІЙНУ ЗОНУ
СВЕРДЛОВИНИ**

05.15.06 – Розробка нафтових і газових родовищ

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук (доктора філософії).

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ В.Д. Патра

Науковий керівник Акульшин Олександр Олексійович, доктор технічних наук,
доцент

Івано-Франківськ – 2018

АНОТАЦІЯ

Патра В.Д. Удосконалення технологій фізико-хімічного діяння на нафтовий поклад і привибійну зону свердловини. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук (доктора філософії) за спеціальністю 05.15.06 – Розробка нафтових і газових родовищ. – Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу Міністерства освіти і науки України, м. Івано-Франківськ, 2018 р.

Дисертацію присвячено вдосконаленню технологій фізико-хімічного діяння на нафтовий поклад і привибійну зону свердловини.

Проблема підвищення ефективності видобування нафти є і залишається одною з найголовніших і актуальних проблем використання ресурсів та запасів нафти. Велике розмаїття геологічних умов залягання нафтових покладів, різні фізико-фільтраційні властивості продуктивних пластів і відповідно різні термобаричні умови видобування нафти, зумовлюють велику диференціацію вироблення запасів нафти по площі і продуктивному розрізу, не дають змоги забезпечувати стабільний видобуток нафти та досягнути високого коефіцієнта нафтовилучення. В результаті значні запаси нафти залишаються в надрах Землі і не використовуються для потреб суспільства.

В умовах гострого дефіциту вуглеводневої сировини важлива роль у покращенні паливно-енергетичного балансу України відводиться як удосконаленню методів вилучання нафти із покладів, так і підвищення, а то й стабілізації поточного видобутку нафти шляхом діяння і на поклад в цілому, і на привибійну зону пласта. Істотно збільшити коефіцієнт нафтовилучення можна шляхом фізико-хімічного діяння, зокрема застосуванням термохімічних методів діяння як на поклад, так і привибійну зону пласта.

Ідея роботи полягає в комплексному поєднанні термохімічних ефектів із іншими фізико-хімічними і гідромеханічними ефектами при вилучанні нафти із покладу.

Метою роботи є підвищення ефективності (технологічної та економічної) видобування нафти шляхом створення та впровадження в промислову практику нових технологій діяння на поклад і привибійну зону пласта на основі розширення реагентної бази (термохімічних реакцій та хімічних реагентів).

Проаналізовано технічні та технологічні методи підвищення ефективності процесів видобування діянням на поклад і привибійну зону пласта з використанням термохімічних та інших ефектів.

Розроблено технологію використання нафторозчинних реагентів для формування теплової облямівки і змішаного витіснення нафти із пласта. Досліджено використання флотаксиду – важких побічних продуктів (ВПП), як відходу виробництва оцтового ангідриду – для підвищення нафтовилучення із заводнених зон пластів.

Вперше експериментально і теоретично встановлено та досліджено здатність нафторозчинного флотаксиду екзотермічно взаємодіяти із водними розчинами лугів, що уможлиблює використання їх для підвищення нафтовилучення із заводнених об'ємів покладу з комплексним поєднанням ефектів термохімічного і змішаного витіснення нафти в одній технології, котрі забезпечують приріст коефіцієнта нафтовилучення до 10–13 %.

Розроблено наукові основи проведення термохімічних реакцій на основі рідинних хімічних реагентів для отримання принципово нових технологій діяння на привибійну зону свердловини.

Експериментально встановлено можливість внутрішньопластового утворення теплової облямівки послідовно запомповуваними рідинними хімічними реагентами при термохімічному діянні на привибійну зону пласта і поклад.

Експериментально розкрито фізико-хімічні ефекти при послідовному нагнітанні соляної кислоти та гідроксиду аміаку (також гідроксиду натрію) і формальдегіду та аміаку з метою термохімічного діяння на привибійну зону пласта.

Вперше експериментально розкрито механізм зміни проникності кварцевого пористого середовища і формування безпосередньо в пласті теплової облямівки при кислотолужному діянні.

Розроблено технологію вибіркової дії на привибійну зону пласта з метою інтенсифікації припливу вуглеводнів і ізоляції пластових вод. Розроблено принципово нову технологію дії на привибійну зону пласта з використанням порівняно дешевих, рідинних хімічних реагентів для підвищення продуктивності свердловин, а також технологію селективної дії на привибійну зону свердловини з використанням кристалосольватів.

Вперше досліджено здатність кристалічного хлористого кальцію і водного розчину діетиленгліколю в умовах вибою свердловини утворювати термотривкі, механічно міцні і непроникні сольватні структури із використанням їх для тимчасової ізоляції високопроникних каналів (із функцією пакера) перед селективним фізико-хімічним діянням на привибійну зону і газота нафтовий поклад.

Розроблено технологічні засади процесів інтенсифікації розробки нафтових родовищ на основі екзотермічної взаємодії рідинних хімічних реагентів безпосередньо в пласті.

Розроблено та промислово впроваджено технології з використанням термохімічного діяння на привибійну зону пласта на основі рідинних хімічних реагентів. Досліджено і впроваджено технологію селективного діяння на привибійну зону пласта з використанням кристалосольватів.

Для нафтовидобувної галузі удосконалено ряд технологій підвищення нафтовилучення та інтенсифікації роботи видобувних і нагнітальних свердловин на основі застосування термохімічних процесів, зокрема:

- 1) за фізико-хімічним методом – технологію підвищення вилучення залишкової нафти із заводнених пластів (зон) шляхом послідовного запомповування дешевого вітчизняного нафторозчинного флотаксиду (важких побічних відходів виробництва оцтового ангідриду) і водного розчину лугу (гідроксидів амонію, натрію чи калію), в якій поєднуються ефекти

термохімічний, змішаного витіснення і зниження нестійкості фронту витіснення фаз;

2) технології кислотолужного оброблення – підвищення продуктивності видобувних і приймальності нагнітальних свердловин та повноти витіснення нафти за п'ятьма технологічними схемами на основі подавання в тріщини пласта або на вибій свердловини луку – гідроксидів натрію (у рідинному або кристалічному вигляді, із або без піску і гранульованого магнію), калію чи амонію і розчину соляної кислоти (в стехіометричному співвідношенні або з надлишком), в яких поєднуються ефекти – тепловий, кислотного і лужного діяння (у разі модифікації із піском та магнієм і механічного та гідродинамічного ефектів – закріплення тріщин пласта, виділення газоподібного водню), із попередньою тимчасовою ізоляцією високопроникних інтервалів кристалосольватами (селективне діяння) або без неї;

3) три технології селективного діяння на привибійну зону пласта солянокислотним розчином (або за іншим фізико-хімічним методом) із тимчасовою ізоляцією окремих інтервалів чи тріщин продуктивного пласта кристалосольватами (на основі сухого хлористого кальцію і водного розчину діетиленгліколю, де відбувається процес фізико-хімічного розчинення).

Ключові слова: термохімічна дія, продуктивність, хімічні реагенти, неоднорідні пласти, оброблення привибійної зони пласта, кристалосольват.

ABSTRACT

Patra V.D. Improvement of technologies of physical and chemical action on the oil deposit and bottom-hole well zone. – Qualifying scientific work on rights of manuscript.

Thesis of the Candidate of Technical Sciences (Doctor of Philosophy) scientific degree gaining according to the major 05.15.06 – Development of Oil and Gas Fields. – Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas of the Ministry of education and science of Ukraine, Ivano-Frankivsk, 2018.

The thesis is devoted to improvement of technologies of physical and chemical action on the oil deposit and bottom-hole well zone.

The problem of the increase of efficiency of oil production is and remains one of the most important and actual problems of the use of resources and reserves of oil. The large variety of geological conditions of bedding of oil deposits, different physical and filtrational properties of productive formations and different thermobaric conditions of oil production respectively cause large differentiation of extraction of reserves of oil on area and productive section, does not give an opportunity to ensure the stable production of oil and reach high oil recovery factor. As a result the considerable reserves of oil remain in the bowels of the Earth and are not used for the necessities of society.

Both the improvement of methods of extraction of oil from deposits and increase or even stabilizing the current production of oil by action on the deposit on the whole and on the bottom-hole formation zone as well play an important role in the improvement of fuel and energy balance of Ukraine in conditions of sharp deficit of hydrocarbon raw material. Substantial increase of the oil recovery factor is possible by the physical and chemical action, in particular by application of thermochemical methods of action both on the deposit and on the bottom-hole formation zone.

The idea of the work consists in the complex combination of thermochemical effects with other physical and chemical and hydromechanical effects during recovery of oil from the deposit.

The aim of the work is the increase of efficiency (technological and economic) of oil production by creation and introduction into industrial practice new technologies of action on the deposit and bottom-hole formation zone on the basis of expansion of the base of reagents (thermochemical reactions and chemical reagents).

The technical and technological methods of increase of the efficiency of processes of oil production by the action on the deposit and bottom-hole formation zone using thermochemical and other effects have been analysed.

The technology of the use of oil-soluble reagents for forming the thermal fringe and mixed displacement of oil from formation has been developed. The use of flotaxid (heavy by-products as waste of the production of acetic anhydride) for the increase of oil recovery from the water flooded zones of formations has been researched.

For the first time the ability of oil-soluble flotaxid to interact exothermically with water solutions of alkalis has been experimentally and theoretically determined and researched. This makes possible the use of them for the increase of oil recovery from the water flooded volumes of deposit with complex combination of effects of the thermochemical and mixed displacement of oil in one technology that ensure the increase of oil recovery factor of 10 – 13 %.

Scientific fundamentals of carrying out thermochemical reactions on the basis of liquid chemical reagents to get fundamentally new technologies of action on the bottom-hole well zone have been developed.

The possibility of intra-formation forming of the thermal fringe by sequently pumped liquid chemical reagents at thermochemical action on the bottom-hole formation zone and deposit has been experimentally determined.

Physical and chemical effects have been experimentally discovered at the sequent pumping hydrochloric acid and ammonia hydroxide (sodium hydroxide as well) and formaldehyde and ammonia for thermochemical action on the bottom-hole formation zone.

For the first time the mechanism of change of permeability of quartz porous medium and forming the thermal fringe directly in the formation at the acid-alkaline action has been experimentally discovered.

The technology of selective action on the bottom-hole formation zone for intensification of inflow of hydrocarbons and shutoff of formation waters has been developed. Fundamentally new technology of action on the bottom-hole formation

zone by the use of comparatively cheap, liquid chemical reagents for the increase of the productivity of wells, and also the technology of the selective action on the bottom-hole well zone by the use of crystalline solvates have been developed.

For the first time the ability of crystalline calcium chloride and water solution of diethylene glycol in conditions of the bottom of the well to form heat-resistant, mechanically strong and impermeable solvate structures has been researched. These structures could be used for the temporary shutoff of high-permeability channels (with the function of packer) before the selective physical and chemical action on the bottom-hole formation zone and and gas and oil deposit.

Technological principles of processes of intensification of development of oil fields have been developed on the basis of exothermic interaction of liquid chemical reagents directly in the formation.

Technologies by the use of thermochemical action on the bottom-hole formation zone on the basis of liquid chemical reagents have been developed and industrially introduced. The technology of selective action on the bottom-hole formation zone by the use of crystalline solvates has been researched and introduced.

For oil production industry the row of technologies of the increase of oil recovery and intensification of operation of producing and injection wells have been improved on the basis of application of thermo-chemical processes, in particular:

1) on the physical and chemical method – that is the technology of increase of recovery of irreducible oil from water flooded formations (zones) by sequent injection of cheap native oil-soluble flotaxid (heavy by-products of the production of acetic anhydride) and water solution of alkali (ammonia, sodium or potassium hydroxide) in which thermo-chemical effect, effect of mixed displacement and effect of decline of instability of the front of displacement of phases are combined.

2) technologies of acid-alkaline treatment – that is the increase of the productivity of producing wells and injectivity of injection wells and completeness of displacement of oil according to five technological diagrams on the basis of pumping alkali – sodium hydroxide (in a liquid or crystalline kind, with or without sand and granular magnesium), potassium hydroxide or ammonia

hydroxide and solution of hydrochloric acid (in stoichiometrical ratio or with surplus) into cracks of formation or to the bottom of the well. In these technologies such effects as thermal, the effect of acid and alkaline action (in the case of modification with sand and magnesium and mechanical and hydrodynamic effects that is fixing of cracks of formation, liberation of gaseous hydrogen) with the previous temporary shutoff of high-permeability intervals by crystalline solvates (selective action) or without it are combined.

3) three technologies of selective action on the bottom-hole formation zone by hydrochloric acid solution (or according to other physical and chemical method) with the temporary shutoff of some intervals or cracks of productive formation by crystalline solvates (on the basis of dry calcium chloride and water solution of the diethylene glycol where the process of physical and chemical dissolution takes place).

Keywords: thermochemical action, productivity, chemical reagents, heterogeneous formations, treatments of bottom-hole formation zone, crystalline solvate.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

Публікації в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. **Патра В.Д.** Закачка индикатора, как один из эффективных методов контроля и управления разработкой нефтяных месторождений. //Prace Instytutu Nafty i Gazu nr 137. PL ISSN 0209–0724, Krakow, 2006. С. 813 – 820.

2. **Патра В.Д.** Підвищення нафтовіддачі з використанням відходів виробництва оцтового ангідриду /*Розвідка і розробка нафтових і газових родовищ.* (Серія „Розробка та експлуатація нафтових і газових родовищ”: Державний міжвідомчий науково-технічний збірник.) Івано-Франківськ. 1995. Вип. 32. С. 104–110.

3. **Патра В.Д.** Тимчасова ізоляція в багатопластовому об’єкті для кислотної обробки низькопроникних інтервалів пласта /*Розвідка і розробка нафтових і газових родовищ.* (Серія „Розробка та експлуатація нафтових і газових родовищ” : Державний міжвідомчий науково–технічний збірник.) Івано-Франківськ. 1996. Вип. 33. С. 98–104.

4. Акульшин О.О., **Патра В.Д.** До питання про об’єднання двох пластів в один об’єкт розробки нафтового родовища /*Розвідка і розробка нафтових і газових родовищ.* (Серія „Розробка та експлуатація нафтових і газових родовищ”: Державний міжвідомчий науково-технічний збірник.) Івано-Франківськ. 1998. Вип. 35. (Том 3) С. 39–46.

5. **Патра В.Д.**, Акульшин О.І., Зарубін Ю.О. Деякі результати впровадження технології термохімічної обробки привибійної зони пласта // *Нафтова і газова промисловість.* 1998. № 3. С. 29–31.

6. Акульшин О.О., **Патра В.Д.** Індикаторний метод дослідження процесу розробки нафтонасичених пластів /*Нафтова і газова промисловість.* 1999. № 1. С. 34–36.

7. **Патра В.Д.** Використання відходів виробництва оцтового ангідриду для підвищення ефективності нафтовилучення /*Енергетика: економіка, технології, екологія.* 2001. №2. С. 51–54.

8. **Патра В.Д.**, Акульшин А.А. Энергосберегающая технология разработки трещиновато-пористых нефтенасыщенных пластов /*Актуальные проблемы устойчивого развития*. Под общей редакцией И.В.Недина, Е.И.Сухина. К.: О-во «Знание» Украины. 2003. С. 310–331.

9. Височанський З.М., **Патра В.Д.**, Бандура В.В. Водонабрякаючий полімерний матеріал ПОЛКАР, як один з ефективних хімічних реагентів з обмеження водоприпливу у видобувних свердловинах. /*Розвідка і розробка нафтових і газових родовищ*. (Серія „Розробка та експлуатація нафтових і газових родовищ” : Державний міжвідомчий науково-технічний збірник.) Івано-Франківськ. 2005. № 1 (14) С. 108–112.

10. Рудий М.І., **Патра В.Д.** Загущені кислоти. Загусники на основі полімерів та сополімерів акриламідю // *Проблеми нафтогазової промисловості*: Зб. наук. праць. Вип. 4. Київ. 2006. С.178 – 186.

11. Рудий М.І., **Патра В.Д.** Лужно–кислотні розчини як реагенти комбінованого впливу на привибійну зону пласта // *Науковий вісник ІФНТУНГ*. Івано-Франківськ. 2007. №1 (15). С.52–57.

12. Рудий М.І., **Патра В.Д.** Нові технології термохімічної дії на продуктивний пласт для інтенсифікації видобування вуглеводнів на родовищах України. // *Нафтогазова енергетика*. Всеукраїнський науково–технічний журнал. Київ. 2008. № 1(6). С. 14 – 22.

Публікації, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

13. Зарубін Ю.О., Єгер Д.О., **Патра В.Д.** Декольматація привибійної зони пласта з внутрішньосвердловинним нагрівом розчинника /*Збірник статей науково-технічної конференції професорсько-викладацького складу Івано-Франківського державного технічного університету нафти і газу*. Івано-Франківськ. 1995. с. 57.

14. **Патра В.Д.**, Акульшин О.І. Реагент ТПП, як ефективний інтенсифікатор нафтовидобутку /*Збірник доповідей науково-технічної конференції професорсько-викладацького складу Івано-Франківського*

державного технічного університету нафти і газу. (III частина) Івано-Франківськ. 1996. с 31.

15. Акульшин О.І., **Патра В.Д.**, Акульшин О.О. Визначення гідродинамічного зв'язку між водонагнітальною свердловиною і нафтовидобувними / *Збірник науково-технічної конференції професорсько-викладацького складу Івано-Франківського державного технічного університету нафти і газу (2 частина)*. Івано-Франківськ. 1997. с. 14.

16. Акульшин О.І., **Патра В.Д.** Технологія термохімічної обробки свердловин. /*Матеріали 5-ої Міжнародної конференції „Нафта–Газ України–98”*. Полтава. 1998. С. 142.

17. Акульшин О.О., Зарубін Ю.О., Височанський З.М., **Патра В.Д.**, Лилак М.М. Регулювання процесу витіснення нафти Бугруватівського родовища, з метою підвищення нафтогазовидобутку при використанні полімерної композиції Полікар. /*Матеріали науково-практичної конференції „Стан і перспективи розробки нафти і газу України”*. Івано-Франківськ. 2003. С. 177 – 180.

18. Акульшин О.О., Зарубін Ю.О., Височанський З.М., **Патра В.Д.**, Кукуєв А.Г. Впровадження технології визначення гідродинамічного зв'язку і швидкості фільтрації між водонагнітальними і нафтовидобувними свердловинами Чижівського нафтового родовища НГВУ „Полтаванафтогаз”. /*Матеріали науково-практичної конференції „Стан і перспективи розробки нафти і газу України”*. Івано-Франківськ. 2003. С. 175–177.

Авторські свідоцтва і патенти:

19. Патент України № 34745 А. Спосіб термохімічної обробки свердловин. Манюк С.В., Рудий М.І., Кукуєв А.Г., **Патра В.Д.**, Козак К.Г., Лобойко Л.М., Акульшин О.О. ВАТ „Укрнафта” НГВУ „Полтаванафтогаз”. Зареєстр. 15.03.2001 р.

20. Патент України № 52041 А. Спосіб обмеження водоприпливу у свердловину. Копач І.В., Акульшин О.О., Манюк С.В., Рудий М.І.,

Мачужак М.І., **Патра В.Д.**, Кукуєв А.Г. ВАТ „Укрнафта” НГВУ „Полтаванафтогаз”. Зареєстр. 16.12.2002 р. Бюл. № 12.

21. Патент України № 71930. Спосіб заводнення неоднорідних за проникністю пластів. Гнип М.П., Акульшин О.О., Петриняк В.А., Босяк О.В., **Патра В.Д.**, Рудий М.І., Пилипець І.А. ВАТ «Укрнафта». Зареєстр. 17.01.2005. Бюл. № 1.

22. Патент України № 72444. Спосіб обмеження водопрпливу у газових та газоконденсатних свердловинах. Манюк С.В., Рудий М.І., Садов А.М., Мачужак М.І., Акульшин О.О., Грушко Є.А., **Патра В.Д.** ВАТ «Укрнафта». Зареєстр. 15.03.2005. Бюл. № 3.

23. Патент України № 67393 А. Спосіб гідрофобізуючої обробки неоднорідних за проникністю пластів. Акульшин О.О., Гнип М.П., Петриняк В.А., Пилипець І.А., Немировська Л.В., **Патра В.Д.**, Ровенчак В.А., ВАТ «Укрнафта», Зареєстр. 16.10.2006. Бюл. № 10.

24. Позитивне рішення на винахід „Спосіб дослідження газового пласта” Височанський З.М., **Патра В.Д.**, Зарубін Ю.О., Синюк Б.Б. КП НВФ „Нафтовик-1”. Індекс МПК 7E21B49/00.

25. Патент України № 84839. Спосіб обмеження водопрпливу у свердловину. **Патра В.Д.**, Рудий М.І., Височанський З.М., Зазуляк О.М., Здольник Г.П., Верба Ю.В. Зареєстр. 11.11.2013. Бюл. № 21.

26. Патент України № 96360. Індикаторний спосіб вибору свердловин для проведення методів інтенсифікації на родовищі чи її ділянці. **Патра В.Д.**, Рудий М.І., Зазуляк О.М., Здольник Г.П., Верба Ю.В., Нікітін В.О. Зареєстр. 10.02.2015. Бюл. № 3.

Керівні документи на розроблені технологічні процеси:

27. СТП 320.00135390.034-2002. Технологія ізоляції водопрпливу у видобувні свердловини з використанням водонабрякаючих полімерів. Автори: Яцків М.П., Акульшин О.О., **Патра В.Д.** Наказ по ВАТ „Укрнафта” № 169 від 18.06.2003 р.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	5
РОЗДІЛ 1	
ОГЛЯД ДОСЛІДЖЕНЬ З ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ВИДОБУВАННЯ НАФТИ ФІЗИКО-ХІМІЧНИМ ДІЯННЯМ НА ПОКЛАД ТА ПРИВИБІЙНУ ЗОНУ СВЕРДЛОВИН.....	10
Висновки до першого розділу.....	32
РОЗДІЛ 2	
ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ХІМІЧНИХ РЕАГЕНТІВ І ТЕОРЕТИЧНІ ОБГРУНТУВАННЯ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ПРОЦЕСІВ ПІДВИЩЕННЯ НАФТОВИЛУЧЕННЯ ТА ПРОДУКТИВНОСТІ СВЕРДЛОВИН.....	35
2.1 Дослідження процесу підвищення нафтовилучення з використанням важких побічних продуктів виробництва оцтового ангідриду.....	35
2.1.1 Фізико-хімічна характеристика важких побічних продуктів виробництва оцтового ангідриду.....	36
2.1.2 Експериментальні дослідження і теоретичне обґрунтування формування теплової облямівки та поєднання ефектів змішаного витіснення при екзотермічній взаємодії нафторозчинного ацетангідриду з аміаком.....	39
2.1.3 Експериментальні дослідження з вивчення діяння ацетангідриду і аміаку на формування теплової облямівки та підвищення коефіцієнта нафтовилучення	58
2.1.4 Дослідження процесу підвищення нафтовилучення із пластів використанням важких побічних продуктів виробництва оцтового ангідриду.....	67
2.2 Експериментальні дослідження з вивчення і теоретичне обґрунтування використання хімічних реагентів для термохімічного оброблення привибійної зони пласта	76

2.2.1 Теоретичне обґрунтування вибору хімічних реагентів для оброблення теплою привибійної зони свердловини.....	77
2.2.2 Експериментальні дослідження ефективності спільного використання розчинів соляної кислоти і гідроксиду натрію.....	85
2.3 Дослідження кристалосольватів для селективного діяння на високопроникні інтервали багатопластового покладу.....	106
2.3.1 Дослідження впливу температури на процес утворення кристалосольватів	108
2.3.2 Дослідження фізико-механічних і фільтраційних характеристик ізоляційних структур на основі кристалосольватів.....	111
2.3.3 Дослідження руйнування тимчасових ізоляційних структур із кристалосольватів.....	118
Висновки до другого розділу	121
РОЗДІЛ 3	
РОЗРОБЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЙ ПІДВИЩЕННЯ НАФТОВИЛУЧЕННЯ ДІЯННЯМ НА ПОКЛАД І ПРИВИБІЙНУ ЗОНУ.....	
3.1 Технологія підвищення нафтовилучення з використанням важких побічних продуктів виробництва оцтового ангідриду.....	124
3.2 Технології підвищення продуктивності видобувних і приймальності нагнітальних свердловин та повноти витіснення нафти на основі термокислотолужних реакцій	129
3.3 Технології селективного діяння на привибійну зону пласта з використанням кристалосольватів	146
3.3.1 Технологія селективного кислотного оброблення з тимчасовою ізоляцією окремих інтервалів продуктивного пласта кристалосольватами	146
3.3.2 Технологія тимчасової ізоляції тріщин тріщинувато-пористого пласта і наступного солянокислотного оброблення.....	149
3.3.3 Технологія кислотного оброблення нижнього інтервалу пласта із тимчасовим відокремленням затрубного простору.....	151

Висновки до третього розділу	154
РОЗДІЛ 4	
ДОСЛІДНО-ПРОМИСЛОВІ ВИПРОБУВАННЯ І ВПРОВАДЖЕННЯ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСІВ ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ВИДОБУВАННЯ НАФТИ ДІЯННЯМ НА ПОКЛАД І ПРИВИБІЙНУ ЗОНУ	156
4.1 Впровадження технології підвищення нафтовилучення з використанням флотаксиду важких побічних продуктів виробництва оцтового ангідриду.....	156
4.2 Впровадження технології термохімічного оброблення привибійної зони пласта.....	165
4.3 Впровадження технологій селективного оброблення свердловин із використанням кристалосольватів.....	171
Висновки до четвертого розділу	175
ВИСНОВКИ.....,,,,,,,,,,,,,	176
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	179
ДОДАТКИ.....	196

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження. Проблема підвищення ефективності видобування нафти є однією з найголовніших і актуальних проблем нафтогазової галузі. Велике розмаїття геологічних умов залягання нафтових покладів, різні фільтраційні властивості продуктивних пластів і фізико-хімічні властивості пластових флюїдів зумовлюють велику диференціацію вироблення запасів нафти за площею і продуктивним розрізом, не забезпечують стабільного видобутку нафти та досягнення високого коефіцієнта нафтовилучення. У результаті значні запаси нафти залишаються в надрах.

В умовах гострого дефіциту вуглеводневої сировини важлива роль у покращанні паливно-енергетичного балансу України відводиться як удосконаленню методів вилучання нафти із покладів, так і підвищенню, а то й стабілізації поточного видобутку нафти шляхом діяння на поклад в цілому і на привибійну зону пласта.

Відомо, що істотно збільшити коефіцієнт нафтовилучення можна зміною фізичних і фізико-хімічних властивостей витіснювального агента, використанням вуглеводневих розчинників, вуглекислоти, міцелярних розчинів, поверхнево-активних речовин, полімерних розчинів і зміною температурного режиму процесу витіснення.

Застосування фізико-хімічних методів діяння як на поклад, так і привибійну зону пласта відноситься до ефективних методів підвищення ефективності розробки нафтових пластів. Важливою перевагою фізико-хімічних методів порівняно з іншими методами є змога досягнути високого коефіцієнта нафтовилучення і значних поточних відборів нафти. Часто фізико-хімічні методи застосовуються в таких випадках, коли іншим способом вилучити нафту із пласта не вдається. Технологічна простота і перспективність застосування фізико-хімічних методів діяння зумовлена ще й тим, що для їх реалізації використовують реагенти, які випускаються вітчизняною промисловістю. Ефективність застосування фізико-хімічних методів залежить від вмісту робочих агентів для діяння на пласт і привибійну зону свердловин і технології їх

застосування. Тому актуальним є удосконалення технологічних процесів видобування нафти фізико-хімічними методами.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота виконана відповідно з напрямком національної програми “Нафта і газ України ” та тематикою науково-дослідних робіт ПАТ “Укрнафта”. Результати дисертаційної роботи використано при виконанні госпдоговірних тем за №№ 349/92, 348/92, 347/92, 123/94, 363/95, 365/95, 368/95, 377/95, 389/97, 397/98, 887/99, 392/99, 9-П/00, 401/00, 1086/01, 336/01, 497/02, 252/03, 402/03, 412/03, 413/03, 4/109-НТП/04 з розробленням і вдосконаленням нових технологій фізико-хімічного діяння на нафтовий поклад і привибійну зону свердловини у колективному підприємстві науково-виробничій фірмі „Нафтовик-1”, а також використовуються в навчальному процесі (лекції, курсове проектування, виконання магістерських робіт) при вивченні профільних дисциплін студентами спеціальності «Нафтогазова інженерія і технології», «Технологія розробки нафтових родовищ», «Видобування нафти і газу».

Мета і завдання дослідження. Метою роботи є технологічне поєднання теплових методів із методами змішаного витіснення нафти із покладів.

Основні завдання дослідження:

1. Оцінка можливості використання флотаксиду – важких побічних продуктів (ВПП) виробництва оцтового ангідриду для підвищення нафтовилучення із заводнених пластів.

2. Розроблення та промислове впровадження технологій з використанням термохімічного діяння на привибійну зону пласта на основі рідинних хімічних реагентів.

3. Дослідження і впровадження технології селективного діяння на привибійну зону пласта з використанням кристалосольватів.

Об'єктом дослідження є процеси фізико-хімічного діяння на нафтовий поклад і привибійну зону пласта.

Предметом дослідження є технології підвищення нафтовилучення з покладів і продуктивності свердловин застосуванням фізико-хімічних методів.

Методи дослідження. Поставлені завдання виконувались шляхом проведення лабораторних досліджень пласта, статистичної обробки експериментальних даних, розробленням удосконалених технологій підвищення нафтовилучення з пластів і продуктивності свердловин, дослідно-промислових випробувань і впровадження розроблених технологій.

Наукова новизна отриманих результатів

1. Вперше експериментально встановлено здатність нафторозчинного флотаксиду екзотермічно взаємодіяти із водними розчинами лугів для синергетичного поєднання ефектів термохімічного і змішаного витіснення нафти в одній технології, що забезпечує приріст коефіцієнта нафтовилучення до 10–13 %.

2. Вперше доведено можливість внутрішньопластового утворення теплової облямівки послідовно запомповуваними рідинними хімічними реагентами при фізико-хімічному діянні на привибійну зону пласта і поклад.

3. Вперше експериментально обґрунтована ефективність екзотермічних реакцій при послідовному нагнітанні соляної кислоти та гідроксиду аміаку (також гідроксиду натрію) і формальдегіду та аміаку з метою термохімічного діяння на привибійну зону пласта.

4. Вперше розкрито механізм зміни проникності кварцевого пористого середовища і формування безпосередньо в пласті теплової облямівки при кислотолужному діянні.

5. Вперше досліджено здатність кристалічного хлористого кальцію і водного розчину діетиленгліколю в умовах вибою свердловини утворювати термотривкі, механічно міцні і непроникні сольватні структури з використанням їх для тимчасової ізоляції високопроникних каналів (з функцією пакера) перед селективним фізико-хімічним діянням на привибійну зону і газовий та нафтовий поклад.

Практичне значення одержаних результатів

1. Запропоновано удосконалену технологію підвищення ступеня вилучення залишкової нафти із заводнених пластів шляхом послідовного

запомповування у нагнітальні свердловини нафторозчинного продукту – флотаксиду (ВПІ виробництва оцтового ангідриду) і водного розчину луку (гідроксидів амонію, натрію чи калію).

2. Розроблено удосконалені технології кислотолужного оброблення продуктивних нафтових пластів з метою підвищення продуктивності видобувних і приймальності нагнітальних свердловин та повноти витіснення нафти за 5 технологічними схемами, в яких поєднуються ефекти – тепловий, кислотного, лужного і механічного діяння та гідродинамічного ефектів – закріплення тріщин пласта з попередньою тимчасовою ізоляцією високопроникних інтервалів кристалосольватами (селективне діяння) або без неї.

3. Розроблено 3 технології селективного діяння на привибійну зону пласта солянокислотним розчином (або за іншим фізико-хімічним методом) з тимчасовою ізоляцією окремих інтервалів чи тріщин продуктивного пласта кристалосольватами (на основі сухого хлористого кальцію і водного розчину діетиленгліколю).

4. Технології розроблені за участю автора і затверджені галузевими керівними документами [1, 2, 3, 4, 5].

Впровадження створених удосконалених технологій фізико-хімічного діяння на нафтовий поклад і привибійну зону з використанням вітчизняних, порівняно дешевих, рідинних хімічних речовин за безпосередньої участі автора забезпечило додаткове отримання 54200,0 тонн нафти та економічного ефекту 6,3 млн.грн (там, де цей ефект підприємства підраховували).

Особистий внесок здобувача. Основні результати експериментальних і теоретичних досліджень, які виносяться на захист, а також промислові впровадження виконані автором особисто.

У роботах, які виконані у співавторстві і винесені на захист, автору належить наступне: постановка задачі, її вирішення і безпосередня участь у впровадженні в роботах по нових технологіях термохімічної дії на

продуктивний пласт [16, 17, 29, 94, 166] особистий внесок автора 65%; в роботах [20, 22, 98, 163] – 70%; в роботах [14, 19, 21, 162] – 65%.

Апробація результатів дисертації. Основні положення дисертаційної роботи доповідалися на таких конференціях і семінарах: на науково-технічних конференціях професорсько-викладацького складу Івано-Франківського державного технічного університету нафти і газу (м. Івано-Франківськ, 1994, 1996, 1999, 2000, 2002, 2003 рр.); на 5-й Міжнародній конференції „Нафта і газ України–98” (м. Полтава, 15–17 вересня 1999 р.); на науково-практичній конференції „Стан і перспективи розробки родовищ нафти і газу України” (м. Івано-Франківськ, 18–21 листопада 2003 р.).

Публікації результатів наукових досліджень. За результатами досліджень і практичних впроваджень, які викладено в дисертації, опубліковано 27 робіт (без співавторів – 4), із них у фахових журналах – 14, в зарубіжних – 1, тези доповідей – 4, авторських свідоцтв і патентів України – 8.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаної літератури і додатків. Основний зміст викладено на 204 сторінках машинописного тексту, в т.ч. вміщує 32 рисунки, 31 таблицю, список використаної літератури з 170 найменувань на 19 сторінках і 3 додатки.

Автор щиро вдячний науковому керівникові доктору технічних наук Акульшину О.О. за постійну увагу до роботи, а також висловлює щиру подяку першому науковому керівникові професору [Акульшину О.І.], доктору технічних наук, професору Зарубіну Ю.О., доктору технічних наук, професору Бойку В.С. і колективу кафедри розробки та експлуатації нафтових і газових родовищ ІФНТУНГ за наукові консультації та практичну допомогу під час виконання дисертації.

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ДОСЛІДЖЕНЬ З ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ВИДОБУВАННЯ НАФТИ ФІЗИКО-ХІМІЧНИМ ДІЯННЯМ НА ПОКЛАД ТА ПРИВИБІЙНУ ЗОНУ СВЕРДЛОВИН

Підвищення ефективності (як технологічної, так і економічної) функціонування будь-якого виробництва завжди є предметом пильної уваги практиків і науковців. Особливо це стосується нафтовидобувної галузі загалом у світі і в тих країнах (у т.ч. і в Україні), котрі в тій чи іншій мірі володіють власними ресурсами і запасами нафти, а нафтовидобуток формує значну частину валового національного продукту або є важливим чинником економічної і політичної незалежності.

Із початку розвитку нафтової промисловості нафтові поклади розробляли тільки із використанням природної пластової енергії, тобто на режимах виснаження і рідко зустрічався природний водонапірний режим (первинне видобування – *primary production*). Із кінця 40-х років минулого століття видобування здійснювалося з підтриманням пластового тиску шляхом запомповування води або газу високого тиску (вторинне видобування – *secondary production*), а відтак із початку 60-х років почали посилено вивчати способи покращення витіснювальної здатності води за рахунок додавання т. зв. різної природи активних домішок (поверхнево-активних речовин, вуглеводневого газу, луку, кислоти, полімерів, розчинників, пари, теплоти і т.д.), які впливають на гідродинаміку потоку і підвищують нафто вилучення (третинне видобування – *tertiary production*). Вторинні і третинні методи щораз частіше у світовій практиці називають як методи підвищення нафтовилучення (*enhanced Oil recovery*) [6, 7, 8, 9, 10].

Однак, головним методом діяння на нафтові поклади залишається заводнення, як метод підтримання пластового тиску і підвищення нафтовилучення внаслідок доступності технічної води, відносної простоти реалізації і високої ефективності витіснення нафти водою.

Але заводнення за сприятливих фізико-геологічних умов дає змогу досягнути високого кінцевого коефіцієнта нафтовилучення, а за динамічного коефіцієнта в'язкості пластової нафти понад 25–30 мПа·с заводнення стає малоефективним. Це пояснюється, в основному, незмішуваністю нафти і води, нестійкістю фронту витіснення, неповнотою охоплення пластів процесом заводнення, як по розрізу продуктивного пласта, так і по площі і т.д.

У наш час відомі, вивчаються і впроваджуються в нафтопромислову практику десятки (понад 100) різних методів та їх модифікацій діяння на нафтові поклади і підвищення нафтовилучення [6], що тією чи іншою мірою базуються на заводненні, частина із яких поєднує в собі різні гідродинамічні і фізико-хімічні процеси, явища і ефекти (розчинення, загущення, молекулярно-поверхневі і капілярні процеси, теплові ефекти і т.д.)

Ці методи можна об'єднати в п'ять груп, а саме (із виокремленням основних і поки що найбільш ефективних):

а) гідродинамічні – циклічне заводнення, зміна напрямку фільтраційних потоків, створення високих тисків нагнітання, форсоване відбирання рідини, а також методи діяння на привибійну зону пласта;

б) фізико-хімічні методи – заводнення із використанням активних домішок (поверхнево-активних речовин – ПАВ, полімерів, лугів, сірчаної кислоти, діоксиду вуглецю, міцелярних розчинів);

в) газові методи – водогазове циклічне діяння, витіснення нафти газом високого тиску;

г) теплові методи – витіснення нафти теплоносіями (гарячою водою, парою), пароциклічне оброблення, внутрішньопластове горіння, використання води як терморозчинника нафти;

д) інші методи – мікробіологічні, електромагнітні, радіочастотні, віброрейсмічні і т.д.

Методи діяння на привибійну зону пласта в аспекті розширення профілю продуктивності (чи приймальності) забезпечують підвищення нафтовилучення із покладу, змінюючи гідромеханіку потоків в околиці свердловини і далі в

пласті, а загалом є методами інтенсифікації роботи видобувних і нагнітальних свердловин, в яких маємо безпосередній «доступ» до процесу розробки нафтового родовища [11]. Їх можна об'єднати в такі чотири основні групи:

1. хімічні – кислотні оброблення (КО);
2. фізичні – теплові оброблення (ТО), оброблення поверхнево-активними речовинами (ОПАР), вуглеводневими розчинниками (ОВР);
3. механічні – гідравлічний розрив пласта (ГРП), гідропіскоструминна (ГПП) і додаткова кумулятивна перфорація (КП), віброоброблення (ВО);
4. комплексні – термохімічні оброблення (ТХО), гідрокислотний розрив пласта (ГКРП), термогазохімічне діяння (ТГХД) і т.д.

На основі огляду та аналізу вітчизняного та світового досвіду досліджень і застосування методів та вивчення механізмів діяння на поклад і привибійну зону пласта із створенням нових технологій, у тому числі із тепловим і термохімічним діянням, відмічаємо, що вагомий внесок зробили Абдулін Ф.С., Акульшин О.І., Акульшин О.О., Амелін І.Д., Аметов І.М., Багіров М.Л., Байбаков Н.К., Богданов І.І., Бойко В.С., Бойко Р.В., Боксерман А.А., Вахітов Г.Г., Возний В.Р., Гарушев А.Р., Гіматудінов Ш.К., Гришаненко В.П., Гусейн-заде А.М., Дмитренко В.І., Дорошенко В.М., Єгер Д.О., Єнгов В.М., Желтов Ю.В., Желтов Ю.П., Желтов М.Ю., Жданов С.Л., Зарубін Ю.О., Захаров М.Ю., Зезекало І.Г., Золотухін А.Б., Комісаров А.І., Кривоносов Г.В., Качмар Ю.Д., Коробков Є.І., Кондрат О.Р., Кондрат Р.М., Кузнецов О.Л., Купер І.М., Курбанов А.Л., Логінов Б.Г., Макеев Г.А., Мартинців В.Ф., Малофеев С.Є., Мартос В.Н., Махмутов Н.Р., Мірзаджанзаде А.Х., Міщенко І.Т., Міщенко І.С., Мислюк М.А., Мороз Л.Б., Оганов К.А., Романов А.В., Рижик В.М., Розенберг М.Д., Рудий М.І., Рудий С.М., Савенков Г.Д., Світлицький В.М., Сергеев Б.З., Сімкін Е.М., Соломатін А.Г., Стрижов І.Н., Сургучов М.Л., Тарко Я.Б., Тосунов Е.М., Уголев В.С., Філяс Ю.І., Чарний І.А., Чекалюк Е.Б., Шейнман А.Б., Яремійчук Р.С., Vaily H.R., Burger J.G., Coats K.H., Combarous M., Edmondson T.A., Gottfried B.S., Larkin B.K., Mungan N.,

Ramey H.J., Sahuquet B.C., Sourieau P., Tadema H.J., Tomas G.W., Wejdema J. і багато інших.

Методів діяння на поклад і привибійну зону пласта розроблено дуже багато, які забезпечують різну технологічну і економічну ефективність. Частина із вище названих методів діяння на поклад і привибійну пласта знайшли застосування на родовищах України, основні із яких розробляються на режимах витіснення нафти водою і висвітлені в роботах [12, 13, 14, 15, 16]. Відповідно до теми дисертації ми акцентуємо увагу на фізико-хімічних, теплових і термохімічних методах.

На даний час розробка нафтових родовищ України досягла тієї стадії, коли велика частина видобувного фонду свердловин обводнена на 50-95 %. Основні нафтові родовища розробляються методом заводнення, а при високій обводненості продукції утворились великі обводнені зони. У зв'язку з цим розробка технологічних заходів, направлених на зниження обводненості продукції і підвищення ефективності процесу розробки, є актуальною і необхідною [17, 18, 19, 20, 21, 22].

Родовища характеризуються великою глибиною залягання (до 4500м), значною загальною товщиною продуктивних відкладів (до 600–700 м), представлених частим чередуванням пісчаників, алевролітів і аргілітів. Пористість пісчано-алевролітових порід коливається від декількох до 20-25 %, а проникність – від декількох часток до $75 \cdot 10^{-3}$ мкм².

Пластовий тиск, підтримують нагнітанням води, температура якої в залежності від пори року становить 7–25 °С. У багатопластовому об'єкті розробки з шарувато-неоднорідними колекторами вода, яка нагнітається, рухається, в першу чергу по найбільш проникних пластах, що призводить до охолодження прилеглої до них низькопроникної частини розрізу і до утворення застійних зон та ділянок малорухомої нафти, заводнених і промитих водою зон (об'ємів) пласта.

Фізико-хімічні методи (їх ще раніше називали методами облагородження заводнення) забезпечують збільшення коефіцієнтів витіснення і охоплення (обох

або одного із них) [11]. Тут виділяють дві підгрупи: а) методи, які покращують заводнення, що ґрунтуються на зниженні міжфазного поверхневого натягу та зміні відношень рухомостей фаз і забезпечують збільшення коефіцієнта витіснення та охоплення; б) методи вилучення залишкової нафти із заводнених пластів, що базуються на повній або частковій зміні змішуваності робочих витіснювальних агентів з нафтою і водою.

Ефект змішуваності ґрунтується на взаєморозчинності двох різних фаз (нафти і витіснювального агента) з переходом між фазами в довільних пропорціях, повністю ліквідується поверхня поділу між фазами і усуваються капілярні явища, тобто дві фази стають одною (рідинною або газовою).

Після застосування звичайного заводнення, гідродинамічних і газових методів та методів, які покращують заводнення, в покладах все-таки залишається до 30–70 % початкових балансових запасів нафти. Цю залишкову нафту здатні витіснити лише такі робочі агенти, які змішуються з нафтою і водою або мають наднизький міжфазовий натяг. До них відносять найперспективніші і високопотенційні методи витіснення нафти діоксидом вуглецю (CO_2) і міцелярними розчинами.

Ці методи є найбільш перспективними, потенційні масштаби застосування визнаються дуже великими, але впровадження міцелярного розчину обмежується порівняно високою вартістю його, а обмеження впровадження діоксиду вуглецю визначається ресурсами природного діоксиду вуглецю (потребу в ньому важко задовільнити за рахунок відходів хімічного виробництва). Тому актуальним є питання пошуку інших дешевих змішуваних витіснювальних агентів, якими могли б бути важкі побічні продукти (ВПП) – відходи виробництва оцтового ангідриду.

На пізній стадії розробки нафтових родовищ також широко використовується регулювання вироблення продуктивних пластів шляхом обмеження припливу води із висопроникних обводнених пластів у видобувних свердловинах і вирівнювання профілю приймальності в нагнітальних свердловинах [23, 24, 25, 26]. В обох випадках основна мета регулювання

полягає або у зменшенні видобутку води, або підтриманні видобутку води на рівні, який передбачений проектом, або найбільш повному використанні води, як агента, який витісняє нафту [27, 28, 29].

Досягнути високого коефіцієнта нафтовилучення на обводнених ділянках можна шляхом цілеспрямованого використання термогідродинамічних процесів, які виникають у покладі після припинення нагнітання води і відбору рідини із обводнених свердловин, які розміщені на головних лініях течії. Тоді створюються сприятливі умови для відновлення температури в охолодженій зоні і по якій, в основному, просувається нагнітальна вода. Збільшення температури супроводжується збільшенням об'єму насичуючих пласт флюїдів, що призводить до підвищення, на даній ділянці пластового тиску. Однак останнє проявляється за певний період, коли досягається критичний перепад температури, рівний за даними дослідів 1–3 °C [30].

Дослідження порушених нагнітанням води температурних умов пластів, дало змогу встановити, що у випадку застосування циклічного заводнення при відключенні нагнітальних свердловин терміном до одного місяця [31], істотного перерозподілу чи відновлення температури поглинаючих пластів не виникає, отож, не проходить і істотного збільшення пластового тиску в зоні розміщення нагнітальних свердловин.

Розповсюдженими і ефективними методами інтенсифікації розробки родовищ з метою підвищення нафтовилучення є теплові методи [32, 33, 34].

Теплове діяння на пласт супроводжується фізико-хімічними явищами, які пов'язані із зміною характеристик рідин і газів, самого пористого середовища, фазовими перетвореннями, зміною інтенсивності міжфазової взаємодії [35, 36]. Це уможливорює використовувати теплове діяння для вирішення багатьох задач нафтовидобування. Найбільш широко теплове діяння застосовується для підвищення нафтовилучення із пластів та інтенсифікації продуктивності свердловин, видалення асфальтено-смолистих і парафіністих відкладів.

На даний час відомо значну кількість досліджених джерел теплоти і способів її доставки на вибір свердловини та в пласт. Це, в першу чергу,

поверхневі генератори теплоти, від яких теплота доставляється в пласт теплоносіями, вибійні нагрівачі, головним чином електричні, пропонується також використання атомних вибійних теплогенераторів. Джерелом теплової енергії служать також хімічні реакції. Широко використовується екзотермічні реакції компонентів нафти з киснем при внутрішньопластовому горінні [37], реакція металевого магнію з соляною кислотою [38].

При нагнітанні в пласт нагрітих теплоносіїв кількість введеної при цьому теплоти визначається температурою теплоносія на вході в пласт і його фізичними властивостями [39, 40]. Доступною для витіснення нафти є вода, яка має здатність переносити найбільшу кількість теплоти в порівнянні з іншими речовинами, які знаходяться в такому ж агрегатному стані [41, 42]. У залежності від термобаричних умов вода, як теплоносій, вводиться в пласт в рідинному, двофазному (у вигляді вологої пари) або газоподібному (у вигляді сухої пари) станах [43, 44]. При тисках і температурах, які не є близькими до критичної точки, ентальпія сухої пари, за рахунок скритої теплоти пароутворення, в декілька разів вище ентальпії води. У цьому полягає одна із причин широкого використання водяної пари для теплового діяння на пласт, в порівнянні з іншими теплоносіями, в тому числі і гарячої води [45].

При використанні пари для теплової дії на пласт, застосовують дві принципові схеми: нагнітання пари у водонагнітальні свердловини і циклічне нагнітання пари в нафтовидобувні свердловини. Так як вести нагнітання пари у водонагнітальну свердловину до закінчення процесу витіснення нафти економічно недоцільно, то створюють теплову облямівку і переміщують її по пласту холодною водою. Вважають, що технологічно доцільною є теплова облямівка з об'ємом 30–40% від порового об'єму пласта, який планують охопити тепловою дією [46].

Циклічне паротеплове діяння проводиться через нафтовидобувні свердловини. Технологія включає в себе цикли нагнітання пари і цикли відбору нафти.

Вважають [8], що значну роль в процесі циклічного паротеплового діяння відіграє протитечійне капілярне просочення і перерозподіл у мікронеоднорідному пористому середовищі нафти і конденсованої води. Гарячий водяний конденсат витісняє, заміщує нафту із дрібних пор із слабкопроникних лінз у великі пори і високопроникні шари пласта.

Ідентичність фізичних явищ, які протікають при витісненні нафти паром і пароциклічною дією, визначає подібність факторів, які обмежують використання процесів і технічні складності. Доведення води до потрібної норми потребує великих витрат, які сягають 30–35% від загальних витрат на отримання пари [8, 41].

Великі обмеження на область застосування паротеплового діяння приносять теплові втрати, особливо у стовбурі свердловини. Вони можуть сягати 3–4% на кожні 100 м стовбуру і доходити до 40% від всієї енергії, яка підводиться до гирла свердловини [8, 41, 46]. Використання теплоізованих труб частково вирішує цю проблему, але технологічно все це складно і дорого, особливо в глибоких свердловинах [47]. Неможливість доставки на вибір свердловини пари з високою температурою обмежує область паротеплового діяння глибинами 800–1000 м, тобто щоб використати пару чи гарячу воду як терморозчинник нафти [11, 32, 47].

Конденсована прісна вода і пара активно взаємодіє з деякими мінеральними компонентами колектора і викликає інтенсивне набухання глинистих мінералів, що веде до закупорювання порового простору колектора, винесення піску із свердловини.

Істотно впливають на ефективність паротеплового діяння закономірності теплоперенесення в пористому середовищі. При нагнітанні пари тепловий фронт істотно відстає від фронту витіснення і тому нафта витісняється практично холодною водою, а в високотемпературній зоні проходить довилучення нафти [8]. Швидкість руху теплової облямівки значно нижча швидкості руху рідини в пористому середовищі.

Внутрішньопластове горіння нафти серед методів підвищення нафтовилучення виділяється різноманітністю фізико-хімічних явищ, що його супроводжує. Основна суть внутрішньопластового горіння зводиться до генерування теплоти безпосередньо в пласті, за рахунок реакцій окислення і горіння компонентів нафти з киснем повітря, який нагнітається з поверхні [48, 49, 50]. Тепловий ефект цих реакцій складає приблизно від 100 до 400 кДж/моль кисню. Швидкість їх протікання сильно залежить від температури і підлягає закону Арреніуса з енергією активації від 40 до 200 кДж/моль [37].

При сухому внутрішньопластовому горінні, високотемпературна зона локалізується позаду фронту горіння, в ній акумулюється до 80% від усієї енергії, яка генерується в пласті [51]. Перенесення високотемпературної зони в область перед осередком горіння може бути здійснено при вологому і надвологодому горінні [52], однак воно можливе лише при достатній кількості палива в пласті.

Найбільш істотним фактором, який обмежує масштаби застосування внутрішньопластового горіння, є необхідність вирішення складних технічних проблем з охорони навколишнього середовища, утилізації продуктів горіння, захисту обладнання від корозії, забезпечення безпечного ведення робіт, боротьба з водонафтовими емульсіями, винесенням піску у свердловину [48, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59].

Паротеплове діяння на пласт і внутрішньопластове горіння відносяться до методів підвищення нафтовилучення, які пройшли технологічне впровадження і в деякій мірі є традиційними тепловими методами. На стадії теоретичних оцінок і експериментальних робіт знаходяться методи, за якими пропонується використання для генерування теплоти атомної, геотермальної і електричної енергій [35, 41, 47, 48].

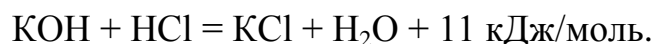
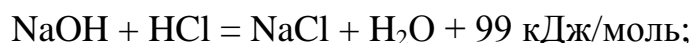
Для діяння на привибійну зону пласта нагрітими кислотними розчинами (термокислотне діяння – ТКД) використовується декілька технологій – термохімічне діяння, термокислотне оброблення, термооброблення привибійної зони. Термохімічне діяння (ТХД) – це процес діяння на привибійну зону пласта

гарячою соляною кислотою, що є нагрітою безпосередньо на вибої свердловини, завдяки тепловому ефекту екзотермічної (тобто тієї взаємодії, що відбувається з виділенням теплоти) реакції між розчином кислоти та іншою речовиною. Використання термохімічного діяння уможливорює досягати наступних переваг: видаляти (пом'якшувати, диспергувати, розчиняти) з поверхні підземного обладнання і порового простору пласта асфальтеносмолопарафіністі речовини (АСПР), що відкладаються в процесі фільтрації нафти; збільшувати хімічну активність кислоти відносно забруднень, що зменшують фільтрацію пластової рідини (глиниста та цементна кірка, продукти корозії та інші) та відносно компонентів породи пласта, що сприяє їх інтенсивному розчиненню в зоні дії активної теплової зони [60, 61, 62].

Термокислотне діяння (ТКО) – це процес послідовного діяння гарячої соляної кислоти, а потім кислотного розчину за звичайної температури. Використання ТКО дає змогу, крім переваг термохімічного діяння, діяти і на віддалену зону пласта.

Багато речовин здатні вступати в екзотермічну реакцію з соляною кислотою [63, 64]. Під час реакції негашеного вапна або карбїду кальцію виділяється відповідно 184 та 243 кДж/моль теплоти.

Реакції твердих гідроксидів натрію та калію також відбуваються з виділенням теплоти:



Продукти реакції і вихідні реагенти є водорозчинними речовинами, що не утворюють осадів під час взаємодії з нафтою. Теплоту під час термохімічної реакції з використанням твердих лугів отримують внаслідок розчинення лугу у воді (41 кДж/моль) та реакції нейтралізації (58 кДж/моль). Концентрація соляної кислоти під час ТХД зменшується приблизно на третину від початкової [61]. Необхідно відмітити, що тверді луѓи для ТХД використовувались переважно до 1960 року. Недоліком твердих лугів є недостатня кількість теплоти, що виділяється в результаті реакції, порівняно з металевим алюмінієм або магнієм.

Під час взаємодії алюмінію з соляною кислотою виділяється 528 кДж/моль теплоти, проте після нейтралізації кислотного розчину хлорид алюмінію, що утворився, піддається гідролізу з утворенням об'ємного осаду гідроксиду алюмінію.

Присутність навіть невеликих домішок сполук алюмінію може призвести до блокування порових каналів пласта. За температури 100 °С і вище хлорид алюмінію розкладається на складові частини [65].

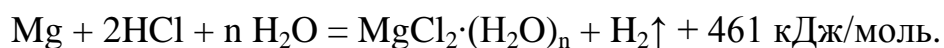
Досвід використання алюмінію для доломітизованих кавернозних та тріщинуватих вапняків родовищ Середньої Азії показав, що з семи оброблень, п'ять виявились успішними [17].

Покращити ефективність застосування суспензії алюмінію можна протискуванням її в пласт повітрям та додатковим нагнітанням після кислоти лужного розчину. Використання повітря, як протискувального агента, дозволяє створювати в продуктивному пласті деяку газонасиченість, яка під час освоєння покращує винесення продуктів реакції. Тоді ж спостерігається окислення вуглеводнів, з утворенням жирних кислот. Їх нейтралізація лугом призводить до утворення ПАР, які забезпечують краще відмивання привибійної зони від нафти. Завдяки використанню даної технології ТХД проникність моделі пласта зростає в п'ять разів.

Подібного результату можна досягнути і шляхом змішування суспензії алюмінію або магнію з кислотним розчином, який аерують повітрям. Тобто реакція відбувається, як між металом та кислотою, так і між вуглеводнями та киснем повітря [66].

Для зниження корозійного впливу на підземне обладнання та збільшення глибини оброблення нагнітання суспензії алюмінію або магнію, здійснюють у стисненому газі, після соляної кислоти зі стисненим газом [67].

Від застосування магнію кількість теплоти, що виділяється, дещо менша, ніж у разі алюмінію, але продукти реакції є водорозчинними речовинами:



Використання азотної кислоти для взаємодії з магнієм забезпечує отримання більшого теплового ефекту:



але азотна кислота викликає велику корозію обладнання.

У присутності сильних електролітів магній здатний взаємодіяти з водою із виділенням мучнистої маси гідроксиду магнію, який також здатний блокувати порові канали пласта:



У присутності слабких електролітів магній утворює тільки білувату оксидну плівку. У дистильованій воді магній гідролізується дуже повільно.

Технологія застосування магнію можлива, як в реакційному наконечнику, що опускається на НКТ, так і шляхом нагнітання суспензії магнію у привибійну зону з наступним нагнітанням кислотного розчину [38]. Регулюванням витрати кислотного розчину можна досягнути більш рівномірного розчинення магнію [38].

Для розчинення глинистих компонентів, в кислотний розчин додають фтористоводневу кислоту. Проте, вона викликає досить агресивну дію на підземне обладнання, завдяки чому фтористоводнева кислота під час ТХД практично не використовується.

Під час термокислотного діяння увесь об'єм кислотного розчину ділиться на дві частини. Перша частина витрачається на взаємодію з магнієм, а друга просто нагнітається в пласт. Встановлено, що інгібування першої частини кислотного розчину є небажаним [68].

Оскільки спуск НКТ з вибійним контейнером для магнію займає до 24 годин, то за цей час на контакті магнію з пластовою рідиною відбувається зменшення її теплотворної здатності [69]. За 24 години вона зменшується майже в два рази.

Найбільш ефективною ТХД виявились у свердловинах, привибійна зона яких забруднена важкими компонентами нафти. Менш ефективними виявились оброблення свердловин після переведення їх на інший горизонт, а оброблення

після капітального ремонту виявились взагалі неефективними. Низька ефективність ГХД пов'язана з наступними чинниками: неправильним вибором свердловини (наприклад, або нафта є малов'язкою або вміст важких компонентів нафти незначний, або нафта не володіє структурно–механічними властивостями), кількість магнієвих стружок не перевищує 16–40 кг, використання великої кількості кислоти на 1 кг магнію (в більшості 150–200 дм³, а іноді 250–500 дм³), що призводить до зростання температури розчину тільки на 10–15 °С, екзотермічна реакція відбувається не в пласті, а на вибої, що збільшує температурні втрати.

Експериментальні дослідження показали, що збільшення витрати кислотного розчину на 1 кг магнію впливає на підвищення температури внаслідок повнішої взаємодії. Максимальне зростання температури розчину досягається за витрати 30–60 дм³/кг [38, 66, 67]. З подальшим зростанням витрати кислотного розчину приріст температури зменшується. Тому для досягнення максимального теплового ефекту технологію ГХД необхідно переносити ближче до пласта шляхом нагнітання магнію як суспензії у продуктивний пласт. Згідно з іншими даними ця кількість повинна становити тільки 33–35 дм³ [70].

Використання нафтопродуктів як рідини-носію магнію та буферу не завжди є ефективним, оскільки спричиняє утворення оболонок на поверхні магнію та сповільнення процесу термічної реакції. Оскільки під час доставляння магнію в пласт водою або водними системами відбувається його частковий гідроліз, то для цього необхідно використовувати спеціальні рідини-носії. З цією метою було досліджені різні речовини для зниження процесу гідролізу. Найбільш ефективною рідиною-магнієносієм є 0,3 % розчин сульфонолу. Поступається розчину ПАР поліакриламід за різних концентрацій [71].

Рідиною–носієм магнію може також слугувати 0,05% розчин перманганату калію [71, 72]. У присутності солі гідроліз магнію повністю відсутній. Рідиною-носієм магнію також може слугувати суміш 1–2 % крохмалю та 2 % гідроксиду натрію або калію [73, 74].

ТХД на пласт можна здійснювати і шляхом псевдоосадження магнію з затрубного простору та пропомповування через цей шар кислотного розчину [75]. Одночасно–роздільне нагнітання магнію та кислоти можна використовувати і для термокислотного діяння на пласт.

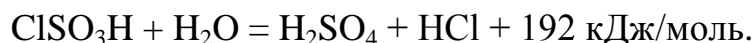
Для зменшення корозійного впливу на підземне обладнання під час ТХД кислотним розчином може слугувати суміш хлориду амонію з формальдегідом [76].

Вивчення теплового діяння на привибійну зону пласта показало, що температура в зоні реакції майже лінійно зростає до максимальної протягом 3–8 хвилин з моменту контакту вихідних реагентів [78]. Максимальне зростання температури при дослідженнях під час використання магнію та кислоти становить 50 °С. Падіння температури має експоненціальну залежність. Швидкість руху температурного фронту у водонасичених та нафтонасичених середовищах становить 10^{-4} – 10^{-3} м/с.

Крім теплового впливу ТХД здатне також створювати за експлуатаційною колоною своєрідний фільтр в слабкоцементованих пластах, із яких відбувається винесення піску [79].

Для термохімічного діяння на продуктивні пласти можуть бути використані також інші методи. Наприклад, з цією метою може використовуватись водяна пара та хлористий водень, які нагнітаються у свердловину по чергово [78].

Під час взаємодії хлорсульфонової кислоти з водою виділяється велика кількість теплоти, відповідно реакція відбувається у вигляді вибуху:



Додатково ще 82 кДж/моль виділяється завдяки розчиненню сірчаної кислоти у воді [80]. Наявність суміші кислот дозволяє діяти, як на карбонатні, так і на теригенні породи. Через підвищення температури розпочинається термічний розклад хлорсульфонової кислоти.

Крім того, хлорсульфонова кислота здатна взаємодіяти з нафтою, з утворенням сульфокислот, які зменшують поверхневий натяг на межі розділу

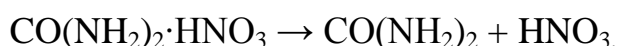
фаз. Оскільки кислота взаємодіє з водою досить бурхливо, то технологію ТХД на поклад здійснюють шляхом роздільного нагнітання різними нагнітальними свердловинами хлорсульфонової кислоти та води.

Джерелом теплоти може слугувати солянокислий гідразин – $N_2H_4 \cdot 2HCl$ [81]. Для виділення теплоти використовується суміш його 10 % розчину з перекисом водню ($100-120 \text{ г/дм}^3$) та біхроматом калію ($30-50 \text{ г/дм}^3$) [81].

Розчин нагрівається на $70-85 \text{ }^\circ\text{C}$. Біхромат калію відіграє роль ініціатора реакції, а перекис водню – енергоносія. Для кращого перемішування суміші в стовбурі свердловини йому надають зворотно-поступальний рух шляхом періодичного зниження тиску в підпакерній зоні.

Гідразин можна отримати в пласті з гіпохлориту натрію та аміаку [82].

Джерелом теплоти також може слугувати реакція руйнування комплексу азотної кислоти з карбамідом, та наступною взаємодією кислоти з нітритом натрію:



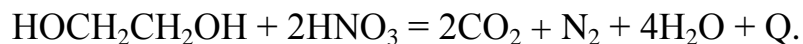
Однак реакція на цьому не зупиняється, а йде далі, з виділенням газоподібних речовин та теплоти:



Температура в зоні реакції зростає на $250 - 280 \text{ }^\circ\text{C}$ (для розтоплення та видалення парафінів і смол достатньо приросту i в $80-100 \text{ }^\circ\text{C}$). Комплекс азотної кислоти з карбамідом характерний тільки для цієї кислоти. Утворюється він простим змішуванням реагентів на поверхні або на гирлі свердловини під час їх нагнітання. Комплекс є малорозчинною у воді речовиною та може виділятися у вигляді об'ємного осаду. Половина карбаміду в реакцію не вступає, тому він може термічно розкладатись у пласті під час нагрівання розчину понад $105 \text{ }^\circ\text{C}$ [83].

Технологія ТХД з використанням азотнокислого карбаміду може здійснюватись і з другими реагентами, наприклад із спиртами. В цьому випадку у свердловину послідовно нагнітають водорозчинний спирт, інертний буфер, суспензію азотнокислого карбаміду у нафті, інертний буфер та водорозчинний

спирт [84]. ТХД здійснюється завдяки використанню реакції водорозчинного спирту з азотною кислотою, наприклад:



Під час взаємодії етиленгліколю з азотною кислотою на першому етапі утворюється так званий нітроетиленгліколь, що використовується у виробництві вибухівки. Під час розкладу нітроетиленгліколю виділяються гази – азот та вуглекислий газ, і велика кількість теплоти.

Інша технологія термокислотної дії, з використанням азотнокислого карбаміду, полягає в послідовному нагнітанні у свердловину вуглеводневої рідини, метанолу, суспензії азотнокислого карбаміду у вуглеводневій рідині та кислотного розчину [85]. Нагнітання метанолу у свердловину після нафти дозволяє збільшувати проникність та нафтонасиченість пластів. Під час змішування метанолу з азотною кислотою, що утворюється з суспензії азотнокислого карбаміду, відбувається їх взаємодія з виділенням газової фази та великої кількості теплоти:



Азотна кислота у суміші з нітроцелюлозою також може використовуватись для термодії на продуктивний пласт [86].

Але найбільш прийнятним, розповсюдженим і ефективним виявляється соляно–кислотний розчин, який взаємодіє із багатьма твердими речовинами, а продукти реакції є водорозчинними.

При застосуванні фізико-хімічних методів підвищення нафтовилучення (використання поверхнево-активних речовин, полімерів, лугів, міцелярних розчинів, діоксиду вуглецю, сірчаної кислоти) і газових методів (водогазове циклічне діяння, витіснення нафти газом високого тиску), а також при застосуванні хімічних (кислотні оброблення) і фізичних (оброблення поверхнево-активними речовинами, вуглеводневими розчинниками, теплові оброблення, термохімічні оброблення) методів підвищення продуктивності (приймальності) свердловин виникає важлива проблема забезпечення селективного (вибіркового) надходження запомповуваних агентів у необхідний

інтервал продуктивного розрізу. Це пов'язано із мінливістю структурно-фаціальних і літологічних властивостей пласта-колектора, що впливає на рух флюїдів [6].

Якщо в результаті фізико-хімічного діяння на привибійну зону пласта досягається розширення (вирівнювання) профілю припливу (поглинання) і охоплення продуктивного пласта виробленням, особливо в умовах його шаруватої будови (а усі реальні пласти-колектори за своєю будовою і властивостями є неоднорідні, що зумовлено зміною умов осадоутворення і подальшого перетворення гірських порід), то такі методи забезпечують підвищення коефіцієнта охоплення покладу по розрізу і відповідно підвищення коефіцієнта нафтовилучення [6].

Для забезпечення селективного надходження агентів у необхідний інтервал продуктивного розрізу розроблено ряд пристроїв і способів [87, 88]. В основному це стосується водоізоляційних робіт, коли попередня ізоляція обводнених зон виконується глікольовими ефірами етилсилікатів, сумішами етилсилікатів із продуктом 119-204, продуктом 119-204, сумішами ГУС (гелеутворювальна суміш), із кремнійорганічними сполуками, високов'язкими емульсіями, амбарними емульсіями, нітратом амонію або діоксидом вуглецю (для зміни гідравлічного опору у нафто – і водонасичених інтервалах), суспензіями і т.д. [87].

Способи оброблень кислотними розчинами акцентуємо на наступному [88].

Для діяння на привибійну зону неоднорідного за фільтраційно-ємнісними властивостями пласта з метою інтенсифікації припливу можна провести гідроімпульсне кислотне оброблення, яке здійснюється з допомогою пульсатора клапанного типу. Це уможливило підвищення охоплення пласта реагентним діянням як по товщині, так і по глибині.

При поінтервальних (ступінчастих) обробленнях всю товщину пласта ділять на інтервали по 10–20 м і почергово, починаючи із верхнього, обробляють кожний інтервал (пласт) самостійно.

Регулювання місця введення кислоти в кожний окремий пласт можна забезпечити застосуванням одного або двох пакерів, створенням на вибої стовпа важкої або високов'язкої рідини, запомповуванням у пласт в'язкопластичних або в'язкопружних рідин, заповненням тріщин водо – або нафторозчинними зернистими матеріалами (гранульованим магнієм, полімером, високоокисленим бітумом, рубраксом), створенням на вибої зернистого малопроникного корка (наприклад, із гранульованого магнію і піску) і т.д.

Селективні методи кислотного оброблення привибійної зони передбачають надходження кислотного розчину в найменш проникні і найбільш пошкоджені (забруднені) інтервали продуктивного розрізу, тобто, в ідеальному випадку, пропорційно розподілу коефіцієнта проникності по товщині пласта. Оскільки кислотний розчин надходить у пласт по шляху найменшого фільтраційного опору, то для перерозподілу потоку кислотного розчину використовуються різні методи відхилення потоку кислотного розчину використовуються різні методи відхилення потоку (розміщення і відведення розчину).

Серед методів відхилення потоку можна виділити дві групи.

1. *Хімічні методи*, які регулюють потік відхилювальними хімічними добавками. Спочатку це були розчини мила, які реагували із хлористим кальцієм CaCl_2 з утворенням кальцієвого мила, нерозчинного у воді, але розчинного в нафті; високов'язкі і великої густини розчини CaCl_2 ; целофанові пластівці, суспендовані в гелеподібній воді із бактеріальним подрібнювачем; емульсії із зовнішньою нафтовою фазою; подрібнений вапняк, тетраборат натрію, гільсоніт, перліт, параформальдегід, ракушняк, нафталін, а тепер – повністю розчинні матеріали типу воскоподібних полімерів і вуглеводневих смол, нафталінових пластівців і парафіно-полімерних кульок у видобувних свердловинах (розчинні у нафті) або кам'яної солі і очищеної бензойної кислоти

чи її солі (амонію і бензоату натрію, які в розчині HCl перетворюються в бензойну кислоту) в нагнітальних свердловинах (розчинні у воді).

Такі відхилювальні агенти ефективними будуть за умови виконання вимог: а) фізичних (мала проникність кірки порівняно із проникністю найбільш щільної зони; відсутність глибокого проникання в породу, що пов'язано із оптимальним розміром частинок відносно діаметрів каналів у породі; достатня дисперсність для зависання в носії та відсутність флокуляції); б) хімічних (сумісність із компонентами кислотного розчину та інертність до рідини-носія при температурах оброблення; швидке і повне розчинення як у видобувних, так і в нагнітальних флюїдах).

За розмірами частинок розрізняють перекриваючі і закупорюючі агенти. Вони складаються із частинок розміром від 2 мм до 150 мм і використовуються як відпилювачі в карбонатних тріщинуватих породах. Агенти для відхилення потоку в матрицю гірської породи характеризуються дуже малим розміром частинок, значно менше 100 мкм.

Частинки бензойної кислоти агломеруються під час зберігання, дещо розчиняються в соляній кислоті (треба брати більші концентрації) і гідрофобні (для розсіювання в кислотному розчині треба додати ПАР).

Нафторозчинні агенти трудно розсіяти в кислотному розчині; їх звичайно напompують як дисперсію у водних розчинах. Кам'яна сіль (галіт NaCl із домішками) ніколи не повинна використовуватися при фтористоводневих обробленнях або перед ними, тому що підвищує ризик випадання в осад фтросилікату натрію Na_2SiF_6 .

Іноді використовуються інертні матеріали типу кварцового піску або суміші кварцу, ненабухаючої глини і крохмалю.

2. *Механічні методи*, які основані на використанні свердловинних інструментальних засобів і герметиків.

Спочатку використовували інструментальні засоби («локатор поверхні розділу»), якими виявляли контакт між електропровідним середовищем (кислотою) і непровідним (нафтою), а обидві рідини напompували одночасно,

щоб підтримати поверхню розділу на постійному рівні. У разі відсутності такого інструменту намагаються підтримати поверхню за даними розрахунку.

Пізніше було розроблено гідравлічні надувні пакери (у т.ч. і здвоєні) для відділення інтервалів розрізу, а також розривні діафрагми (у т.ч. і декілька кільцевих діафрагм із отворами різного діаметра для перекривання корками різних діаметрів відповідно до отвору діафрагми).

Простішими, дешевшими і менш трудомісткими у використанні виявилися кулькові ущільнювачі – малі кульки (герметики), які переносяться потоком до перфораційних отворів і запечатують (ізолюють) такі отвори, котрі приймають великі кількості розчину. Краща ефективність може бути досягнута при використанні плавучих кулькових герметиків, які завдяки плавучості не будуть залишатися нерухомими в нерухомій рідині.

Практично технологія селективних СКО, як і при поінтервальному обробленні, передбачає послідовне заомповування в пласт в'язких рідин (емульсій, розчину полімерів, наприклад, 2%-ного розчину ПАА) об'ємом 9 м³ і кислотних розчинів. В'язка рідина, яка наомповується перед СКР, наповнює високопроникну частину пласта, і сприяє надходженню СКР в інші менш проникні зони. Внаслідок цього ефективність СКО підвищується. За такою технологією проводяться повторні оброблення (другі, треті і т.д.).

Недостатні надійність та ефективність таких підходів, велика трудомісткість для поінтервального регулювання потоків обмежили їх практичне застосування і змушують до пошуку нових шляхів вирішення проблеми.

Попередньо виконаний нами аналіз літературних даних переконав нас у доцільності дослідження твердих кристалогідратів і кристалосольватів з метою тимчасової ізоляції окремих інтервалів перед фізико-хімічними обробленнями.

Кристалогідрати і кристалосольвати можуть утворюватися при розчиненні одних речовин в інших.

Взаємодія між розчиною речовиною і розчинником відома ще з 60-х років минулого століття [89], про неї говорять як про хімічну теорію розчинів.

Згідно з цією теорією водні розчини містять ряд нестійких сполук, які перетворюються одна в іншу в розчиненій речовині з водою і утворюють гідрати.

Перша публікація, пов'язана із гідратами газів, відноситься до 1811 р., коли англійський хімік Х.Деві, пропускаючи хлор через воду при атмосферному тиску і температурах, близьких до 0°C отримав у скляній колбі жовтуватий осад – гідрат хлору [90]. Із розвитком газової промисловості зіткнулися із ускладненнями, пов'язаними із гідратоутворенням природних газів. Пізніше відкрили родовище природного газу, що містить гідрати в пласті. У даний час розробляється питання промислового застосування гідратів газів (опріснення води, розділення речовин, зберігання газів, осушування газів від вологи, ліквідація туманів і т.д.).

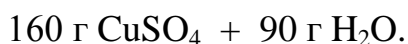
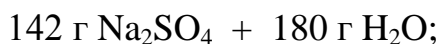
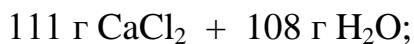
Встановлено, що при розчиненні багатьох речовин їх молекули (або іони) зв'язуються із молекулами розчинника, утворюючи сполуки, названі сольватами; цей процес називається сольватацією (від латинського *solvene* – розчиняти) [90]. В окремому випадку, коли розчинником є вода, такі сполуки називаються гідратами, а процес їх утворення – гідратацією. Д.І.Менделєєв вважав, що розчинення – не тільки фізичний, але і хімічний процес, коли речовини, які розчиняються у воді, утворюють із нею сполуки. Гідрати іноді дуже міцні, що при виділенні розчиненої речовини із розчину вода входить у структуру кристалів, а такі речовини називають кристалогідратами (відповідно кристалосольватами).

Було доказано існування подібних сполук у різних рідинних фазах [89]:
 $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$; $\text{CH}_3\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$.

У розчинах містяться відносно стійкі молекулярні групи, що утворюються молекулами розчинника і молекулами розчиненої речовини. У міру зменшення полярності розчинника здатність до утворення молекулярних сполук знижується. Нерідко зв'язок між молекулами розчинника і частинками розчиненої речовини зберігається і в твердому стані – при кристалізації із

розчинів часто виділяються кристалосольвати. Прикладами таких речовин є $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; $\text{LiClO}_4 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$; $\text{AlBr}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ тощо [89].

Інший метод отримання кристалогідратів – це змішування безводних неорганічних солей з певною кількістю розчинника. Так, для отримання кристалогідратів $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ необхідна наступна кількість цих солей і води:



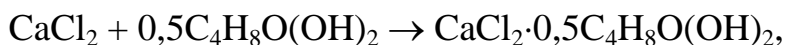
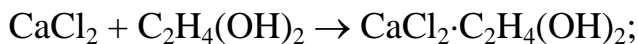
Утворення кристалогідратів супроводжується підвищенням температури реагуючої суміші. Інтенсивність підвищення температури характеризується теплотою гідратації, тобто, кількістю теплоти, яка виділяється при гідратації (взаємодії) іонів, що представляють сіль і воду. Внаслідок теплообміну з навколишнім середовищем відбувається поступове охолодження реагуючої суміші і утворення твердих монолітних кристалічних структур – кристалогідратів.

Зворотній процес – нагрівання кристалогідратів, призводить до їх руйнування. Так, кристалогідрати $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ руйнуються відповідно при температурах 30°C , 32°C , 35°C [92].

Надлишок розчинника (води) також негативно позначається на утворенні кристалогідратів, так як призводить до їх розчинення.

При заміні води на будь-який інший розчинник можна отримати термічно тривкіший продукт – кристалосольват. Експериментально встановлено [4], що безводний хлористий кальцій утворює з гліколями (етиленгліколем або діетиленгліколем) кристалосольвати, які здатні витримувати температуру до $105\text{--}110^\circ\text{C}$ [4].

Кристалосольвати на основі хлористого кальцію і етиленгліколю або діетиленгліколю утворюються при змішуванні в наступних співвідношеннях: на 1 кг хлористого кальцію – 0,6-0,7 кг етиленгліколю або діетиленгліколю. Таке співвідношення реагентів відповідає хімічним рівнянням:



де $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ – етиленгліколь; $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}(\text{OH})_2$ – діетиленгліколь.

У нафтовій і газовій промисловості кристалогідрати і кристалосольвати не знайшли технічного застосування.

Таким чином, виконаний огляд і аналіз попередніх досліджень та промислових робіт уможливив нам сформулювати актуальність теми дисертації, мету і завдання щодо подальшого дослідження, котрі винесено у вступі.

Висновки до першого розділу

1. Проблема підвищення ефективності видобування нафти була і залишається актуальною протягом усього періоду функціонування нафтовидобувної галузі (первинне, вторинне і третинне видобування), що зумовлювалося розмаїттям природних і геолого-промислових умов та рівнем можливих технічної оснащеності процесів і забезпеченості необхідними матеріалами та хімічними реагентами в міру розвитку інших галузей, продукція яких використовується в нафтовидобуванні. Ефективність характеризується технологічним ефектом (повнотою вилучення нафти із покладів і поточним дебітом) та відповідно економічним ефектом (величиною додатково отриманого прибутку).

Розроблено багато технологій і методів діяння на поклад і привибійну зону з метою підвищення коефіцієнта нафтовилучення і поточних дебітів нафти. Серед них стосовно до теми дисертації детальніше розглянуто фізико–хімічні (збільшують коефіцієнти витіснення і охоплення) та теплові (теплофізичні та термохімічні) методи підвищення нафтовилучення і фізико–хімічні (в т.ч. комплексні) методи підвищення продуктивності видобувних і приймальності нагнітальних свердловин.

Акцентовано, якщо в результаті фізико-хімічного діяння на приви́бійну зону пласта досягається розширення (вирівнювання) профілю припливу (поглинання) і охоплення продуктивного пласта виробленням, особливо в умовах його шаруватої будови, то такі методи забезпечують підвищення коефіцієнта охоплення покладу по розрізу і відповідно підвищення коефіцієнта нафтовилучення.

2. Основні (за величиною початкових запасів) нафтові родовища України розробляються методом заводнення, а при високій обводненості продукції свердловин (на 50–95%) утворились великі обводнені і промиті водою зони, у покладах залишається до 30–70% початкових балансових запасів нафти.

Для відбору запасів залишкової нафти в заводнених зонах найбільш перспективними і високопотенційними є методи витіснення нафти діоксидом вуглецю і мицелярними розчинами, які змішуються з нафтою і водою і мають наднизький міжфазовий натяг (зменшуються капілярні сили).

Впровадження мицелярного розчину обмежується порівняно високою вартістю його, а обмеження впровадження діоксиду вуглецю визначається ресурсами природного діоксиду вуглецю (потребу в ньому важко задовольнити за рахунок відходів хімічного виробництва). Тому актуальним є питання пошуку інших дешевих змішуваних витіснювальних агентів, якими могли б бути важкі побічні продукти (ВПП) – відходи виробництва оцтового ангідриду.

3. Для термохімічного діяння на приви́бійну зону пласта з використанням екзотермічних реакцій найбільш прийнятним, розповсюдженим і ефективним виявився солянокислотний розчин (серед інших кислот), який взаємодіє із багатьма твердими речовинами, а продукти реакції є водорозчинними.

Екзотермічні реакції рідинних речовин не знайшли застосування.

4. Для забезпечення селективного оброблення фізико-хімічними методами окремих інтервалів продуктивного пласта в умовах багатопластовості і шаруватості гірських порід розроблено багато технологічних прийомів, хімічних і механічних методів, однак недостатні надійність та ефективність

таких підходів, велика. Трудовмісткість обмежили їх застосування і змушують до пошуку нових шляхів вирішення проблеми, наприклад використанням твердих кристалогідратів і кристалосольватів.

5. Розроблено значну кількість процесів термохімічного діяння на поклад і на привибійну зону пласта. До найбільш перспективних методів термохімічного діяння, що потребують подальшого вивчення та апробації на нафтових родовищах, відносяться екзотермічні реакції, огляд яких уможливив сформулювати наш напрям дисертаційного дослідження.

РОЗДІЛ 2

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ХІМІЧНИХ РЕАГЕНТІВ І ТЕОРЕТИЧНІ ОБГРУНТУВАННЯ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ПРОЦЕСІВ ПІДВИЩЕННЯ НАФТОВИЛУЧЕННЯ ТА ПРОДУКТИВНОСТІ СВЕРДЛОВИН

У цьому розділі висвітлено результати теоретичних і експериментальних досліджень:

– відходів виробництва оцтового ангідриду (умовна назва – важкі побічні продукти, товарна назва – флотаксид), котрі розчинні в нафті, для створення теплової облямівки та змішаного витіснення нафти з метою підвищення нафтовилучення із покладів [91, 92, 93, 94, 95];

– термокислотолужного оброблення привибувальної зони пласта і діяння на поклад [96, 97, 98];

– використання кристалосольватів для селективної ізоляції окремих інтервалів продуктивного розрізу [4,99,100].

2.1 Дослідження процесу підвищення нафтовилучення з використанням важких побічних продуктів виробництва оцтового ангідриду

На сьогодні існує широкий вибір джерел теплоти і способів її доставки на вибув свердловини і в нафтовий поклад. Це, в першу чергу, поверхневі генератори теплоти, від яких вона доставляється в пласт теплоносіями, вибувні нагрівачі, головним чином електричні та вогневі (тепло-фізичні методи підвищення нафтовилучення і продуктивності нафтових свердловин) [6, 101, 102]. Енергія хімічних реакцій для генерації теплоти використовується безпосередньо при внутрішньопластовому горінні нафти (термохімічні методи підвищення нафтовилучення) [6], а також у технологіях, які базуються на екзотермічній реакції металевого магнію з соляною кислотою, у технологіях із

використанням порохових генераторів (теплові і термохімічні оброблення привибійної зони [101, 102].

Технічно просто і без значних тепловтрат здійснюється генерація теплоти безпосередньо в пласті або стовбурі свердловини при використанні енергії екзотермічних хімічних реакцій [104].

2.1.1 Фізико-хімічна характеристика важких побічних продуктів виробництва оцтового ангідриду

Особливу зацікавленість становлять нафторозчинні речовини, які, як рідини, можна запомпувати на велику відстань у нафтовий пласт і які здатні при змішуванні вступати в екзотермічні реакції з іншими компонентами. У цьому випадку появляється можливість використовувати, з метою підвищення нафтовилучення, цілий спектр термогідродинамічних і фізико-хімічних ефектів, зокрема високоефективне змішуване витіснення нафти. Так, взаємодія ацетангідриду, основного компоненту флотаксиду (див. нижче), з лугами дає значний тепловий ефект (1390 кДж/моль), окрім того його важливою особливістю є те, що ацетангідрид розчиняється в нафті. Розчиняючись у нафті, ацетангідрид зумовлює ефект змішаного витіснення, а відтак, вступаючи в екзотермічну реакцію з лугом, викликає виділення теплоти.

При режимі змішаного витіснення відбувається витіснення взаєморозчинних фаз, якими є нафта, збагачена витіснювальним агентом, і витіснювальний агент, збагачений вуглеводнями нафти. Це найефективніший процес, при якому коефіцієнт нафтовитіснення, як показали лабораторні дослідження, може сягати величини, близької до 100% [105, 106].

Вибір нафторозчинних речовин, що здатні вступати в екзотермічні реакції з іншими речовинами, не є широким. Нами вперше запропоновано використовувати реагент під умовною назвою ВПП (важкий побічний продукт) і товарною – флотаксид [94, 95].

ВПП утворюється як відходи при виробництві технічного оцтового ангідриду (товарна назва – ацетангідрид), утилізація яких є серйозною науковою і технічною проблемою. Ці відходи, головним чином, спалюють і частково використовують як реагенти для флотації вугілля. Реалізуються вони Сєвєродонецьким виробничим об'єднанням “Азот” як товарний продукт із назвою “флотаксид”.

ВПП являє собою темну смолянисту рідину. Вміщує такі основні компоненти: оцтовий ангідрид – 20-40%; етилендіацетат – 30-50%; оцтову кислоту – 2,0-10%; вищі ефіри і смолисті речовини – решта.

Основні дані про ВПП: густина – 1080-1200 кг/м³; динамічний коефіцієнт в'язкості – 4,0-265,0 мПа·с; температура самозагоряння – 330° С; температура спалаху – 67°С; температура застигання – нижче (-35° С). ВПП добре змішується з нафтою, нерозчинний у воді.

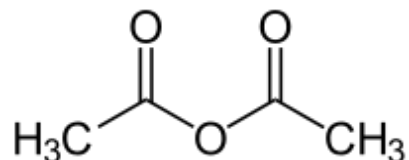
Етилендіацетат (інша назва – етиленглікольдіацетат) С₆Н₁₀О₄ має молекулярну масу 146,14, температура плавлення – 41°С, температура кипіння – 187°С, температура вспалахування – 82°С, відносна густина – 1,1063; добре розчиняється у воді (10 г/100мг при 20°С), спирті, ефірі, ацетоні, бензолі. Він є складним ефіром, який добре розчиняє вуглеводні, не ускладнює процеси переробки нафти.

Оцтова кислота СН₃–СООН змішується із водою в будь-яких пропорціях, при контакті з водою переходить у водну фазу і взаємодіє із складниками гірських порід (вапняком і доломітом), утворюючи водорозчинні солі (оцтово-кислотне оброблення). Одночасно вона поглинає воду із гідратованих і набухлих глин, викликаючи зменшення їх об'єму. Разом із тим вона виконує функцію сповільнення реакції при солянокислотних обробленнях [88].

Технічний оцтовий ангідрид отримують із оцтового альдегіду (ацетальдегіду) СН₃–СНО піролізом чи окисленням оцтової кислоти СН₃–СООН і ацетилену С₂Н₂ для потреб харчової та паперової промисловостей або нафтохімічним синтезом.

У відповідності з ГОСТ 21039–75 оцтовий ангідрид – це безколірна, прозора, легко спалахуюча нафторозчинна рідина з різким запахом та вмістом ацетангідриду 98,5% (1–й сорт) або 97% (2–й сорт).

Емпірична формула ацетангідриду $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, структурна –



Показники оцтового ангідриду наступні: молекулярна маса 102,9, густина при температурі 20 °С – 1082 кг/м³, коефіцієнт динамічної в'язкості при температурі 18 °С – 0,9 мПа·с, температура кристалізації – 73,1 °С, температура кипіння – 140 °С, поверхневий натяг на межі з водою при температурі 20 °С – 32,7 мН/м.

Ацетангідрид здатний вступати в екзотермічну реакцію із аміаком NH_3 , лугом – водним розчином аміаку NH_4OH .

Вибір аміаку, як другого реагенту, зумовлений істотним тепловим ефектом при його взаємодії з ацетангідридом і високою швидкістю реакції. Ця реакція протікає за рівнянням [107].



де CH_3CONH_2 – ацетамід; $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ – ацетат амонію.

Можливість побудови технології підвищення нафтовилучення з використанням оцтового ангідриду (або речовин з аналогічними властивостями) полягає у поєднанні ефектів змішаного витіснення і теплового діяння. При нагнітанні в пористе середовище оцтовий ангідрид змішується з нафтою, збільшуючи насиченість пласта вуглеводневою фазою, що у свою чергу повинно вести до збільшення її рухомості і зниження залишкової нафтонасиченості. Це дасть змогу видобути, як мінімум, обсяг нафти, який дорівнює обсягу оцтового ангідриду, що запомпований в пласт.

Наступне нагнітання речовини, що здатна вступати в екзотермічну реакцію з оцтовим ангідридом, зокрема водного розчину аміаку, уможливить

створити теплову облямівку з відповідним збільшенням повноти видобування нафти. Додатковому вилучанню нафти повинні сприяти також конвективні потоки в залишковій нафті, що містить оцтовий ангідрид, при реакції на поверхні плівки крапель нафти з аміаком.

Збільшенню видобутку нафти сприяють різні відомі методи підвищення нафтовилучення, а також методи дії на привибійну зону пласта. Застосування цих методів дає можливість скоротити терміни розробки покладів і збільшити нафтовилучення [8]. Однак розвиток цих методів у значній мірі затримується недостатньою кількістю і, особливо, вартістю хімічних реагентів. У зв'язку з цим, для збільшення продуктивності нафтових свердловин по нафті, і зменшення процентного вмісту води у видобувній продукції, особливий інтерес представляє реагент ВПП, як виробничі відходи, що не є дефіцитним для хімічних і нафтопереробних підприємств, є порівняно дешевим, і його застосування не тільки може збільшити використання запасів наших надр, але й запобігти забрудненню навколишнього середовища.

Це уможливило нам запропонувати ВПП для використання з метою підвищення нафтовилучення із пластів, враховуючи ефект змішаного витіснення, за рахунок присутності в складі ВПП нафторозчинних оцтового ангідриду і етилендіацетату.

2.1.2 Експериментальні дослідження і теоретичне обґрунтування формування теплової облямівки та поєднання ефектів змішаного витіснення при екзотермічній взаємодії нафторозчинного ацетангідриду з аміаком

Ацетангідрид (оцтовий ангідрид) є основним складником ВПП, взаємодіє із лугами (див. вище) із виділенням значної кількості теплоти, добре розчиняється в нафті, тому для виділення впливу на процес нафтовилучення теплового ефекту та фізичного (гідродинамічного) ефекту змішаного

витіснення доцільно спочатку виконати дослідження із використанням оцтового ангідриду, а відтак – із використанням ВПП.

Моделювання процесів нафтовилучання

У даній роботі розглядається процес вилучання залишкової нафти із промитих водою пластів. Процес охоплює послідовне витіснення нафти водою (звичайне чи традиційне заводнення), запомповування облямівки нафторозчинного оцтового ангідриду (змішване витіснення), повторне запомповування води як буферного розділювача, а відтак запомповування одної чи двох облямівок водного розчину аміаку (із водним буферним розділювачем між двома облямітками розчину) і на завершення протискування цих рідин водою.

При фізичному моделюванні важливо вибрати такі умови виконання лабораторних дослідів, які були б достатні для подібності моделі та природи і процесів, що відбуваються в них. Для подібності процесів необхідно, щоб вони мали подібні умови однозначності, котрі в теорії подібності прийнято виражати в безрозмірній формі критеріями подібності [108, 109].

Критерії подібності встановлюють [110] або на основі системи рівнянь, що описують даний процес (зокрема, наприклад, рівнянь фільтрації Дарсі, нерозривності потоку і капілярності), або на основі аналізу розмірностей з фізичних величин, що виражена з допомогою основних одиниць вимірювання (метр, кілограм, градус Кельвіна, секунда, свіча), тобто одиниць системи *SI*.

У нашому випадку взаємного витіснення різних рідин доцільним є метод аналізу. Після цього результати дослідів мають теоретичну і практичну цінність. Повна подібність лабораторних і натурних процесів досягається при забезпеченні на моделі умов геометричної (масштаб і конфігурація потоку), кінематичної (швидкості, співпадання безрозмірних залежностей, рівність відношень величин, котрі мають однакову розмірність, провідність і т.д.), динамічної (тиски, градієнти тисків), теплової і хімічної подібностей.

Система умов подібності для загального випадку фільтрації нафти, газу і води в пористому однорідному середовищі описана в роботі [109]. Для десяти розмірних фізичних параметрів процесу виведено систему із семи критерієв подібності. У роботі [108] із 16 визначальних параметрів виділено 13 безрозмірних комбінацій. Аналіз показує, що багато з них легко відтворюються в моделі (пористість, відношення в'язкостей, початкова водонасиченість, відношення густин, кут нахилу і т.д.). Деякими із безрозмірних комплексів можна знехтувати.

Так, у зв'язку із відсутністю капілярних сил при фільтрації взаємно-розчинних рідин можна виключити критерій, що містить поверхневий натяг. Неістотним для нашого процесу є критерій, що враховує стисливість флюїдів. Через складність процесу бажано також виключити із розгляду вплив гравітаційних сил та відношення густин фаз, які враховуються в спеціальних дослідженнях із гравітаційного розділення фаз.

Не враховуємо в системі визначальних критеріїв умови хімічної і теплової подібностей. У лабораторний і натурних умовах хімічні процеси однозначні (однакові). Вплив температури на процес витіснення нами оцінено окремо.

У результаті маємо наближене моделювання, яке використовується в лабораторній практиці. Умови наближеного моделювання впливають із факту виродження за деяких умов критеріїв подібності, котре полягає в тому, що критерій, який виявив вирішальний вплив на перебіг процесу в інших умовах поступово послаблює свій вплив і випадає із числа аргументів, що впливають на процес. У подальшому процес виявляється автотодельним, тобто процеси, котрі описуються цим критерієм, залишаються подібними самі собі при будь-яких значеннях цього критерію [108].

Найважче досягнути одночасного виконання в моделі натурних значень двох параметрів (за Д.А.Ефросом):

$$\pi_1 = \frac{\sigma \cos \theta}{\Delta P \sqrt{k/m}};$$

$$\pi_2 = \frac{\sigma \cos \theta}{k |gradP|},$$

де σ – поверхневий натяг нафти на межі з водою; θ – кут вибіркового змочування; ΔP – перепад тиску між лініями нагнітання і відбирання; k – коефіцієнт проникності середовищ (гірських порід); m – коефіцієнт пористості; $|gradP|$ – градієнт тиску.

За результатами досліджень [109] для слабкосцементованих взірців автономність настає при значеннях :

$$\pi_1 \leq 0,6 \text{ і } \pi_2 \geq 0,5 \cdot 10^6.$$

Умови автономності коефіцієнта витіснення за параметрами π_1 і π_2 регламентуємо при виконанні наших досліджень. Так, $\pi_1 = 0,05$ і $\pi_2 = 0,09 \cdot 10^6$ при витісненні нафти водою (див. табл.2.1).

Під час витіснення змішуваних рідин відсутні капілярні сили на контакті цих рідин, а, значить спрощується дослідження, виключаються проблеми фазової проникності, відносної змочуваності та інше. Доводиться на відміну від заводнення розглядати перемішування рідин у пористому середовищі, вплив молекулярної і конвективної дифузії, зміну властивостей рідин у процесі взаємного розчинення, вплив співвідношення в'язкості і т.д.

Найповніший аналіз названої вище системи критеріїв подібності із семи рівнянь для випадку фільтрації води, газу і нафти виконано в роботі [111]. Звідси для моделювання прийнято систему із чотирьох рівнянь:

$$\frac{v\mu L}{kP} = \pi_v;$$

$$\frac{L}{tV} = \pi_t;$$

$$\frac{L}{\sqrt{k}} = \pi_k;$$

$$\frac{tD_0}{L^2} = \pi_D,$$

де ν – швидкість фільтрації; μ – динамічний коефіцієнт в'язкості; L – довжина; k – коефіцієнт проникності; P – тиск; t – час.

У нашому експерименті відношення коефіцієнтів в'язкості апріорі виконується. Критеріями, що враховують стисливість і гравітаційні сили, через їх неістотність можна не враховувати. Проникність однорідного середовища мало впливає на результат процесу витіснення змішуваних рідин (за даними робіт [111, 112, 113], то коефіцієнт проникності моделі вибрано в межах $(0,3-1,0)$ мкм², а градієнт тиску – $24,4 \cdot 10^4$ Па/м.

У нашій роботі передбачається комбінований метод запомповування рідин, а саме запомповування: а) води до моменту відсутності нафти на виході; б) малої порції змішуваної із нафтою рідини (оцтового ангідриду чи ВПП); в) малої порції буферної води; г) водного розчину аміаку (відповідно до об'ємів змішуваної рідини; д) великої порції проштовхувальної води. На межах контакту цих рідин і нафти виникають різні процеси, у т.ч. молекулярного і конвективного перемішування, котрі можуть бути предметом не одного дослідження, тому ми обмежуємося регламентуванням умов дослідів за названими вище критеріями подібності π_1 і π_2 .

Схема фільтраційної установки і підготовка її до дослідження

Дослідження з оцінки ефективності застосування ВПП, як реагенту для підвищення нафтовилучення, зокрема з метою перевірки можливості формування високотемпературної зони за рахунок реакції ацетангідриду з аміаком, визначення впливу ефекту змішаного витіснення і теплового ефекту, а також встановлення основних характеристик процесу, проведено на розробленій нами фільтраційній установці в умовах вертикального витіснення.

Із аналізу результатів експериментів при горизонтальному і вертикальному положенні моделі випливає, щодо впливу гравітаційних сил (при вертикальному положенні моделі величина гравітаційних сил збільшувалась приблизно у вісім разів) на нафтовилучення виявився настільки незначним

(навіть у тріщинувато-пористих середовищах), що ним можна знехтувати, не вносячи істотних похибок у величину нафтовилучення [114].

На рис. 2.1 приведена схема фільтраційної установки, яка принципово не відрізнялася від загальноприйнятих установок дослідження пластового керна (УДПК). До її складу входять: два давачі постійної витрати 1, двоканальний перистальтичний насос 5, посудини з робочими рідинами 3 і 4, маніфольди 2, манометр контролю тиску на вході 6 і самописний реєстратор температури на виході 7. Витрата рідини контролювалася мірним циліндром 8 із точністю до 1 см^3 . Тиск на виході рівний атмосферному тиску, що вимірювався барометром.

Фільтраційна колонка являє собою скляну трубу діаметром 56,5 мм і довжиною 942 мм. Для запобігання прориву рідини вздовж стінки внутрішня поверхня труби покривалась рідким склом (водним розчином силікатів Na_2SiO_3 та K_2SiO_3), посипалась дрібною фракцією піску і висушувалась. Труба заповнювалась кварцовим піском, промитим солянокислотним розчином і водою, поступово малими порціями. Ретельно та однаково утрамбовувався пісок, і створювалось рівномірно пористе середовище. За масою піску (через його об'єм та дійсну густину піщинок) визначався коефіцієнт пористості середовища.

Після цього, створюючи фільтрацію газу (азоту), за законом Дарсі розраховували коефіцієнт проникності середовища по газу.

Пізніше під ретельно створеним вакуумом заповнювалось пористе середовище дистильованою водою, і аналогічно визначався коефіцієнт проникності по воді.

Якщо насиченість зв'язаною водою не моделювалась, то пористе середовище під вакуумом насичувалось дегазованою нафтою, і визначався коефіцієнт проникності по нафті.

Для створення залишкової насиченості зв'язаною водою запомпована вода із пористого середовища витіснялась нафтою до повного припинення виходу води із моделі.

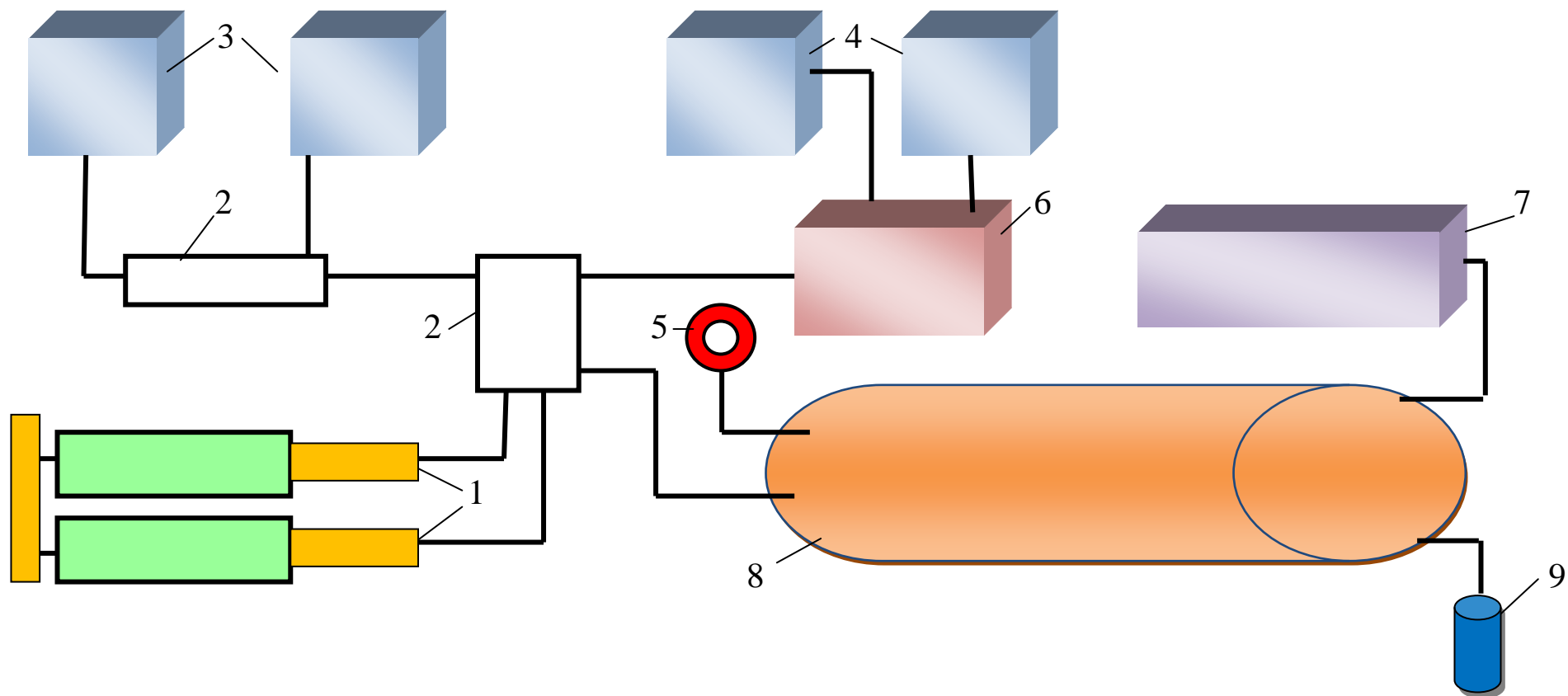


Рисунок 2.1 – Схема установки для виконання експериментів з витіснення нафти об'ємними реактивами:
 1-давачі постійної витрати; 2-маніфольди; 3 і 4-посудини з робочими рідинами; 5-насос; 6-манометр ;7-реєстратор
 температури; 8-фільтраційна колонка; 9-мірний циліндр

Контроль за перебігом процесу витіснення здійснювався шляхом відбирання на виході із моделі рідин і визначення вмісту компонентів фільтраційного потоку [111], тобто підготовка моделі виконана так, як це прийнято в сучасній лабораторній практиці.

Відтак після завершення підготовки моделі приступали до виконання експериментальних досліджень.

Коефіцієнт нафтовилучення із пласта виражається добутком коефіцієнта витіснення, коефіцієнта охоплення витісненням і коефіцієнта втрат, що визначається ступенем неперервності колекторських властивостей [6, 106]. У наших лабораторних умовах однорідного середовища два останні коефіцієнти рівні одиницям, а тому коефіцієнт нафтовилучення є рівний коефіцієнту витіснення із промитої зони середовища. Звідси ми визначали його за відношенням різниці об'ємів початкового і на виході із моделі до початкового об'єму і надалі називали коефіцієнтом нафтовилучення.

Виконання експериментальних досліджень і аналіз отриманих результатів

Експериментальні дослідження виконано на штучно зцементованих середовищах з піску фракції 0,25 мм (досліди А1 – А2) і насипному пористому середовищу з піску фракції менше 0,1мм (дослід А3).

Експерименти проводилися в два етапи. На першому етапі проводилося витіснення нафти водою до досягнення практично постійного коефіцієнта витіснення, на другому – в пористе середовище послідовно нагнітали оцтовий ангідрид, водний розчин аміаку і притискувальний агент (воду). У досліді А3 формувалися дві теплові об'ямівки. Аміак нагнітався як 25% водний розчин в досліді А1 – А2 і при створенні другої об'ямівки в досліді А3, а при створенні першої об'ямівки в цьому досліді – як 12,5% водний розчин.

Основні умови проведення дослідів і отримані результати подано в таблиці 2.1, а характеристики процесів витіснення – на рис. 2.2 – 2.4.

Таблиця 2.1– Умови проведення і основні результати дослідів витіснення нафти з використанням оцтового ангідриду

Шифр дослідів	A1	A2	A3	
			1 об'ємівка	2 об'ємівка
Довжина моделі, м	0,633	0,631	0,930	
Площа фільтрації, м ²	1,075 · 10 ⁻³			
Коефіцієнт пористості, %	31,2	30,8	31,6	
Коефіцієнт проникності, мкм ²				
- по газу	1,02	1,35	1,64	
- по воді	0,58	0,46	0,92	
Об'єм порового простору, см ³	210	207	246,0	
Перепад тиску, Па	15,4 · 10 ⁻⁵			
Швидкість фільтрації, м/с по воді	2,01 · 10 ⁻⁵	1,96 · 10 ⁻⁵	27,9 · 10 ⁻⁵	
Динамічний коефіцієнт в'язкості нафти, мПа·с	7,45	15,9	8,80	
Густина нафти, кг/м ³	839,6	844,2	840,2	
Поверхневий натяг, мН/м	25,6	26,8	25,6	
Об'єм пропомпвання, порові об'єми				
- води	3,0	3,0	3,3	
- оцтового ангідриду	0,25	0,15	0,16	0,17
- розчину аміаку	1,0	0,70	1,0	0,81
Коефіцієнт витіснення, частка				
- після оцтового ангідриду	0,571	0,492	0,775	
- після розчину аміаку	0,704	0,577	0,815	0,848

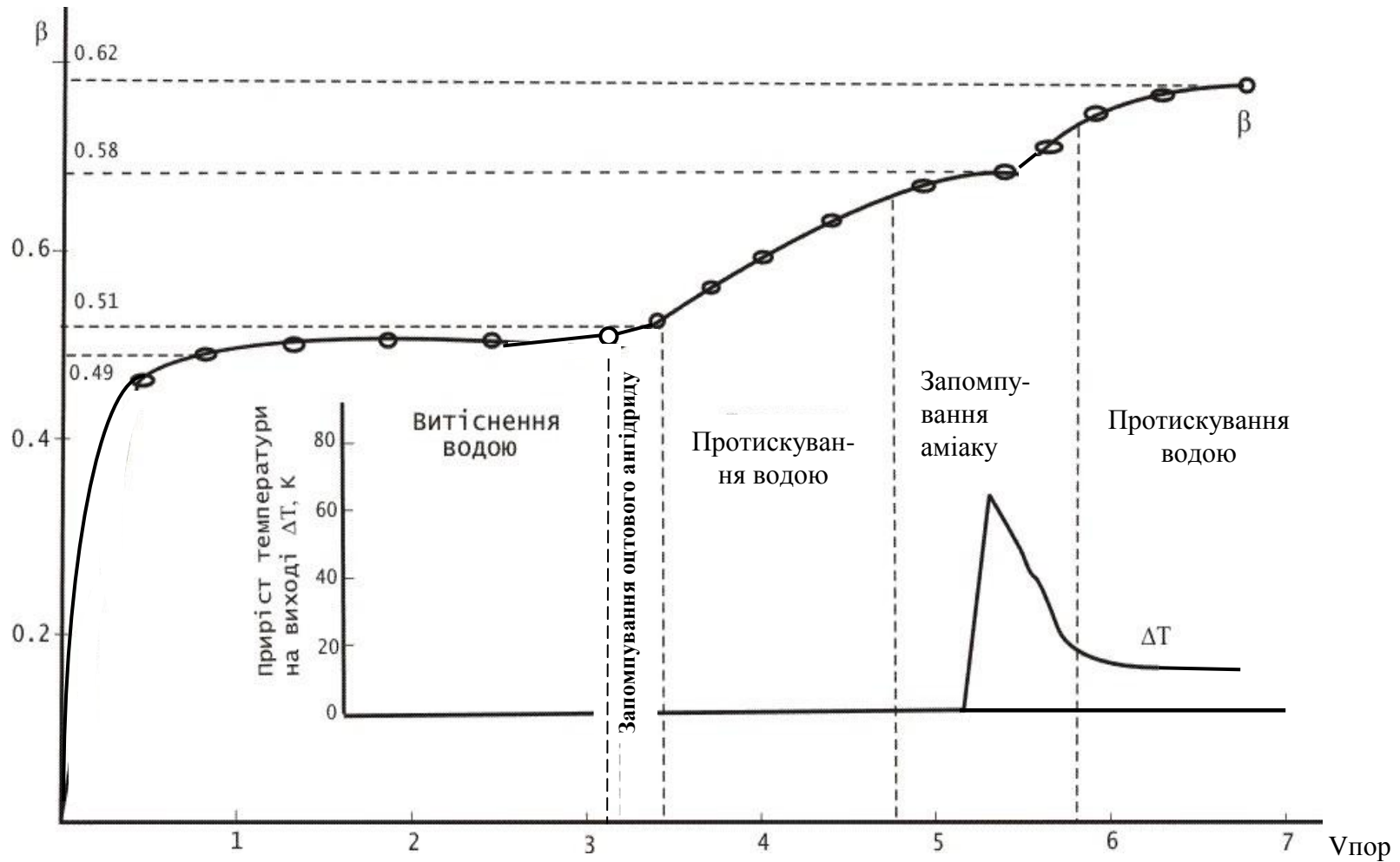


Рисунок 2.2 – Перебіг процесів витіснення нафти в досліді А1

β – коефіцієнт витіснення нафти; $V_{\text{пор}}$ – об'єм агентів у порових об'ємах

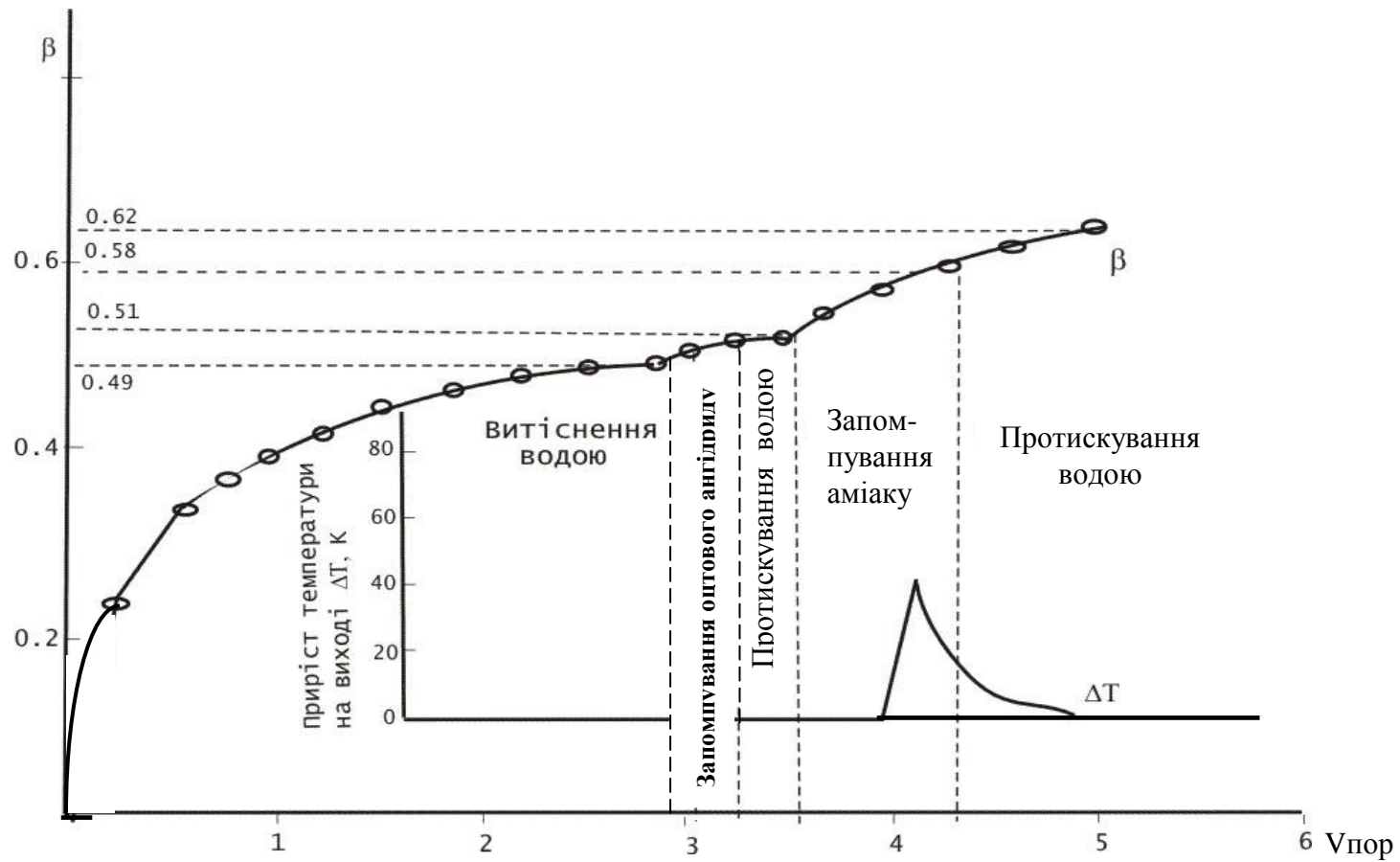


Рисунок 2.3 – Перебіг процесів витіснення нафти в досліді А2

β – коефіцієнт витіснення нафти; $V_{\text{пор}}$ – об'єм агентів у порових об'ємах

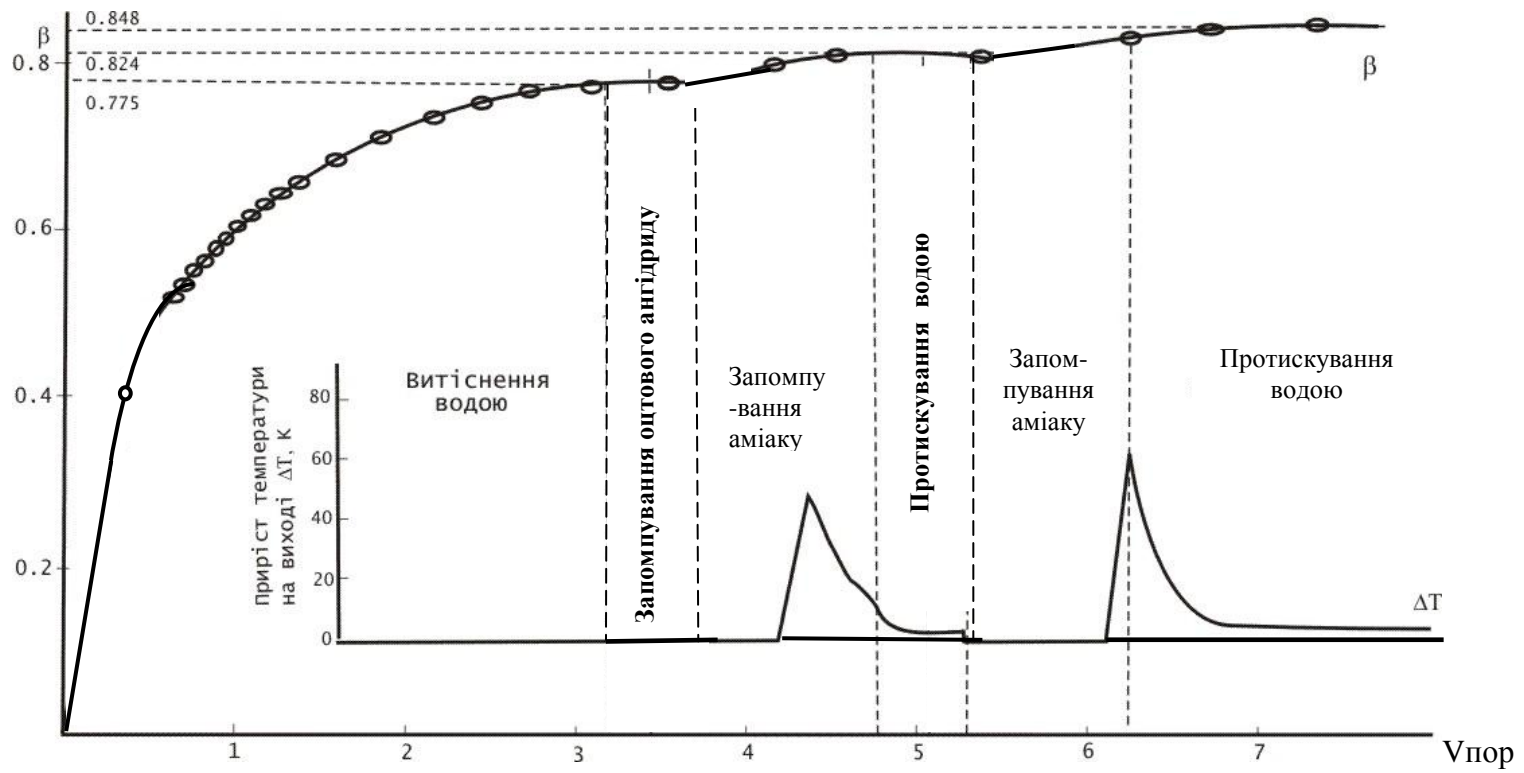


Рисунок 2.4 – Перебіг процесів витіснення нафти в досліді А3

β – коефіцієнт витіснення нафти; $V_{\text{пор}}$ – об'єм агентів у порових об'ємах

Загальним підсумком проведених досліджень є істотне збільшення коефіцієнта витіснення нафти β із моделі пласта. Різниця між кінцевим коефіцієнтом витіснення в досліді і коефіцієнтом витіснення після першого етапу витіснення нафти водою склала від 7% до 18 %.

Дослід А1 уможливив розділити в прирості коефіцієнта витіснення частки ефекту змішаного витіснення і теплового ефекту. Після витіснення нафти водою досягнуто 49% видобутої нафти. При запомповуванні оцтового ангідриду як і очікувалося, обсяг додатково видобутої нафти на даному етапі за рахунок нагнітання самого ангідриду (18 см^3), забезпечило збільшення коефіцієнта витіснення від 0,5712 до 0,628 є співставимим з обсягом запомпованого оцтового ангідриду (52 см^3).

Відповідно, за рахунок теплового ефекту в результаті нагнітання водного розчину аміаку, збільшення коефіцієнта витіснення склало 0,094. При зафіксованому в експерименті прирості температури в тепловій облямівці 46°K і початковій в'язкості нафти $7,45 \text{ мПа}\cdot\text{с}$, таке збільшення коефіцієнта витіснення очевидно можна вважати значним, так як великі температурні градієнти при реакції ацетангідрида з аміаком на поверхні об'єму залишкової нафти сприяли переходу її в рухомий стан.

В іншому досліді обсяг буферної води був невеликий, що не дало змоги розділити ефекти через їх накладання на характеристики витіснення.

Зміна температурного поля моделі пласта в процесі експерименту фіксувалась інструментально.

Загальною рисою проведених досліджень є те, що джерело тепловиділення випереджає умовний тепловий фронт. Причому, якщо при використанні для формування теплової облямівки луку і кислоти на термограмі досить чітко виділяється положення, як джерела тепловиділення, так і теплового фронту, то в розглянутих дослідях із використанням оцтового ангідриду і луку прихід джерела тепловиділення фіксується впевнено, а відступаючий фронт теплової хвилі є пологим, що не характерно для фронтів теплоперенесення, не спотворених супутніми явищами.

Термограми першої і другої теплових облямівок, сформованих у досліді АЗ у масштабі самописця (див. рис. 2.5) свідчать, що пологий відступаючий тепловий фронт може формуватися, якщо теплове джерело не є точковим, отже нейтралізація утриманого пористим середовищем оцтового ангідриду відбувається не миттєво, а протягом значимого, з позицій формування теплової облямівки, часу.

На термограмах (див. рис. 2.5) помітне також розходження в кривині наступаючих фронтів, сформованих 12,5% розчином аміаку (1-а облямівка) і 25% розчином (2-а облямівка). Природно, що відносно вища швидкість реакції при використанні концентрованішого розчину аміаку, спричиняє крутіший наступаючий фронт теплової хвилі.

Важливим аспектом є утримуюча здатність (або адсорбція) пористого середовища стосовно оцтового ангідриду, від якої значно залежить температура в тепловій облямівці та її розміри. Виходячи з припущення, що утримуюча здатність залежить від вмісту залишкової нафти в пористому середовищі, дослід АЗ проведено при швидкості фільтрації на порядок більший, ніж у попередніх дослідях. Це забезпечило порівняно високий коефіцієнт витіснення нафти водою і, відповідно, нижчу залишкову нафтонасиченість (див.табл. 2.1).

Теоретичне обґрунтування розміру теплової облямівки і приросту температури

Оброблення результатів експериментальних досліджень проведено на основі методу балансових співвідношень [37].

Для швидкості руху фронту тепловиділення V_0 при появленні піку температури через ΔZ_0 об'ємів пор справедливе співвідношення:

$$\frac{1}{V_0} = \frac{v}{v_0} = \Delta Z_0 k_v, \quad (2.2)$$

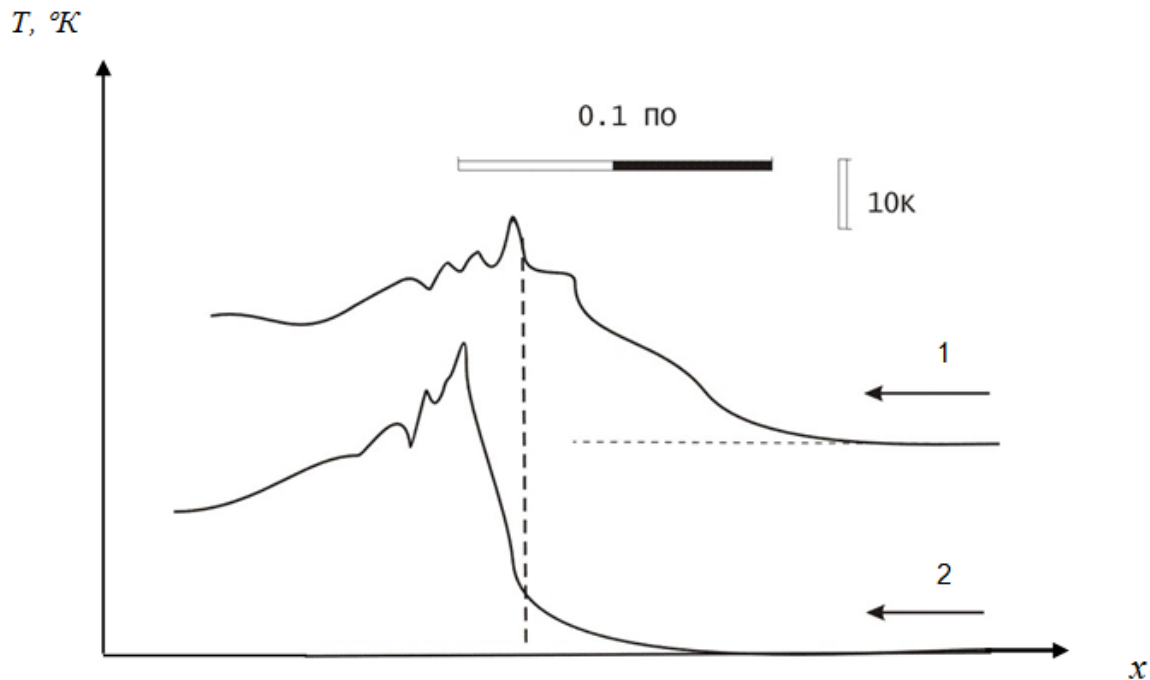


Рисунок 2.5 – Термограми першої (1) і другої (2) теплових облямівок у досліді А3. (ПО) – поровий об’єм; вертикальною пунктирною лінією відзначено момент часу, що відповідає нагнітання (1) першого об’єму після нагнітання оцтового ангідриду

а також аналогічне співвідношення для швидкості руху теплового фронту:

$$\frac{1}{V_t} = \frac{v}{v_t} = \Delta Z_t k_v, \quad (2.3)$$

де $k_v = m/m_v$ – відношення коефіцієнтів відкритої m і динамічної пористості m_v ; v – швидкість руху теплоносія.

При об’ємі порового простору V_p об’єм теплової облямівки

$$V_{t0} = |\Delta Z_t - \Delta Z_0| V_p. \quad (2.4)$$

Розрахункова швидкість руху теплового фронту при багатофазному русі v_t і частці об’єму пористого середовища m_i , зайнятої i -ю фазою, включаючи тверду, при теплоємностях c_i і густин ρ_i відповідних фаз визначається за формулою:

$$\frac{v}{v_t} = \frac{\sum_{i=1}^3 m_i \rho_i c_i}{m_v \rho_1 c_1}. \quad (2.5)$$

Концентрація нерухомого компоненту N_a в розрахунку на весь об'єм пористого середовища визначається за швидкістю руху осередка тепловиділення:

$$N_a = \left(\frac{v}{v_0} - 1 \right) \frac{m_v N_b}{\mu}, \quad (2.6)$$

де N_b – концентрація рухомого компонента реакції; μ – стехіометричний коефіцієнт.

Розрахункова температура в тепловій облямівці оцінюється за кількістю прореагованих компонентів із співвідношення:

$$\Delta t = \frac{q_a M_a}{\rho_1 c_1 V_{to}}, \quad (2.7)$$

де q_a – питомий тепловий ефект реакції в розрахунку на одиницю маси речовини A ; M_a – маса прореагованої речовини A .

Потенційно можлива температура теплової облямівки при сформованому співвідношенні швидкостей осередку тепловиділення і теплового фронту без урахування тепловтрат (закінченні швидкості теплообміну і швидкості хімічної реакції) визначається за формулою:

$$\max \Delta t = \frac{q_a N_a}{m \rho_1 c_1 \left| \frac{v}{v_t} - \frac{v}{v_0} \right|}. \quad (2.8)$$

Можливість обмеження температури в облямівці внаслідок закінчення швидкості міжфазного теплообміну оцінюється як відношення температур за формулою:

$$\frac{\Delta t}{\max \Delta t} = 1 - \exp \left[- \left| \frac{1}{v - v_t} - \frac{1}{v - v_0} \right| \frac{\alpha v \tau}{m \rho_1 c_1} \right], \quad (2.9)$$

де α – коефіцієнт швидкості міжфазного теплообміну.

Аналогічне обмеження внаслідок закінчення швидкості хімічної реакції оцінюється так:

$$\frac{\Delta t}{\max \Delta t} = 1 - \exp \left[-k_c \left| 1 - \frac{v_0}{v_t} \right| \tau \right], \quad (2.10)$$

де k_c – коефіцієнт швидкості хімічної реакції.

Оцінку кількості ацетангідриду, що вступила в реакцію і принаймні повинна бути не нижчою кількості, утриманої пористим середовищем, проведено за формулою (2.6), яка ґрунтується на фактично зафіксованій швидкості руху джерела тепловиділення.

У таблиці 2.2 подано основні результати розрахунків. У середньому прореагувала приблизно десята частина запомпованого оцтового ангідриду. При цьому концентрація оцтового ангідриду в залишковій нафті становила 49–84 кг/м³.

Пологий відступаючий фронт теплових облямівок унеможливило надійне визначення його просторових координат. Тому при визначенні розмірів теплових облямівок положення теплових фронтів і швидкість їхнього руху ми визначали розрахунковим шляхом за середньою насиченістю пористого середовища і теплоємністю фаз відповідно до рівняння (2.5).

Приріст температури, розрахований за тепловим балансом, виходячи з кількості теплоти і розмірів теплової облямівки, у середньому є приблизно в два рази вищим фактично зафіксованого. При малих швидкостях руху теплоносія така різниця пояснюється тепловтратами із лабораторної установки у зовнішнє середовище. Вона відповідає співвідношенням температур на вході і виході з пористого середовища при запомпванні теплоносія в дослідах із визначення швидкості міжфазного теплообміну [37].

В усіх дослідах навіть розрахункове підвищення температури істотно є нижчим максимально можливого (від 100 до 200°К) за залежністю (2.8) при сформованих у дослідах швидкостях руху теплового фронту і джерела тепловиділення, а також інтенсивності останнього.

Таблиця 2.2 – Розрахункові і фактичні характеристики процесу теплообміну

Показники	Досліди			
	A1	A2	A3	
			1 об'ємівка	2 об'ємівка
Фактичний приріст температури в об'ємі, °К	46	32	30	42
Об'єм промивки з початку запомповування аміаку до появи теплової об'ємівки на виході, V_n	0,85	0,45	0,75	0,82
Фактична відносна швидкість руху теплового осередку, v/v_0	1,89	1,89	1,92	2,10
Фактична концентрація N_b , кг/м	250	250	125	250
Розрахункова концентрація N_a , кг/м	5,7	6,6	4,7	11,2
Розрахункова маса прореагованого ацетангідриду, г	3,9	4,5	4,7	11,1
Розрахункова кількість виділеної теплоти, кДж	78	90	64	151
Фактичний об'єм залишкової нафти перед запомповуванням оцтового ангідриду, $см^3$	78	101	55	43
Середня розрахункова концентрація ацетангідриду в залишковій нафті, $кг/м^3$	49	44	84	256
Розрахункова відносна швидкість руху теплового фронту v/v_1 ,	3,97	7,33	4,81	5,01
Розрахунковий розмір теплової об'ємівки	0,94	1,30	1,12	1,11
- порові об'єми	197	269	275	273
- $см^3$				
Розрахунковий приріст температури в тепловій об'ємівці, °К	94	80	55	91
Розрахунковий максимально можливий приріст температури в об'ємівці, °К	119	102	82	204

Це може означати, що тривалості процесу або довжини моделі недостатні для завершення процесу акумуляції теплоти та досягнення максимальної температури. Оцінка фактичних даних, при коефіцієнті швидкості міжфазного теплообміну $10 \text{ кДж}/(\text{м}\cdot\text{с})$ показує, що безрозмірний час до моменту появи теплової облямівки на виході повинен становити 150–200, а це означає, що відповідно до залежності (2.9) швидкість міжфазного теплообміну не може бути обмежувальним чинником.

Навпаки, у залежності (2.10), що характеризує вплив кінцевої швидкості реакції на формування високотемпературної зони, показник експоненти має величину $(0,3-0,5)^\circ\text{К}$. Якщо постійна швидкості реакції оцінюється величиною $k = 10^{-4}-10^{-3} \text{ 1/с}$, то показник експоненти має значення менше одиниці. Відповідно до зреалізованих процесів, температура в джерелі повинна бути менша приблизно на 70% від максимально можливої, а це узгоджується з фактичними даними. Отже, недостатня довжина моделей (для досягнення температури 0,95 від максимально можливої потрібна приблизно втричі більша довжина) внаслідок кінцевої швидкості хімічної реакції не дала змоги повністю змоделювати сформовану теплову облямівку, а в цьому немає потреби.

Таким чином, проведені експериментальні дослідження підтвердили механізм підвищення коефіцієнта нафтовилучення за рахунок створення теплової облямівки реагентами, один із яких є нафторозчинним. Додаткова нафта при застосуванні оцтового ангідриду вилучається, як за рахунок змішаного витіснення, так і теплового діяння, ступінь впливу якого підсилюється за рахунок протікання екзотермічної реакції на поверхні залишкової нафти.

Теоретичні оцінки в достатній мірі узгоджуються з фактичними результатами за умови достовірного визначення утримуючої здатності пористого середовища стосовно нафторозчинного компонента. За результатами дослідів можна вважати, що оцтовий ангідрид утримується залишковою нафтою в кількості не менш, ніж 44–84 кг на 1 м^3 нафти.

2.1.3 Експериментальні дослідження з вивчення діяння ацетангідриду і аміаку на формування теплової облямівки та підвищення коефіцієнта нафтовилучення

Головна мета цього експериментального дослідження – встановити можливість формування високотемпературної зони за рахунок екзотермічної реакції належно вибраних об'ємів ацетангідриду та аміаку.

Планування експерименту

Основна особливість методів раціонального планування експерименту полягає в тому, що на основі мінімальної кількості дослідів виявляють загальні закономірності в межах зміни кожного заданого чинника. Це досягається тим, що кожний експеримент відрізняється від інших неповторюваним сполученням обраних чинників [115].

Кінцевий коефіцієнт нафтовитіснення залежить від різних чинників. Для відтворення в лабораторних експериментах умов, характерних для обводнених нафтових родовищ, виділено чинники, які максимально впливають на коефіцієнт нафтовитіснення, а саме: величина облямівки ацетангідриду та аміаку. Параметром, який характеризує процес є β – коефіцієнт нафтовилучення, частка од.

Введемо позначення чинників, від яких залежить коефіцієнт нафтовилучення:

X_1 – величина облямівки ацетангідриду (V_1 , частка од.),

X_2 – величина облямівки аміаку від об'єму нафтонасичених пор пласта (V_2 , частка од.).

Умовні позначення рівнів чинника наведено в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Матриця даних для факторного експерименту типу 3^n

Рівні факторів та інтервали варіювання	Натуральні значення для кодованих значень факторів	
	X_1 (величина облямівки ацетангідриду)	X_2 (величина облямівки аміаку)
Верхній рівень	0,25	1
Нижній рівень	0,15	0,7
Нульовий рівень	0,20	0,85
Інтервал варіювання	0,05	0,05

Згідно з методикою планування повного чинникового експерименту другого порядку [115] необхідна кількість експериментів дорівнює: $N = 3^n = 9$, де 3 – число рівнів, а n – кількість чинників, що розглядаються.

Мінімальна кількість дослідів у повному чинниковому експерименті становить 9.

На основі експериментальних даних будемо матрицю планування результатів експерименту [115, 116].

Значення максимальних і мінімальних рівнів чинників в умовному масштабі визначаємо за формулами:

$$\begin{aligned} \overline{X_{1\min}} &= (X_{1\min} - X_{1\text{cep}}) / h_1 = -1, & \overline{X_{2\min}} &= (X_{2\min} - X_{2\text{cep}}) / h_2 = -1, & (2.1) \\ \overline{X_{1\max}} &= (X_{1\max} - X_{1\text{cep}}) / h_1 = +1, & \overline{X_{2\max}} &= (X_{2\max} - X_{2\text{cep}}) / h_2 = +1, \\ \overline{X_{1\text{cep}}} &= (X_{1\text{cep}} - X_{1\text{cep}}) / h_1 = 0, & \overline{X_{2\text{cep}}} &= (X_{2\text{cep}} - X_{2\text{cep}}) / h_2 = 0. \end{aligned}$$

Складаємо план розрахунків за методом комбінаційного квадрату. Цей план наведено в таблиці 2.2, яку ще називають матрицею планування експерименту. В таблиці 2.2 кожний рядок показує умови проведення експерименту.

Таблиця 2.2 – Робоча матриця планування експерименту

Номер дослід	Значення факторів				
	Умовна одиниця			Фактична величина	
	X ₀	X ₁	X ₂	V ₁ , частка	V ₂ , частка
1	+1	-1	-1	0,15	0,7
2	+1	+1	-1	0,25	0,7
3	+1	-1	+1	0,15	1
4	+1	+1	+1	0,25	1
5	+1	-1	0	0,15	0,85
6	+1	+1	0	0,25	0,85
7	+1	0	-1	0,2	0,7
8	+1	0	+1	0,2	0,1
9	+1	0	0	0,2	0,85

Після проведення експериментів, тобто за значеннями функції відгуку Y_i , відшукуємо рівняння регресії (залежність середнього значення якої-небудь величини від деякої іншої або кількох величин) у вигляді:

$$\beta = b_1 + b_2 \cdot V_1 - b_3 \cdot V_1^2 + b_4 \cdot V_2 - b_5 \cdot V_2^2 - b_6 \cdot V_1 \cdot V_2. \quad (2.2)$$

Аналіз рівняння регресії

За результатами лабораторних досліджень отримано ряд значень шуканих величин, за допомогою яких визначаємо функцію відгуку Y (таблиця 2.3).

Таблиця 2.3 – Експериментальні значення коефіцієнта нафтовитіснення (функції відгуку Y)

Номер досліджу	Експериментальні значення Y					
	Y_1	Y_2	Y_3	Y_4	Y_5	$Y_{\text{сер}}$
1	0,609	0,618	0,628	0,612	0,623	0,618
2	0,733	0,729	0,744	0,722	0,742	0,734
3	0,619	0,639	0,637	0,627	0,629	0,630
4	0,726	0,732	0,716	0,709	0,727	0,722
5	0,628	0,617	0,630	0,619	0,629	0,625
6	0,758	0,748	0,754	0,740	0,750	0,750
7	0,690	0,672	0,695	0,679	0,689	0,685
8	0,705	0,691	0,721	0,693	0,705	0,701
9	0,679	0,709	0,681	0,694	0,692	0,696

Значення коефіцієнтів рівняння регресії зводимо в таблицю 2.4.

Таблиця 2.4 – Коефіцієнти рівняння регресії

b_1	b_2	b_3	b_4	b_5	b_6
0,406	0,92	-1,424	0,227	-0,136	-0,488

Тоді рівняння регресії набуває конкретного вигляду:

$$\beta = 0,406 + 0,92 \cdot V_1 - 1,424 \cdot V_1^2 + 0,227 \cdot V_2 - 0,136 \cdot V_2^2 - 0,488 \cdot V_1 \cdot V_2.$$

Статистичне оброблення експериментальних даних

Отримані в експериментах кількісні показники піддаємо аналізу з використанням методів математичної статистики з розрахунком середніх вибірових значень (M), дисперсії відтворення (S), похибок середніх значень (m) у групах показників та оцінок значимості коефіцієнтів і адекватності моделі [115, 116].

Вірогідність відмінностей отриманих результатів для різних груп визначаємо за допомогою t – критерію надійності Стьюдента. Відмінності

вважаємо статистично доведеними при загальноприйнятій імовірності похибки $p < 0,05$.

Для аналізу взаємозв'язків кількісних параметрів, які визначалися, проводимо підбір апроксимаційного рівняння методом найменших квадратів.

Після визначення коефіцієнтів рівняння регресії переходимо до статистичного аналізу рівняння, що складається з трьох етапів – це:

- оцінка дисперсії відтворення (або оцінка похибки експерименту);
- оцінка значимості коефіцієнтів рівняння регресії;
- оцінка адекватності моделі.

Оцінку дисперсії відтворення S_0^2 (або похибку досліду) виконуємо за даними паралельних дослідів. Перед розрахунком похибки досліду необхідно, в першу чергу переконатися, що розсіювання результатів дослідів не перевищує деякого значення. З цією метою розраховуємо рядкові дисперсії S_i^2 і перевіряємо їх однорідність. Розрахунок проводимо за формулою:

$$S_i^2 = \frac{1}{m-1} \cdot \sum_{k=1}^m (y_{ik} - \bar{y}_i)^2. \quad (2.3)$$

Перевірити однорідність дисперсії S_i^2 можна за критерієм Кохрена, розрахункове значення якого становить

$$G_p = \frac{S_{i_{\max}}^2}{\sum_{i=1}^N S_i^2}, \quad (2.4)$$

де $S_{i_{\max}}^2$ – максимальне значення з розрахованих рядкових дисперсій;

$\sum_{i=1}^N S_i^2$ – сума всіх дисперсій за N рядками матриці планування.

Критерій Кохрена при рівні значимості $q=0,05$ наведено в таблиці 8.6 [116]. Якщо виконується умова

$$G_p < G_T, \quad (2.5)$$

то гіпотеза про однорідність дисперсій приймається, де G_p – розрахункове значення критерія Кохрена; G_T – табличне значення критерія Кохрена.

Величину G_T знаходимо за таблицею 8.6 [116] для чисел ступенів свободи $f_1=m-1$ і $f_2=N$ та рівня значимості q . У технічних розрахунках береться 5 %-й рівень значимості: $q=0,05$.

Якщо умова (2.5) не виконується, то одним із рішень є збільшення кількості паралельних дослідів, тобто ще раз або кілька разів необхідно реалізувати матрицю планування.

За виконання умови (2.5) середні значення рядкових дисперсій знаходять за рівнянням:

$$S_o^2 = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N S_i^2 = \frac{1}{N \cdot (m-1)} \cdot \sum_{i=1}^N \sum_{\hat{e}=1}^m (y_{i\hat{e}} - \bar{y}_i)^2, \quad (2.6)$$

де $N \cdot (m-1) = f_o$ – число ступенів свободи;

Отже, отримали похибку дослідів S_o^2 .

Середньоквадратичне відхилення або похибка $S_o = \sqrt{S_o^2}$.

За даними експериментального дослідження проведено п'ять паралельних дослідів (таблиця 2.4).

Таблиця 2.4 – Середні рядкові значення функції відгуку та дисперсії

№п/п	\bar{y}_i	S_o^2
1	0,449	$1,77 \cdot 10^{-5}$
2	0,54	$2,417 \cdot 10^{-5}$
3	0,5	$5,59 \cdot 10^{-5}$
4	0,55	$2,105 \cdot 10^{-5}$
5	0,502	$1,137 \cdot 10^{-5}$
6	0,547	$3,497 \cdot 10^{-5}$
7	0,5034	$1,992 \cdot 10^{-5}$
8	0,5358	$0,946 \cdot 10^{-5}$
9	0,5268	$0,491 \cdot 10^{-5}$

Розрахункове значення критерію Кохрена

$$G_p = \frac{5,59 \cdot 10^{-5}}{1,994 \cdot 10^{-4}} = 0,28.$$

Табличне значення критерію Кохрена при $f_1=4, f_2=9$ є $G_T=0,3584$.

Отже, у нашому експерименті дисперсія однорідна, тобто виконується умова (2.5), і можемо визначити похибку дослідів:

$$S_o^2 = 1/9 \cdot (1,994 \cdot 10^{-4}) = 2,216 \cdot 10^{-5}.$$

Середньоквадратичне відхилення становить $S_o = 4,703 \cdot 10^{-3}$.

Оцінку значимості коефіцієнтів рівняння регресії виконуємо на другому етапі аналізу. Завжди один чинник впливає на зміну стану більше, а другий – менше. Для оцінки такого впливу перевіряємо значимість кожного коефіцієнта двома рівноцінними способами. В обох випадках спочатку визначаємо дисперсію коефіцієнтів регресії за формулою:

$$S_{b_i}^2 = \frac{S_o^2}{N \cdot m}. \quad (2.7)$$

За першим способом значимість коефіцієнтів рівняння регресії оцінюємо за формулою:

$$t_{ip} = \frac{|b_i|}{S_{b_i}} = \frac{|b_i|}{\sqrt{S_{b_i}^2}}. \quad (2.8)$$

за умови

$$t_{ip} > t_T, \quad (2.9)$$

де $|b_i|$ – абсолютне значення i -го коефіцієнта регресії;

S_{b_i} – середньоквадратичне відхилення b_i (похибка коефіцієнтів регресії);

t_T – табличне значення критерію Стюдента, яке визначаємо за числом ступенів свободи $N \cdot (m-1) = f_o$ і рівнем значимості q .

За другим способом перевірки значимості коефіцієнтів регресії використовуємо довірчий інтервал Δb_i , який внаслідок рівності всіх S_{b_i} для всіх коефіцієнтів, буде однаковим для всіх b_i :

$$\Delta b_i = \pm S_{b_i} . \quad (2.10)$$

Тоді значимість оцінюємо, порівнюючи абсолютні значення коефіцієнта і довірчого інтервалу:

$$|b_i| > |\Delta b_i| . \quad (2.11)$$

Якщо умови (2.9) і (2.11) виконуються, то i -ий коефіцієнт вважаємо значимим, в іншому разі відповідний коефіцієнт можна признати незначним і вилучити його з рівняння регресії.

Дисперсія коефіцієнтів рівняння регресії становить

$$S_{b_i}^2 = \frac{2,216 \cdot 10^{-5}}{9 \cdot 5} = 4,924 \cdot 10^{-7} .$$

Похибка коефіцієнтів та середньоквадратичне відхилення їх значень рівна

$$S_{b_i} = \sqrt{S_{b_i}^2} = 7,017 \cdot 10^{-4} .$$

Розрахункові значення критерію Стьюдента зводимо в таблицю 2.5.

Таблиця 2.5 – Розрахункові значення критерію Стьюдента для коефіцієнтів рівняння регресії

t_{1p}	t_{2p}	t_{3p}	t_{4p}	t_{5p}	t_{6p}
578,595	1311	2029	323,5	193,815	695,45

Табличне значення критерію Стьюдента при ступені свободи $f_o=9 \cdot (5-1)=36$ і рівні значимості $q=0,05$ визначаємо за таблицею [89]: $t_T=2,03$.

Оскільки $t_{ip} > t_T$, то всі коефіцієнти рівняння регресії значимі.

За другим способом порівнюємо абсолютні значення коефіцієнтів b_i зі значенням довірчого інтервалу Δb_i .

Отже для b_1 : $0,406 > 7,017 \cdot 10^{-4}$; b_2 : $0,92 > 7,017 \cdot 10^{-4}$;
 b_3 : $1,424 > 7,017 \cdot 10^{-4}$; b_4 : $0,227 < 7,017 \cdot 10^{-4}$;
 b_5 : $0,136 > 7,017 \cdot 10^{-4}$; b_6 : $0,488 < 7,017 \cdot 10^{-4}$.

І за другим способом всі коефіцієнти рівняння регресії є значимими.

Перевірка адекватності рівняння регресії – це третій етап аналізу.

Придатність лінійного рівняння регресії для розв'язання задачі пошуку області оптимуму (сукупність найсприятливіших умов) перевіряємо порівнянням двох дисперсій: адекватності $S_{ад}^2$ та похибки досліду S_o^2 .

Дисперсія адекватності показує розсіювання середніх дослідних даних змінної стану \bar{V}_i відносно тих значень змінної стану \vec{V}_i , які розраховуємо за отриманим рівнянням регресії, значення якої визначаємо за формулою:

$$S_{ад}^2 = \frac{m}{N-l} \cdot \sum_{i=1}^N (\bar{y}_i - \vec{y}_i)^2, \quad (2.12)$$

де l – число членів у рівнянні регресії, що залишилися після перевірки їх значимості.

Адекватність перевіряємо за оцінкою співвідношення

$$F_p = \frac{S_{ад}^2}{S_o^2}. \quad (2.13)$$

використовуючи критерій Фішера

$$F_p < F_T, \quad (2.14)$$

для ступенів свободи $f_{ад}=N-l$, $f_o=N \cdot (m-1)$ та заданого рівня значимості q [116],

де F_p , F_T – відповідно розрахункове і табличне значення критерію Фішера.

За даними визначаємо значення функції відгуку V_i для кожного рядка за отриманим рівнянням регресії і зводимо в таблицю 2.6.

Таблиця 2.6 – Значення функції відгуку V_i для кожного рядка за отриманим рівнянням регресії

№п/п	1	2	3	4	5	6	7	8	9
\vec{V}_i	0,448	0,540	0,505	0,550	0,502	0,547	0,503	0,535	0,527

Дисперсію адекватності обчислюємо за формулою (2.12):

$$S_{\text{ад}}^2 = 4,447 \cdot 10^{-5}.$$

Розрахункове значення критерію Фішера

$$F_p = \frac{4,447 \cdot 10^{-5}}{2,216 \cdot 10^{-5}} = 2,007.$$

Табличне значення критерію Фішера при ступенях свободи $f_{\text{ад}}=9-6=3$, $f_o=9 \cdot (5-1)=36$ і при $q=0,05$ $F_T=2,9$.

Так як $2,007 < 2,9$, то умова виконується, що свідчить про адекватність рівняння регресії.

Отже, отримане регресійне рівняння впливу величин об'ємів ацетангідриду та аміаку на коефіцієнт нафтовилучення є адекватним, а всі коефіцієнти рівняння – значимими.

Таким чином, на основі раціонального планування фізичного експерименту підбрано рівняння регресії коефіцієнта нафтовилучення від об'ємів ацетангідриду та аміаку. Виконано статистичний аналіз регресійного рівняння за оцінками дисперсії відтворення, значимості коефіцієнтів рівняння та адекватності моделі з використанням критеріїв Стюдента, Кохрена і Фішера. Показано, що нафторозчинний ацетангідрид, як основний компонент важких побічних продуктів, разом із водним розчином аміаку призводить до підвищення коефіцієнта нафтовилучення.

2.1.4 Дослідження процесу підвищення нафтовилучення із пластів використанням важких побічних продуктів виробництва ацетангідриду

Вище досліджено та обґрунтовано експериментально і теоретично ефективність використання нафторозчинного ацетангідриду разом із водним розчином аміаку для підвищення нафтовилучення із заводнених об'ємів покладу шляхом змішаного витіснення у поєднанні із тепловим діянням на основі внутрішньопластової екзотермічної реакції цих рідин.

Технічний ацетангідрид є порівняно дороговартісним хімічним продуктом піролізу або нафтохімічного синтезу для потреб харчової та паперової промисловості.

Важливе значення мають дослідження, спрямовані на розробку доступних реагентів, впровадження яких уможливить ефективніше вилучати запаси нафти на родовищах, що вже розробляються [8].

Проведеними нами лабораторними і промисловими дослідженнями встановлено принципову можливість і економічну доцільність використання реагенту під умовною назвою ВПП (важкий побічний продукт) [94], який містить досліджений вище оцтовий ангідрид, як основний компонент (20–40%) і є порівняно дешевим відходом при виробництві оцтового ангідриду, а утилізація його є поки що серйозною науковою і технічною проблемою, тому його в даний час, головним чином, спалюють і частково використовують для флотації вугілля (див.вище)

Досліди з оцінки ефективності ВПП, як реагенту для підвищення нафтовилучення, були проведені з використанням описаної вище фільтраційної установки і виконанням регламентних критеріїв моделювання π_1 і π_2 на насипних пористих середовищах в умовах вертикального витіснення при коефіцієнтах проникності моделей від 4 до 30 мкм² та довжині 0,547 м.

Витрата рідини контролювалась мірним циліндром з точністю до 1 см³. Перепад тиску контролювався зразковим манометром на вході в пористе середовище і на виході барометром. На виході із пористого середовища термopарою вимірювалась температура рідини.

Підготовка моделі до дослідження проводилась вище описаній стосовно ацетангідриду.

Дослідження полягали в наступному.

Для дослідження брали нафту із динамічним коефіцієнтом вязкості 3,0; 5,3; 8,2 і 4,8 Па·с, котрий визначали капілярним віскозиметром.

Також були проведені дослідження в`язкості ВПП в суміші з нафтою. Дослідженнями встановлено, що при змішуванні ВПП і нафти відбувається

зростання в'язкості суміші, хоч індивідуальні в'язкості нафти і ВПП до змішування були майже однаковими (3,0 мПа·с і 2,8 мПа·с відповідно). Максимальний приріст в'язкості сягає 5,0 мПа·с при 50%-ному співвідношенні нафти і ВПП (рис.2.6).

Разом з тим, ефект росту в'язкості мав тимчасовий характер. Через 36 годин в'язкість зменшувалася до 3,2–3,7 мПа·с, а через 48–60 годин ефект росту в'язкості зникав (див.рис.2.6).

Наявність цього ефекту, імовірно, спричинить збільшення коефіцієнта охоплення пласта заводненням після протискування облямівки ВПП водою.

Дослідження в'язкості ВПП в суміші з нафтою при температурі 50 °С показало деяке вирівнювання в'язкості.

Окрім того, наявність у ВПП оцтового ангідриду і оцтової кислоти, котрі здатні екзотермічно взаємодіяти з лугами, то доцільно попередньо запомпувати їх на вибій свердловини. Цей ефект закладено в технологію підвищення нафтовилучення із пластів, що поєднує в собі комплексну дію змішуваного витіснення і теплового впливу на пласт [93].

Основні показники дослідів подано в таблиці 2.8, а залежність коефіцієнта витіснення від пропомпованого об'єму рідин на рис. 2.7 і 2.8.

За результатами дослідів можна зробити висновок, що нагнітання облямівки ВПП забезпечує вилучення додаткової нафти з пористого середовища в порівнянні зі звичайним витісненням водою. Очевидно, що механізм дії облямівки ВПП зводиться до змішуваного витіснення.

Додатковою позитивною якістю ВПП є його дещо підвищена в'язкість, що повинно знижувати імовірність виникнення в'язкісної нестійкості потоку. Відтак проводили витіснення нафти облямівкою ВПП і водного розчину аміаку за методикою описаною вище.

Після витіснення нафти водою та досягнення кінцевого коефіцієнта витіснення, в модель запомпувалась облямівка ВПП (від 0,14 до 0,343

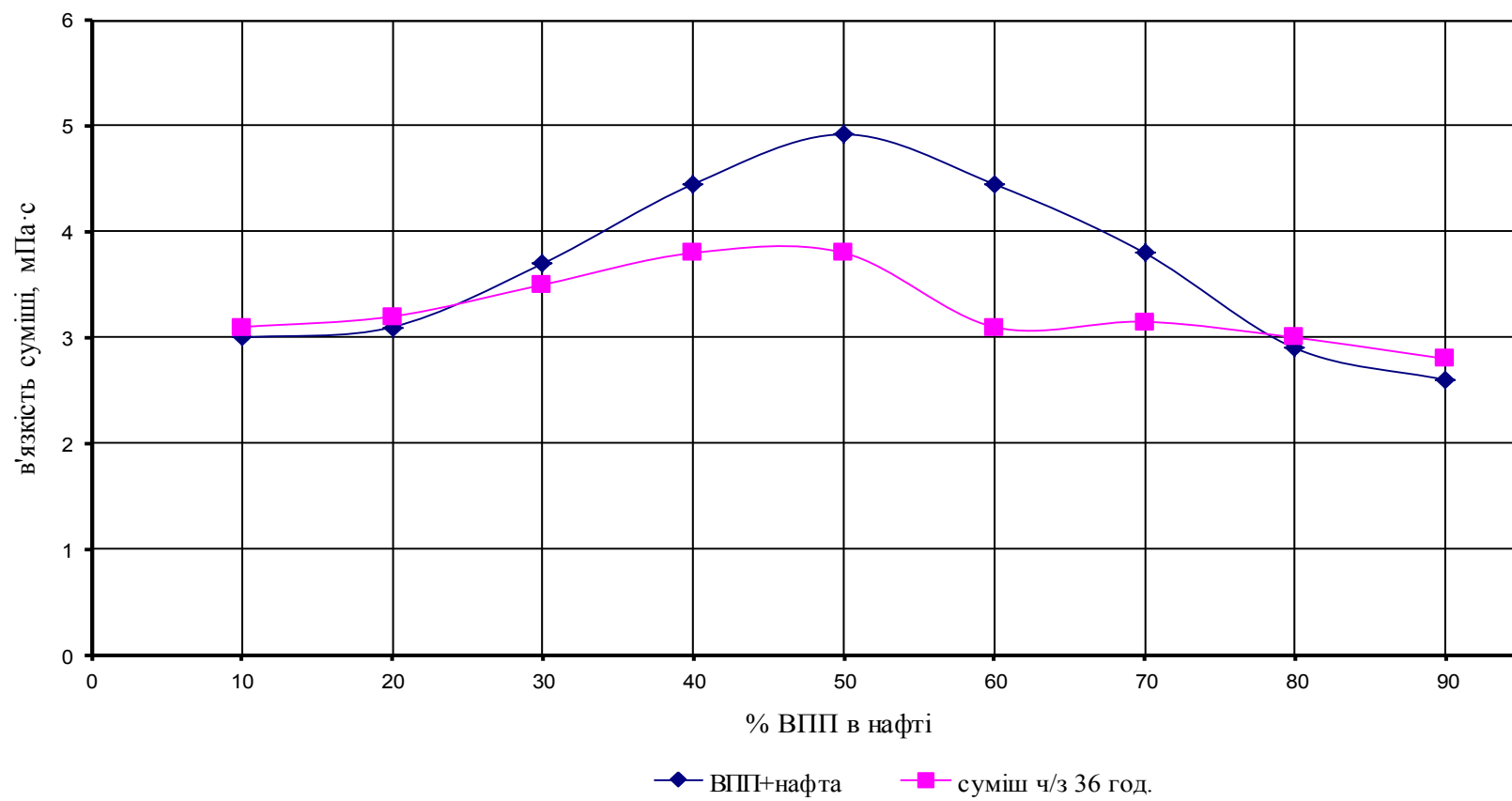


Рисунок 2.6 – Залежність в'язкості суміші від процентного вмісту ВПП в нафті

порового об'єму) і протискувалась водою, а відтак 25 % водним розчином аміаку. Основні результати експериментів приведені в таблиці 2.7.

Як це впливає із механізму змішаного витіснення, приріст коефіцієнта витіснення виявився пропорційним розміру облямівки. Максимальний приріст становив біля 0,05 для облямівки розміром 0,343 від порового об'єму.

Прирости коефіцієнтів витіснення нафти при окремому використанні нафторозчинного оцтового ангідриду і нафторозчинного ВПП зіставимі за величиною, що слід віднести до ефекту змішаного витіснення.

Оцінка впливу розмірів облямівки на обсяг додатково видобутої нафти показала, що приріст коефіцієнта витіснення пропорційний розміру облямівки, як це впливає з механізму змішаного витіснення (рис. 2.9).

Основні показники досліджень перебігу процесів подано в таблиці 2.8, а залежність коефіцієнта витіснення від пропомпованого об'єму рідин – на рис. 2.7 і 2.8.

Наявність у ВПП значної кількості ацетангідриду, здатного вступати в реакцію з лугами, і зокрема з аміаком, вимагало з'ясувати можливість одержання додаткового видобутку нафти за рахунок теплових ефектів.

Реєстрація температури розчину, який виходив із моделі, показала, що в умовах дослідів приріст температури за рахунок реакції компонентів ВПП з аміаком не перевищує 18 °К, а це пояснюється тепловтратами із моделі при проведенні експериментів у кімнатних умовах. З урахуванням частки (20–40%) оцтового ангідриду в ВПП, це відповідає оцінкам, які отримано для товарного оцтового ангідриду. Вплив такого підвищення температури на кінцевий коефіцієнт витіснення при кімнатній температурі не зафіксовано.

Таблиця 2.7 – Результати експериментів із визначення ефективності використання ВПП для вилучення залишкової нафти

№	Коефіцієнт в'язкості на нафти, мПа·с	Коефіцієнт пористості, ч.од.	Коефіцієнт проникності, мкм ²	Швидкість фільтрації, 10 ⁻⁴ м/с	Об'єм облямівки ВПП		Об'єм розчину аміаку, см ³	Коеф. витіснення водою, %	Коеф. витіснення з облямівкою ВПП, %	Приріст коефіцієнта витіснення, %
					см ³	частка порового об'єму				
1	5,3	0,375	5,66	1,157	50	0,229	100	74,5	78,2	3,6
2	5,3	0,370	5,08	0,477	75	0,348	100	83,4	88,7	5,3
3	5,3	0,376	8,07	0,934	75	0,343	100	73,9	78,9	5,0
4	5,3	0,376	7,03	2,457	25	0,114	100	78,0	80,8	2,8
5	5,3	0,376	11,66	3,352	32	0,146	100	79,4	82,1	2,7
6	8,2	0,376	7,61	1,768	52	0,240	100	80,8	85,8	5,0
7	8,2	0,372	6,05	2,963	75	0,347	100	80,0	86,6	6,6
8	4,8	0,371	6,44	2,411	50	0,232	100	81,8	85,0	3,2

Таблиця 2.8 – Основні показники дослідів з витіснення залишкової нафти ВПП

Параметри	Дослід В1	Дослід В2
Коефіцієнт пористості, %.	38,48	39,18
Коефіцієнт проникності, 10^{-11} м^2	1,99	2,66
Площа фільтрації, 10^{-3} м^2	2,507	2,508
Швидкість фільтрації, 10^{-6} м/с	6,71	2,508
Коефіцієнт в'язкості нафти, $10^{-3} \text{ мПа}\cdot\text{с}$	3,56	3,56
Густина нафти, кг/м^3	821	821
Кінцевий коефіцієнт витіснення	0,8	0,702

Зівставлення результатів дослідів, проведених із протискуванням облямівки ВПП водою і аміаком (див.рис.2.9), підтверджує цей висновок.

Таким чином, за результатами експериментальних досліджень встановлено, що нагнітання облямівки ВПП забезпечує вилучення додаткової нафти з пористого середовища в порівнянні зі звичайним витісненням водою. Очевидно, що механізм дії облямівки ВПП зводиться до змішаного витіснення. При цьому як дороговартісний технічний оцтовий ангідрид (ацетангідрид), так і важкий побічний продукт (ВПП) його виробництва, забезпечують підвищення нафтовилучення із покладів, внаслідок поєднання змішаного витіснення нафти і теплового діяння.

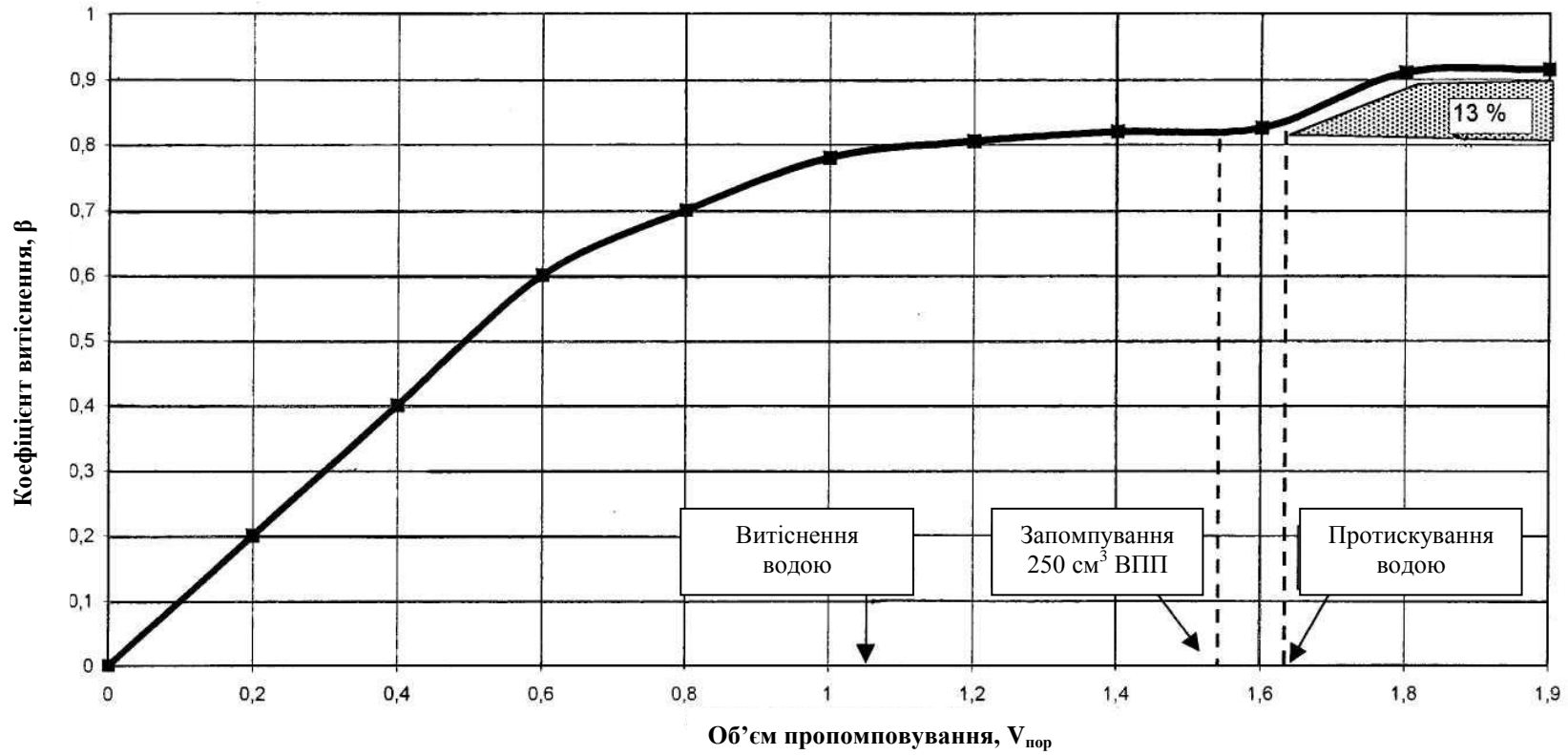


Рисунок 2.7 – Результати досліджень процесу витіснення нафти розчином ВПП (дослід В1)

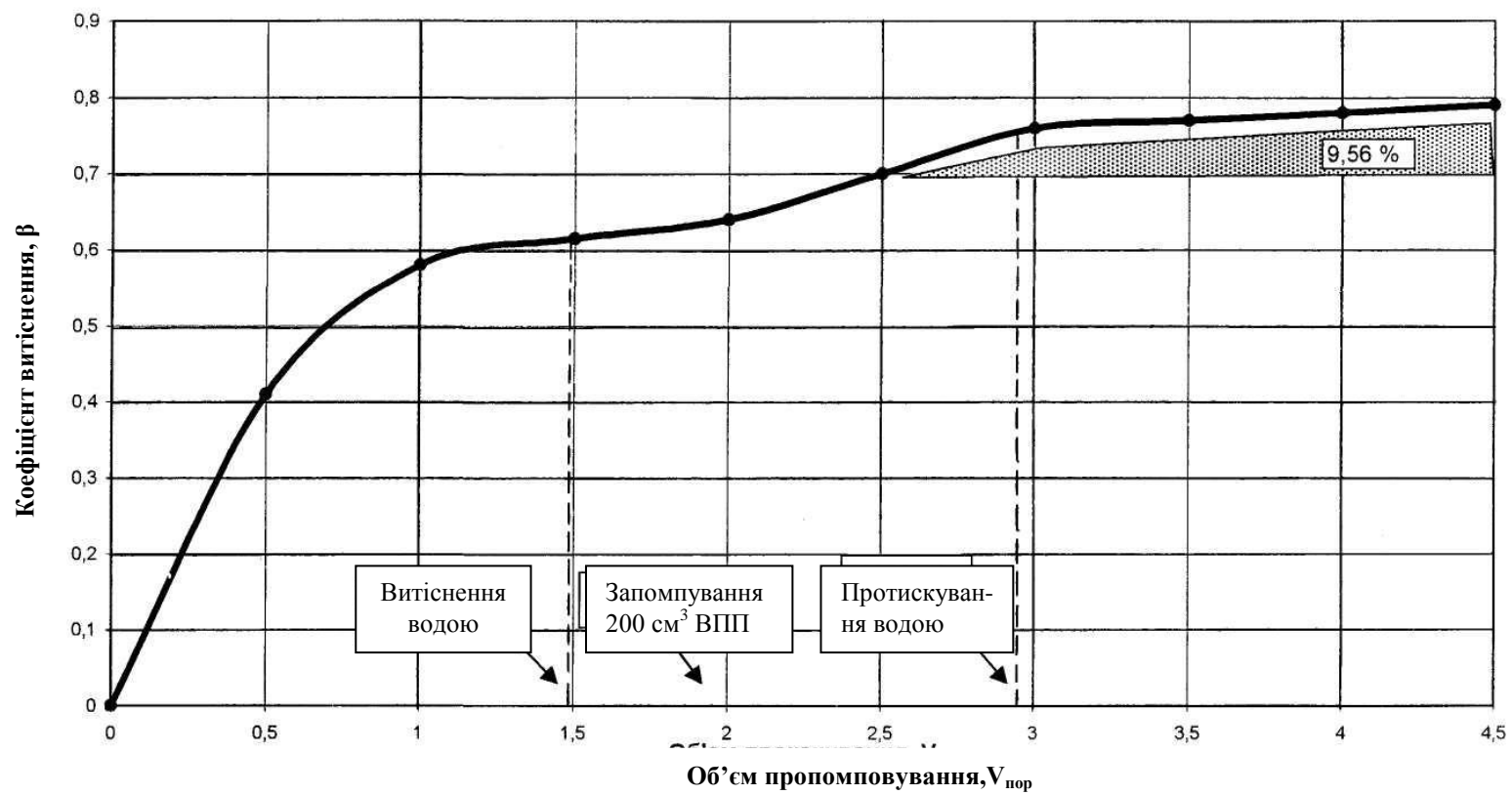


Рисунок 2.8 – Результати досліджень процесу витіснення нафти розчином ВПП (дослід В2)

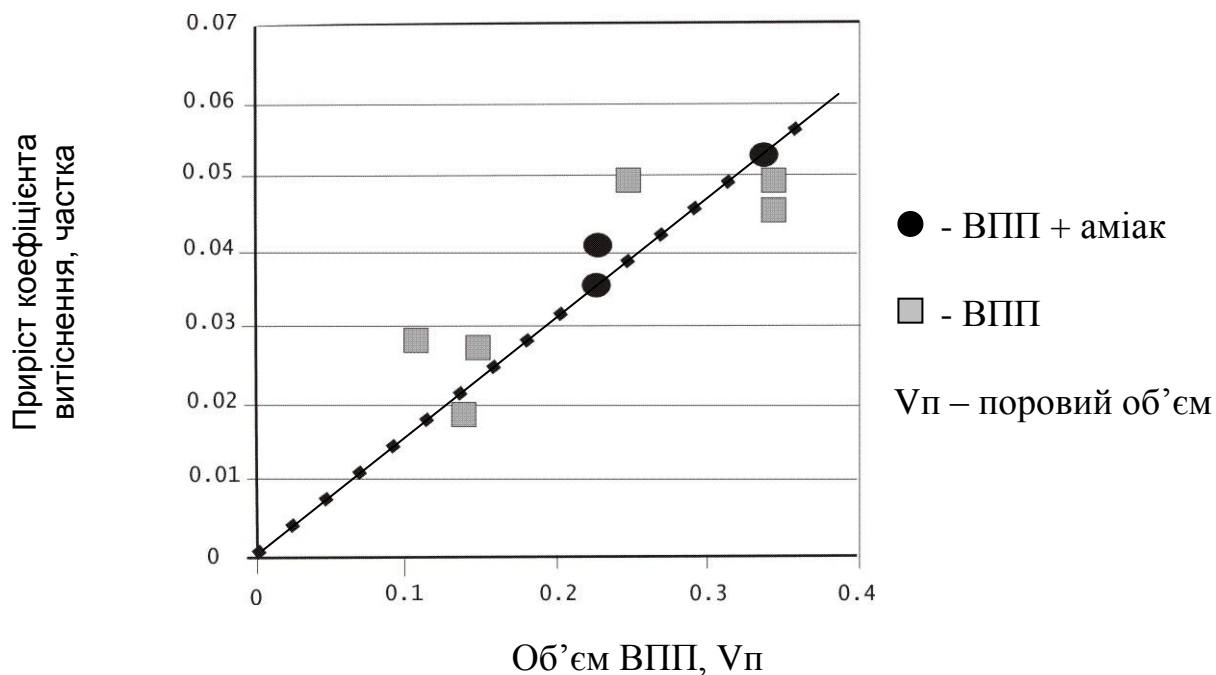


Рисунок 2.9 – Залежність приросту коефіцієнта витіснення від об'єму облямівки ВПП

2.2 Експериментальні дослідження з вивчення і теоретичне обґрунтування вибору хімічних реагентів для термохімічного оброблення привибійної зони пласта

Широко застосовуваними методами діяння на привибійну зону пласта є термохімічні, особливо на родовищах із високов'язкими і високопарафіністими нафтами, де в привибійній зоні відкладаються тверді парафіни й асфальтени [117, 103, 104, 118,47, 119].

Основною перевагою використання термохімічних джерел тепловиділення з метою теплового діяння є їх технологічність, а методи реалізуються з використанням наявної техніки і обладнання. Окрім того, до позитивних якостей термохімічних технологій можна віднести: а) відсутність тепловтрат у стовбурі свердловини, які властиві методам діяння із нагнітанням теплоносія з поверхні; б) можливість оброблення за великої глибини залягання

об'єкту діяння; в) можливість регулювання кількості введеної теплоти і температури об'ємами і концентраціями реагентів; г) можливість отримання додаткових ефектів за рахунок використання властивостей речовин, які беруть участь у реакції, і продуктів реакції.

2.2.1 Теоретичне обґрунтування вибору хімічних реагентів для оброблення теплою привибійної зони свердловини

Широко відомим і потужним джерелом теплоти є екзотермічна реакція гранульованого металевого магнію з соляною кислотою [107, 120], особливо, коли термохімічна реакція проходить безпосередньо в пласті, що сприяє високому охопленню пласта тепловою дією, а процес реалізується за схемою гідравлічного розриву пласта (див. розділ 1).

Відомо багато інших екзотермічних реакцій, але в яких використовуються рідинні хімічні компоненти, що уможливорює нагнітати їх у пласт, не доводячи тиск нагнітання до тиску розкриття тріщин.

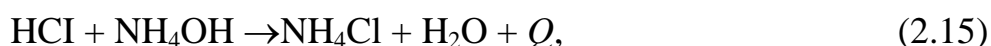
У таблиці 2.9 подано екзотермічні реакції, які запропоновано нами для використання на нафтових родовищах України, а технології на їх основі вже отримали широке ефективне застосування за нашої участі. Тут подано також стехіометричні співвідношення μ речовини A , необхідної для взаємодії з одиницею маси речовини B , у розрахунку на чисті речовини, а також оцінку максимального приросту температури ($\max \Delta T$), внаслідок теплового ефекту реакції при максимальній концентрації речовин у розчинах і без урахування тепловтрат.

Технологічні процеси термохімічного оброблення привибійної зони пласта базуються на перших трьох поданих екзотермічних реакціях, які протікають з виділенням достатньої кількості теплової енергії, а дві останні потужніші реакції за тепловим ефектом рекомендуємо для діяння на поклад високов'язкої нафти.

Таблиця 2.9 – Екзотермічні реакції різних хімічних сполук, рекомендовані нами до використання у нафтових свердловинах

Екзотермічна реакція (A+B)	Тепловий ефект, Q			$\mu = A/B$	max ΔT , °C
	кДж/моль	МДж/м ³ (A)	МДж/м ³ (B)		
Соляна кислота+гідроксид амонію $\text{HCl} + \text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} + Q$	143	4,85	10,4	2,15	133
Формальдегід+аміак $6\text{CH}_2\text{O} + 4\text{NH}_3 \rightarrow (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 + 6\text{H}_2\text{O} + Q$	364,9	5,41	2,03	2,65	98
Соляна кислота+гідроксид натрію $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + Q$	177	4,85	4,43	0,91	225
Оцтовий ангідрид+аміак $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + 2\text{NH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CONH}_2 + \text{CH}_3\text{COONH}_4 + Q$	1390	13,6	40,8	3,02	1027
Оцтовий ангідрид + гідроксид натрію $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + 2\text{NaOH} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O} + Q$	1480	14,5	37,0	1,28	1427

Так, реакція між розчинами соляної кислоти і гідроксиду амонію протікає за рівнянням:



де Q – тепловий ефект реакції, який дорівнює 143 КДж в розрахунку на 1 моль (36,5 г) соляної кислоти HCl або на 1 моль (40 г) гідроксиду амонію NH₄OH.

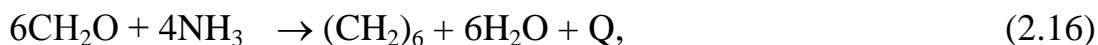
У розрахунку на 1 м³ товарних 31 % та 27,5 % соляних кислот тепловий ефект становить відповідно 1402 МДж/моль і 1225 МДж/моль і в розрахунку на

1 м³ товарного 25 % водного розчину аміаку (гідроксиду амонію, гідроокису амонію) – 927,9 МДж/моль.

У термохімічних процесах використовують 25 % водний розчин аміаку і товарну соляну кислоту з концентрацією 31 % або 27,5 %.

Взаємодія цих двох реагентів призводить до утворення хлористого амонію NH₄Cl. Іон амонію є хорошим трасером, що уможливило нам запропонувати технологію термохімічного діяння з метою розширення профілю приймальності нагнітальних свердловин з наступним контролем за напрямком і швидкістю фільтраційних потоків [121].

Реакція між формаліном (40% водним розчином формальдегіду) і також аміаком протікає за наступним рівнянням:



де Q – тепловий ефект реакції, який дорівнює 364,9 КДж.

У розрахунку на 1 м³ товарного 25 % розчину аміаку тепловий ефект становить 1217 МДж, а в розрахунку на 1 м³ 37 % товарного формаліну – 750 МДж.

Співвідношення водних розчинів аміаку і формаліну задаємо таким: на 1 м³ формаліну – 0,68 м³ аміаку. Сумарний об'єм розчинів двох реагентів при такому співвідношенні складає 1,68 м³, максимальна температура цього об'єму при повному реагуванні 1 м³ формаліну і 0,68 м³ аміаку, сягає порядку 173 °С.

У процесі реакції між формаліном і аміаком, окрім виділення теплоти утворюється також уротропін (CH₂)₆N₄, відомий як ефективний інгібітор корозії металів.

Співвідношення між розчинами аміаку і соляної кислоти залежать від мети оброблення – теплового, коли кислота і аміак реагують повністю, або термокислотного, коли після взаємодії з аміаком кислота залишається в надлишку. Співвідношення розчинів соляної кислоти і аміаку для обох випадків приведено в таблицях 2.10 і 2.11.

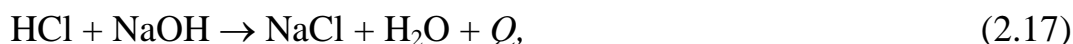
Таблиця 2.10 – Співвідношення розчинів соляної кислоти HCl і аміаку NH₃ при їх повному реагуванні та теплові ефекти

Концентрація розчину соляної кислоти, %	Концентрація розчину аміаку, %	Об`єм розчину HCl в розрахунку на 1 м ³ аміаку, м ³	Кількість теплоти на 1 м ³ аміаку, МДж	Приріст температури, °С
31	25	0,66	927,9	133
30		0,68		132
27,5		0,76		126
25		0,84		120
20		1,07		107
15		1,47		90
31	20	0,54	754,2	117
30		0,56		116
27,5		0,62		111
25		0,69		107
20		0,88		96
15		1,20		82
31	15	0,41	575,7	97
30		0,43		96
27,5		0,47		94
25		0,52		90
20		0,67		82
15		0,91		72

Таблиця 2.11– Співвідношення розчинів соляної кислоти HCl і аміаку NH₃
при надлишку соляної кислоти та теплові ефекти

Концентрації вихідних розчинів реагентів		Кількість реагентів, які необхідні для отримання 1,0 м ³ соляної кислоти з залишковою концентрацією, %			Підвищення температури, °С
HCl	NH ₃	с, %	HCl	NH ₃	
31	25	0	0,40	0,60	133
		5	0,49	0,51	112
		10	0,59	0,41	90
		15	0,70	0,30	69
		20	0,79	0,21	47
	20	0	0,35	0,65	116
		5	0,44	0,56	98
		10	0,51	0,49	85
		15	0,62	0,38	64
27,5	25	0	0,43	0,57	126
		5	0,53	0,47	103
		10	0,63	0,37	80
		15	0,74	0,26	57
	20	0	0,38	0,62	110
		5	0,48	0,52	92
		10	0,55	0,45	78
		15	0,60	0,40	68

Теплоефективною є реакція соляної кислоти з лугами, а саме з гідроксидами натрію (їдким натром, каустичною содою NaOH) або калію (їдкий калій KOH). У товарному вигляді вони представляють собою тверді кристалічні речовини. Доступним, в аспекті вартості, є гідроксид натрію. Його взаємодія з соляною кислотою протікає за рівнянням:



де Q – тепловий ефект реакції, який дорівнює 179,5 КДж на 1 моль (36,5 г) соляної кислоти або на 1 моль (40,0 г) гідроксиду натрію.

Соляну кислоту використовують 31 % або 27,5 % концентрації.

Гідроксид натрію може використовуватись у вигляді насиченого водного розчину (50 % концентрації) або безпосередньо в сухому стані (хоч він легко поглинає із повітря діоксид вуглецю).

Об'ємні співвідношення розчинів каустичної соди і соляної кислоти (в розрахунку на 1 м³ NaOH), їх теплові ефекти і прирости температур подано в таблиці 2.12.

Деякі із показаних у таблиці реакцій, поряд з теплоутворенням, забезпечують й інші ефекти.

Так, названа вище взаємодія оцтового ангідриду з водним розчином аміаку дає значний тепловий ефект, але важливою його особливістю є ще й те, що оцтовий ангідрид є нафтовитісним агентом (див.вище).

Тепловий ефект реакції дає змогу сформувати теплову облямівку, причому безпосередньо в пласті, і поєднати змішване витіснення оцтовим ангідридом чи раціональним побічним продуктом відходу його виробництва із тепловим діянням (див.вище).

Простота технічної реалізації процесу створення теплової облямівки за рахунок екзотермічних реакцій, а також можливість мінімізації шкідливого екологічного наслідку, роблять технологію привабливою.

Аналогічно реакція водних розчинів формаліну і аміаку призводить до утворення уротропіну (CH₂)₆N₄, який у свою чергу є інгібітором корозії металу.

Значить, ця реакція може бути використана і для захисту свердловинного обладнання від корозії після термохімічного діяння на привибійну зону пласта.

Таблиця 2.12 – Об’ємні співвідношення розчинів каустичної соди NaOH і соляної кислоти HCl (в розрахунку на 1 м³ NaOH) з концентрацією с, їх теплові ефекти і прирости температур.

с % NaOH	с % HCl	Об’єм NaOH, м ³	Об’єм HCl, м ³	Кількість теплоти, МДж	Приріст температури, °C	Маса NaCl, кг
30	20	1	1,66	1788,1	178	582,7
	22		1,49		188	
	24		1,35		197	
	26		1,24		205	
	28		1,14		213	
	30		1,05		221	
35	20	1	2,0	2167,4	190	706,2
	22		1,81		201	
	24		1,64		211	
	26		1,50		220	
	28		1,38		230	
	30		1,18		248	
40	20	1	2,38	2567,2	199	836,6
	22		2,14		212	
	24		1,94		224	
	26		1,78		234	
	28		1,64		244	
	30		1,51		254	
45	20	1	2,76	2985,1	207	972,7
	22		2,49		220	
	24		2,26		233	
	26		2,07		245	
	28		1,90		257	
	30		1,76		267	
50	20	1	3,17	3123,8	195	1017,9
	22		2,85		209	
	24		2,59		221	
	26		2,37		233	
	28		2,18		244	
	30		2,02		255	

Реакція соляної кислоти і лугу (гідроксидів натрію, калію чи амонію) є особливо важливою в колекторах, що вміщують незначну кількість глинистих компонентів (очищує колектор від глини), а взаємодія лугів із деякими компонентами нафти веде до утворення поверхнево-активних речовин (ПАР). До таких компонентів нафти відносимо органічні кислоти, а відтак фенольні, порфіровані, асфальтенові фракції [122].

Критерієм активності нафти відносно до лугу є зміна міжфазного поверхневого натягу на границі нафта–луг. Характерною особливістю ізотерм поверхневого натягу лугу з нафтами, являється наявність аномального мінімуму у вузькому діапазоні концентрацій лугу [122, 123, 124, 125, 126, 127, 128]. Аномально велике зниження поверхневого натягу спостерігається при водневому показнику рН розчину від 11,5 до 13 або при концентрації від 0,01 до 0,4 % по масі [128]. Для 30 % нафт аномально низький поверхневий натяг спостерігається при рН = 12,2 – 12,4, що відповідає концентрації лугу 0,1 % по масі. Цей висновок зроблено в результаті аналізу багатьох зразків пластової нафти. Однак, необхідно відмітити, що деякі автори [104] вважають, що мінімум поверхневого натягу носить нерівномірний характер і зникає з настанням рівноваги в системі через 60–90 хв. При цьому спостерігаються низькі значення поверхневого натягу в області концентрації лугу більше 0,5 % по масі.

Низький поверхневий натяг лужних розчинів на границі з нафтою – явище, яке позитивно впливає на ефективність термокислотолужної дії. Він сприяє видаленню залишкової нафти із порових каналів, зменшенню капілярних сил і, як наслідок, полегшує доступ реагентів до мінеральної частини колектора та розширює поровий об'єм, який охоплений тепловою дією. Такий ефект видалення залишкової нафти є важливим для підвищення приймальності водонагнітальних свердловин.

Внаслідок екзотермічної реакції між речовинами *A* і *B* теплота, яка виділяється, забезпечує приріст температури (див. табл. 2.9), внаслідок чого в залежності від концентрацій і співвідношення об'ємів реагентів, можна повністю

розчинити та видалити парафінові і асфальтено–смолисті відклади з приви́бійної зони пласта, а також провести одночасно і кислотне оброблення. Реагенти і їх кількість для оброблення слід вибирати в залежності від стану свердловини і приви́бійної зони пласта.

2.2.2 Експериментальні дослідження ефективності спільного використання розчинів соляної кислоти і гідроксиду натрію

Для дослідження ефективності поєднання лугу і кислоти нами виконано лабораторні дослідження.

Дослідження термохімічного впливу послідовного нагнітання лугу і кислоти на проникність кварцових пісковиків

При лабораторному дослідженні термокислотолужного діяння ставилась мета оцінити можливість впливу послідовного нагнітання лугу і кислоти на проникність пористого середовища, яке складається переважно із кварцових пісковиків. У відповідності до цього були поставлені дві серії дослідів на штучних пористих середовищах.

На рис. 2.10 подано принципову схему фільтраційної установки для дослідження діяння лужнокислотного розчину на пористе середовище. До її складу входять: 1, 2, 3 – контейнери для води та розчину кислоти HCl і лугу NaOH; 4 – двоканальний перистальтичний насос типу «PERIPUMP», 5 – манометр контролю тиску на вході, 6 – насипна модель пористого середовища; 7 – мірний циліндр.

На виході вимірювався тиск барометром, витрата рідин за наповненням мірного циліндра (із точністю до 1 см³) в часі, температура самописним реєстратором температури.

Насипна модель пористого середовища 6 являє собою трубу із нержавіючої сталі довжиною 0,74 м, діаметром 3,7 см, внутрішня поверхня якої

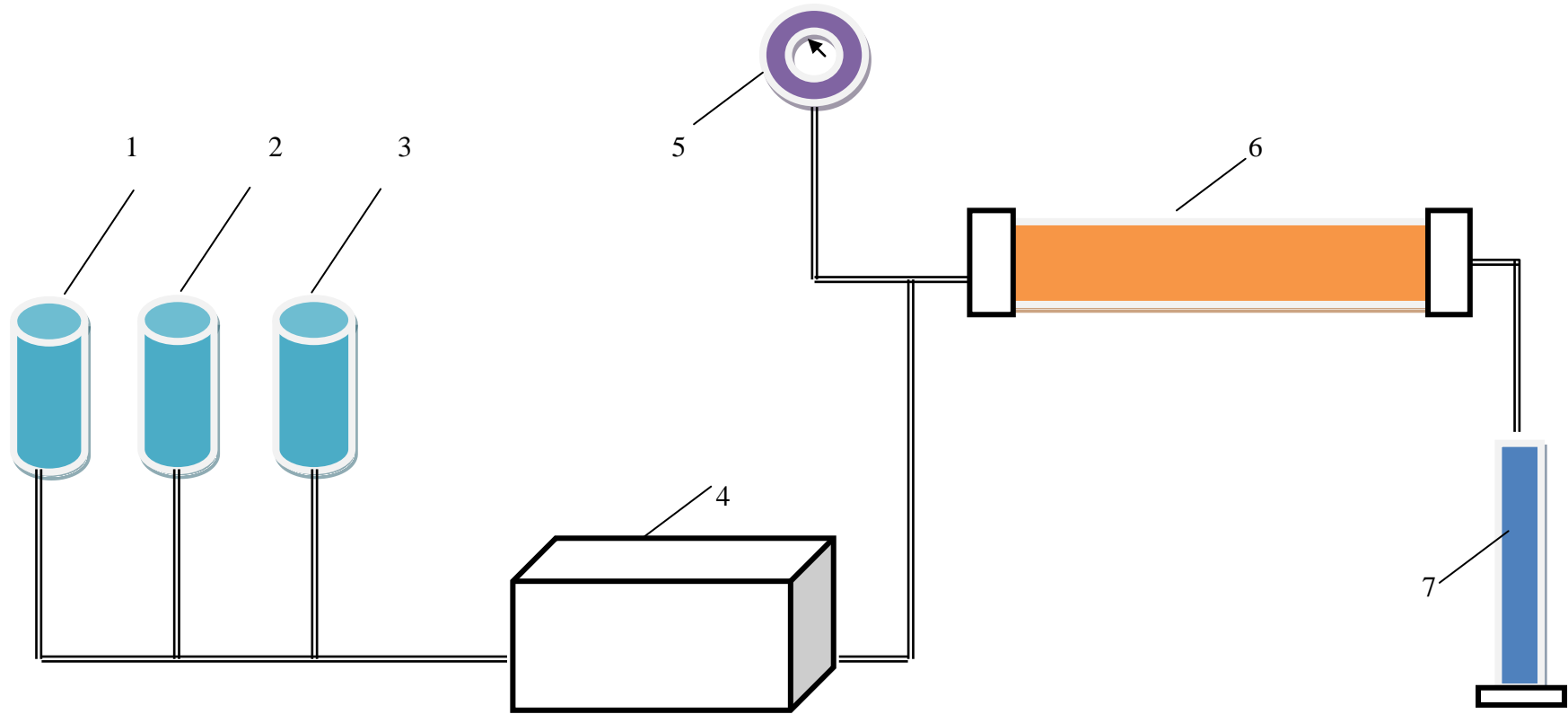


Рисунок 2.10 – Схема експериментальної установки для дослідження впливу лужного і кислотного розчинів на пористе середовище: 1, 2, 3 – контейнери з водою, розчином NaOH; 4 – насос типу “PERIPUMP”; 5 – контрольний манометр; 6 – насипна модель пористого середовища; 7 – мірний циліндр

покривалась рідким склом і посипалась дрібною фракцією піску, з наступним просушуванням. Труба заповнювалась заглинизованим кварцовим піском із вмістом карбонатів та глин менше 5% (моделювали аргіліт), за масою (через об'єм і дійсну густину піщинок) якого визначалась пористість. Традиційними методами створювалась і початкова насиченість пористого середовища нафтою і водою (див. вище).

Експерименти виконано за постійної швидкості фільтрації (контроль забезпечувався двома давачами постійної витрати пресової групи УДПК).

Всі досліди провели на одній моделі пористого середовища із коефіцієнтом пористості 0,3096, коефіцієнтами газопроникності $1,4 \text{ мкм}^2$ і водопроникності $0,983 \text{ мкм}^2$ та об'ємом пор 246 см^3 .

Витіснялась нафта з динамічним коефіцієнтом в'язкості $8 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ і поверхневим натягом на межі з водою $25,7 \text{ мН/м}$ при швидкості фільтрації $1,41 \cdot 10^{-5} \text{ м/с}$.

Відповідно безрозмірні критерії подібності мали значення: $\pi_1=0,0418$, $\pi_2=1,34 \cdot 10^6$, а це означає, що досліди проведено поблизу області автомодельності і за відсутності значного впливу гравітаційних сил.

Основні характеристики дослідів і їх результати подано в таблиці 2.13.

Дослід Г1 відмінний від інших пониженням концентрації кислоти, яка була вибрана через припущення про низьку здатність пористого середовища утримувати луг. Проте, за результатами визначення кількості луку виявилось, що пористе середовище здатне утримувати 102 г луку, що відповідає його концентрації у зв'язаній воді 407 г/л і складає 0.75 від початкової концентрації запомпованого розчину.

Таблиця 2.13 – Умови і результати проведення дослідів

Показники	Шифр дослідів		
	Г1	Г2	Г3
Початкова насиченість - водою	0,41	0,30	0,26
- нафтою	0,51	0,80	0,74
- газом	0,08	-	-
Об'єми пропомповування - води	2,7	2,6	2,6
- лугу	0,95	1,0	1,0
- кислоти	2,0	1,48	1,0
- води	-	1.50	1.35
Концентрація, кг/м ³ - лугу	544	643	643
- кислоти	70	151	151
Коефіцієнт витіснення			
- безводний	0,390	0,345	0,320
- води	0,535	0,603	0,600
- лугу	0,614	0,632	0,630
- кінцевий	0,614	0,638	0,680
Максимальний приріст температури на виході, °К	21	39	47

Максимальний приріст температури в зоні тепловиділення міг би скласти біля 37° К, а фактично зафіксовано приріст тільки 21°К.

У двох наступних, близьких за умовами дослідів, концентрація кислоти була збільшена вдвоє, що повинно було приблизно на стільки ж збільшити швидкість руху осередку тепловиділення, тим самим знизити високотемпературну зону і, відповідно, підняти в ній температуру.

На рис 2.11 показано основні характеристики дослідів Г3. Звертає на себе увагу те, що появу лугу відмічено в пробі, яка відповідає відбору від 0,3 до 0,4 порових об'єму рідини з моменту початку пропомповування лугу. Це означає,

що його швидкість проходження в пористому середовищі була в 2,5–3,3 разів вище середньої швидкості, яка розраховується виходячи із всієї площі перерізу порового простору. В цьому випадку швидкість руху повинна в 2,77 разів бути вище розрахованої по коефіцієнту відкритої пористості, що узгоджується із швидкістю руху лугу, якщо він проходив по рухомому об'єму пор (не враховуючи об'єми, зайняті залишковою нафтою і зв'язаною водою), то швидкість руху лугу збільшується тільки в 2,1 разів.

По різниці між запомпованим і зафіксованим на виході кількості лугу пористим середовищем утримано 36,2 г лугу. Концентрація його в розрахунку на об'єм зв'язаної води, без урахування розподілу по довжині пористого середовища, в середньому склала 566 г/л (0,86 від вихідної концентрації) або при розрахунку на одиницю об'єму всього пористого середовища – 44,7 кг/м³. Цікаво, що в досліді ГЗ на виході зафіксовано концентрацію лугу в двох пробах 739 і 749 г/л, що вище початкової концентрації розчину лугу. Ця різниця істотно вище допустимої похибки при титруванні. Пояснення цьому явищу, подібному до явища від'ємної адсорбції, не знайдено. Кількість нейтралізованої лугом кислоти по результатах титрування останньої склала 41,2 г, що з врахуванням можливої похибки за рахунок залишкової кислоти в поровому просторі узгоджується з кількістю утриманого пористим середовищем лугу.

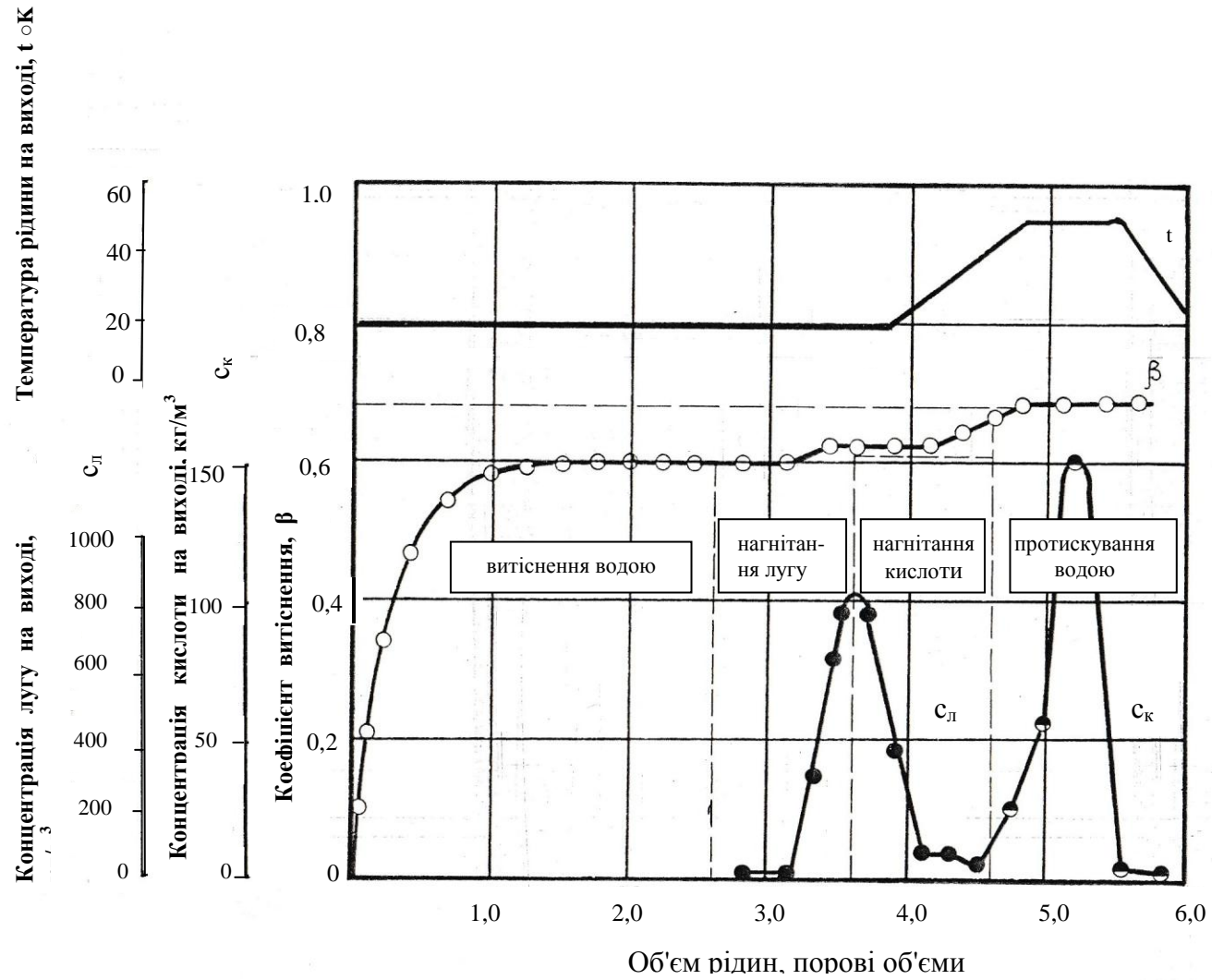


Рисунок 2.11– Перебіг процесу витіснення нафти за даними до досліду ГЗ

Появлення теплового фронту по термограмі відбулося після пропомповування 1,4 порових об'ємів після початку нагнітання кислоти. З врахуванням рухомого порового об'єму швидкість руху в 2,77 разів вища визначеної по всій площі пустот, тому швидкість руху теплового фронту в $1,4 \cdot 2,77 = 3,87$ разів нижче швидкості руху теплоносія.

Істотна розбіжність спостерігається при співставленні швидкостей руху теплового джерела. На термограмі прихід теплового джерела або зони найбільш інтенсивного тепловиділення зафіксовано по короткочасному рості температури на 3–4 °К, в порівнянні з практично постійною температурою в основному об'ємі теплової облямівки. Воно появилось на виході із пористого середовища після пропомповування 1,9 порового об'єму з початку нагнітання кислоти, що відповідає в 5,3 разів меншій швидкості його руху по відношенню з теплоносієм. Якщо припустити, що відмінність визначається неточністю визначення концентрації луку в пористому середовищі, то для виконання фактичного співвідношення швидкостей концентрація луку повинна складати 79,7 г/л, що відповідає концентрації у зв'язаній воді 992 г/л, а це мабуть неможливо.

При нейтралізації 36,2 г луку виділилось 160 кДж теплоти. При об'ємі теплової облямівки 1,25 порового об'єму або 312 см³ приріст температури в ній повинен був скласти 122 °К, фактично – 44 °К. Різницю прийдеться віднести на тепловтрати, які для теплонеізованої труби малого діаметру повинні складати біля 50%. Одночасно при фактичному співвідношенні швидкостей фронту теплопереносу і джерела тепловиділення приріст температури може досягнути 288 °К. Отже, для досягнення максимальної температури в тепловій облямівці при сформованому співвідношенні швидкостей джерела і фронту теплопереносу, довжина моделі повинна бути в 2,5–3 рази більша.

Оцінка показала, що в умовах дослідів кінцева швидкість міжфазного теплообміну істотно не обмежує максимальну температуру в тепловій облямівці, навпаки, обмежувальним фактором може виступати кінетика взаємодії луку з

кислотою. Для співвідношення температур $\Delta T/\max\Delta T=2-3$ кінетичний коефіцієнт швидкості реакції повинен складати $10^{-4}-10^{-3}$ 1/с, що рівносильно протіканню реакції в дифузній області. Це означає, що швидкість реакції визначається швидкістю дифузії лугу із зв'язаної води в поровий об'єм, який займає кислотний розчин.

Таким чином показана можливість утворення теплової облямівки з використанням розчинів лугу та кислоти.

Дослідження окремих впливів лужного і кислотного розчинів на проникність пласта

Окрім термохімічного впливу, лужний та кислотний розчини здатні самостійно впливати на проникність пласта. Коефіцієнт проникності розраховували за законом Дарсі, знаючи вхідні та вимірні величини.

На рис. 2.12 показано зміну коефіцієнта проникності пористого середовища, яке початково було насичене тільки водою, в ході послідовного пропомповування води H_2O , солянокислотного розчину HCl і розчинів лугу $NaOH$ різної концентрації.

На основі даних досліді №1, пропомповування спочатку двох порових об'ємів 12% розчину соляної кислоти і розчину лугу призвело до збільшення коефіцієнта проникності пористого середовища більше ніж у 10 раз. Однак, при наступному нагнітанні води спостерігалось зниження проникності (дещо нижче початкового значення), що викликане зміною текстури і структури пористого середовища, а, в першу чергу, це пов'язано з міграцією і набуханням глинистих частинок у воді.

При обробленні пласта-колектора в привибійній зоні кислотний розчин реагує із різними твердими компонентами породи (карбонати кальцію і магнію, окисли заліза, силікати алюмінію, глини і т.д.).

У більшості піщаних порід різко переважає кремнезем (діоксид кремнію SiO_2), причому вміст його рідко понижується до 70%. Друге місце належить

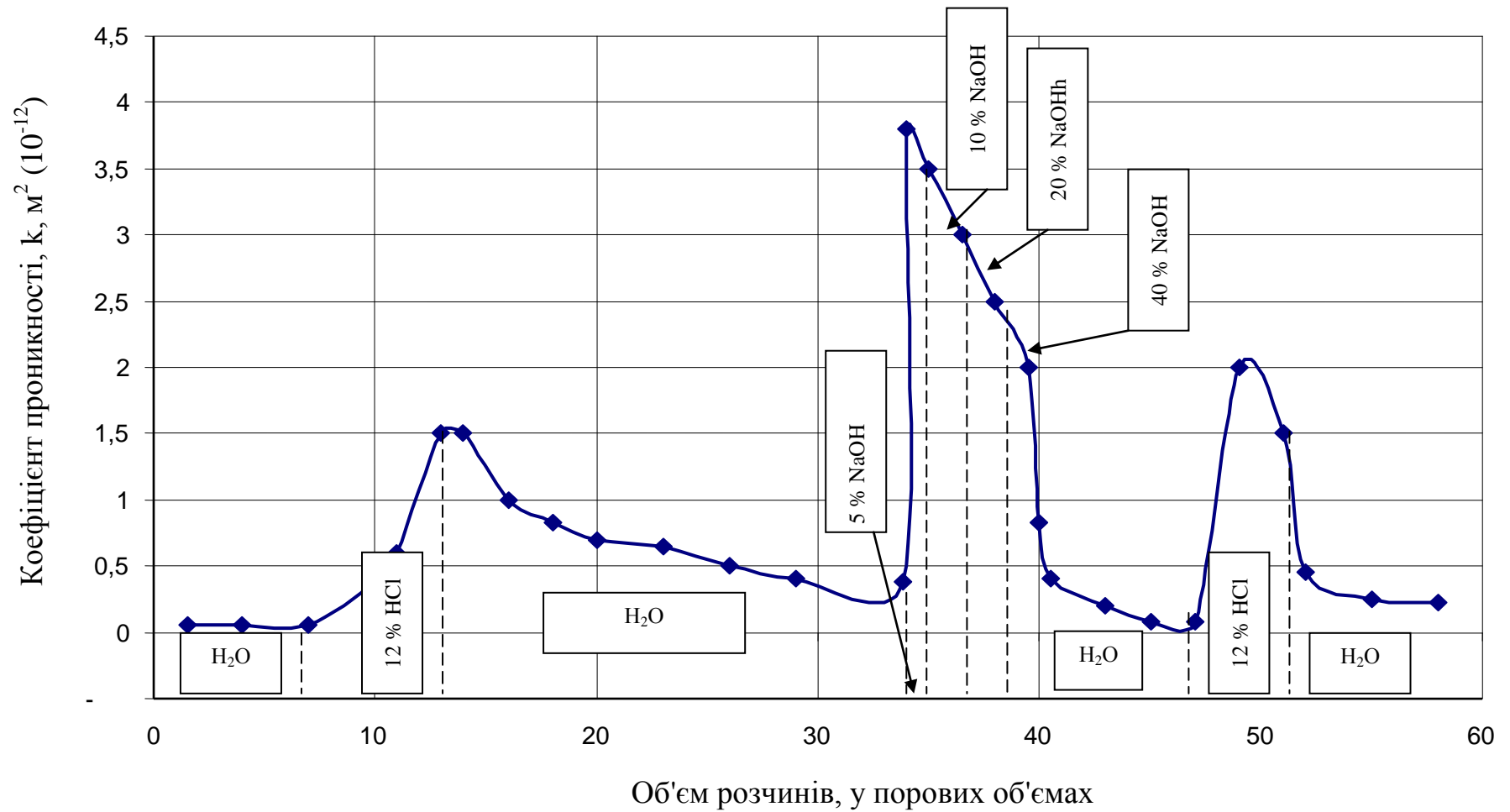


Рисунок 2.12 – Зміна коефіцієнта проникності заглиненого водонасиченого пористого середовища в ході дослідів №1 при запоповуванні води і водних розчинів соляної кислоти та лугу NaOH різної концентрації

окислу алюмінію (глинозему Al_2O_3), третє – окису і закису заліза (Fe_2O_3 , FeO) [88].

Цементуюча частина піщаних порід звичайно також полімінеральна і найчастіше виражена глинистим матеріалом (мінералами каолінітової, гідрослюдиної, хлоритової і рідко монтморрілонітової груп), а також карбонатними мінералами (кальцит, рідше доломіт, гіпс, ангідрит, опал, окиси заліза та ін.). Порооди-колектори містять звичайно від 1 до 10% глинистих матеріалів. У щільних зцементованих породах цементуючий матеріал або знаходиться в зоні контакту каркасних частинок (контактний цемент), або утворює плівку навколо цих частинок (плівковий цемент), а в несцементованих – він розсіяний чи утворює окремі скупчення (як і в нашому випадку).

За даними роботи [88] типовими мінералами пісковика є:

а) кварц SiO_2 ;

б) польові шпати (алюмосилікати) – лужні ортоклаз (або мікроклін) $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ і альбіт $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ та плагіоклаз $(\text{Na}, \text{Ca})[\text{Al}_{1-2}\text{Si}_{2-3}\text{O}_8]$;

в) шаруваті силікати групи слюд – біотит $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH}, \text{F})_2$, мусковіт $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$, а також групи хлоритів (містяться в глинах) – клінохлор $(\text{Mg}, \text{Al})_6[\text{Si}_{3, 1-2}, \text{Al}]_{0,9-1,2}\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ і шамозит $\text{Fe}_4^{+2}\text{Al}[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}](\text{OH})_6$;

г) глинисті мінерали: шаруваті силікати групи каолініту – каолініт $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ (основна складова каолінітових глин), групи монтморрілоніту – монтморрілоніт $(\text{Na}, \text{Ca})_{0,33}(\text{Al}, \text{Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (основна складова монтморрілонітових глин – смоктіти), гідрослюдиної групи – ілліт $(\text{K}_{0,75}(\text{H}_3\text{O})_{0,25})\text{Al}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}((\text{H}_2\text{O})_{0,75}(\text{OH})_{0,25})_2$ (основна складова гідрослюдинистих глин), палигорскітової групи – палигорскіт $(\text{Mg}, \text{Al})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (основна складова палигорскітових глин);

д) карбонати – кальцит CaCO_3 , доломіт $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, анкерит $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{CO}_3)_2$;

е) сульфати – гіпс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ангідрит CaSO_4 ;

е) галоїди класу хлоридів групи галіту – галіт NaCl ;

ж) оксиди заліза – закис Fe_2O , Fe_2O_3 (гематит), змішаний оксид Fe_3O_4 (FeO , Fe_2O_3); звичайно відношення вмістів іонів закисного і окисного заліза рівно (5-10) : 1.

Серед основних хімічних сполук у складі мінералів пісковика можна назвати SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O , Na_2O (вміст усіх 99,9-10%), а також CaO , TiO_2 , Fe_2O_3 , MgO (вміст усіх 0,1-4%).

При взаємодії соляної кислоти HCl утворюються продукти реакції [88]:

- із карбонатами порід – водорозчинні солі CaCl_2 , MgCl_2 , газ або рідина CO_2 , вода;
- з оксидами заліза і його сполуками у складі порід (наприклад, із сидеритом FeCO_3) – хлорне залізо FeCl_3 , яке після нейтралізації (підвищення водневого показника pH) кислоти гідролізує і випадає у вигляді осаду гідроксиду заліза $\text{Fe}(\text{OH})_3$, здатного закупорити пори;
- із сульфатами у складі порід за температури до 66°C – осад гіпсу $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
- із окисом кремнію SiO_2 в глинах – осад, гель кремнієвої кислоти $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ (ортокремнієва кислота H_4SiO_4 , метакремнієва або кремнієва кислота H_2SiO_3 і т.д.);
- із оксидами лужних і лужно-земельних металів – водорозчинні хлориди.

Таким чином, під час реакції HCl із гірськими породами утворюються розчинні чи малорозчинні продукти, тому технологія солянокислотного оброблення і рецептура солянокислотного розчину повинні бути такими, щоб попередити випадання нерозчинних осадів.

Тут маємо видалення продуктів реакції після запомповування продуктів реакції водою і зростання проникності.

У складі мінералів пісковика є багато різних оксидів. Загальна властивість основних оксидів полягає у здатності реагувати з кислотами з утворенням солі і води, а деякі з них реагують з водою (утворюються основи), у підсумку отримуємо збільшення проникності після запомповування кислотного розчину і води. Відмітимо, що глини, як основне вмістилище оксидів, здатні набухати у воді (протидія розчиненню).

Всі кислотні оксиди реагують із основами, особливо із сильними основами – лугами, зокрема із гідроксидом натрію (їдким натром) NaOH. Звідси отримуємо збільшення проникності, але більшість основ у воді нерозчинні, а тому можемо говорити про міграцію мінералів в ході нагнітання води.

На другому етапі досліді № 1 в пористе середовище послідовно нагнітали по одному поровому об'єму 5, 10, 20 і 40% розчину гідроксиду натрію NaOH. Перша об'ялівка лугу з концентрацією 5% уможливила значно збільшити проникність пористого середовища до рівня, який перевищував величину проникності після кислотного оброблення.

Наступні пропомповування об'ялівок лугу з підвищеними концентраціями не призвели до подальшого росту коефіцієнта проникності, а навпаки, намітилась тенденція до його різкого зниження.

Різко знизилась проникність і при подальшому пропомповуванні через взірець води.

Ще одне оброблення пористого середовища 12% розчином соляної кислоти дало змогу, в певній мірі, відновити проникність, що найбільш важливо, та знизити швидкість згасання фільтрації при подальшому пропомповуванні води. Пояснення цьому аналогічне попередньому.

Дослід №2, результати якого показано на рис. 2.13, ми провели на насипному пористому середовищі, яке створили ретельно промитим кислотним розчином та насичували нафтою Бугруватівського нафтового родовища динамічним коефіцієнтом в'язкості 8,0 мПа·с (вміст парафінів 5%, смол 27%, асфальтенів 6%).

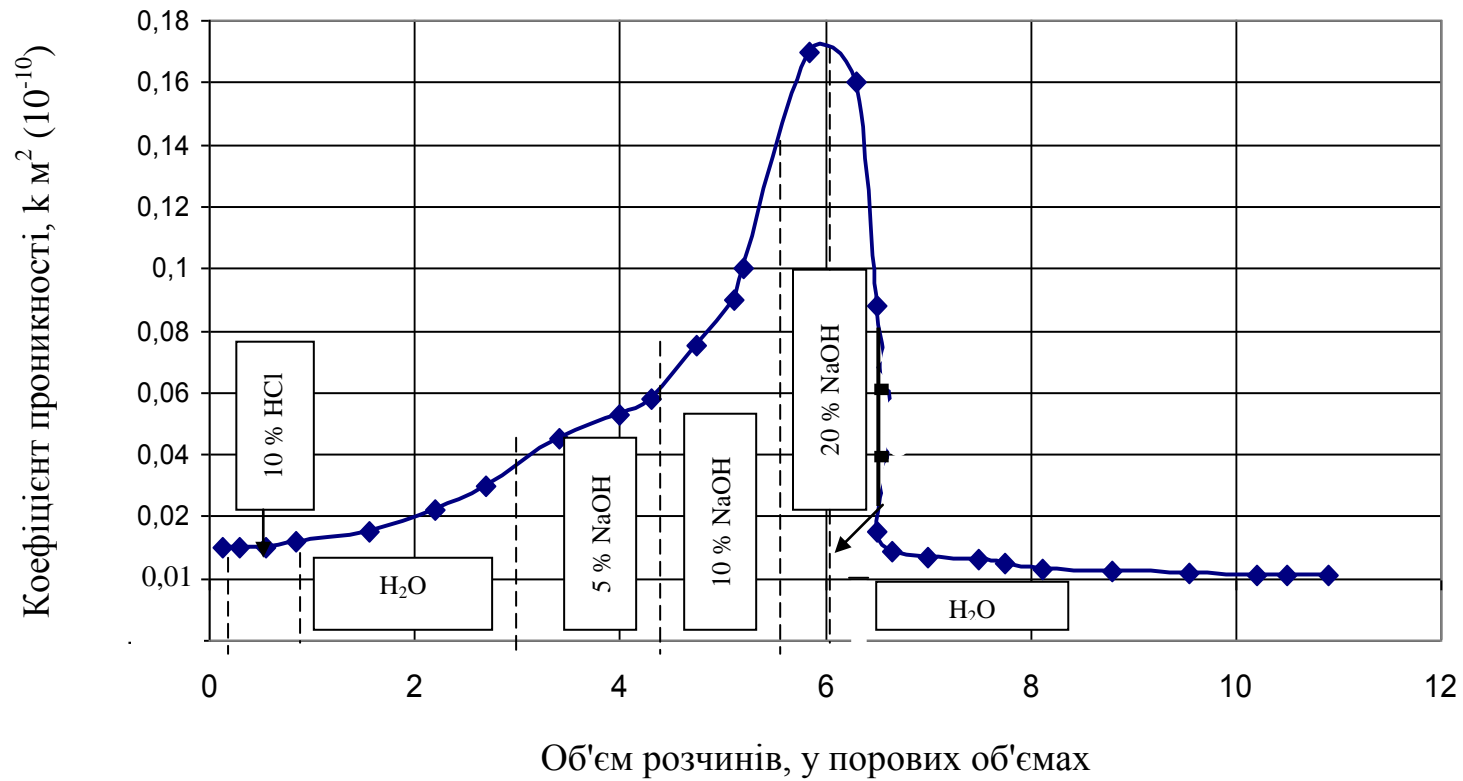


Рис. 2.13 – Зміна коефіцієнта проникності пористого середовища в ході дослідження № 2 при витісненні високов'язкої нафти солянокислотним розчином, водою і лужними розчинами

Тут також виконувались критерії подібності π_1 і π_2 , описані вище в підрозділі 3.1, хоч це не було необхідним, так як нас цікавило в'яснити вплив лужного розчину на процес.

У цьому досліді початкове нагнітання розчину соляної кислоти з концентрацією 10% не призводило до зростання проникності в пористому середовищі через відсутність кислорозчинних речовин.

На близькому до постійного зберігся рівень проникності в ході подальшого витіснення нафти водою. Тут, зниження абсолютної проникності, компенсувалось збільшенням фазової проникності по воді, внаслідок зменшення нафтонасиченості в ході витіснення нафти.

Наступне пропомповування через пористе середовище об'ямівок лужних розчинів з різною концентрацією проводилось, коли процес витіснення нафти був практично завершеним. У результаті послідовного пропомповування 5, 10, 20% розчинів лугу, проникність пористого середовища збільшилась у 10 раз.

Однак, при наступному нагнітанні води спостерігалось різке зниження проникності внаслідок кольматації порового простору продуктами реакції [92, 129, 130, 131, 132, 133].

При поясненні результатів другого досліді слід виходити також із аналізу експериментальних досліджень методу лужного заводнення, відомого давно [6, 134, 135].

Ефективність методу лужного заводнення ґрунтується на взаємодії лугів із активними компонентами нафти (органічними кислотами, нафтовими кислотами, характерною для яких є реакція заміщення з утворенням різних кислот) і з гірською породою. При цьому утворюються поверхнево-активні речовини, змінюється змочуваність породи, набухають глини, утворюються стійкі водонафтові емульсії і виділяються осади. Тому при наступному нагнітанні води переукладанням осадів можна пояснити зниження проникності практично до початкової величини. Хоч лужне заводнення забезпечує

підвищення коефіцієнтів нафтовилучення на 3–15% порівняно із звичайним [134].

Підвищення ефективності кислотно-лужних оброблень

У відповідності з вказаними перевагами термохімічні та термокислотні обробки застосовуються у випадку відкладання асфальтосмолопарафінових речовин на вибої та у привибійній зоні в умовах понижених температур, скерованої дії на запланований інтервал розрізу свердловини, неефективності звичайних кислотних обробок, наявності в породі пласта важкорозчинного доломіту, необхідності розчинення продуктів корозії, необхідності видалення важкорозчинних забруднень – глинистої та цементної кірки.

Ефективність дії лужних розчинів при обробленні привибійної зони пов'язана як із взаємодією з породою пласта, так із взаємодією з пластовими флюїдами. При контакті лужних розчинів з породою продуктивного пласта відбувається взаємодія лугу з силікатними компонентами та вплив на ступінь набухання глинистих компонентів. При пластових температурах до 80°C в основному переважає вплив на глинисті компоненти породи. Відомо, що явище набухання глин суттєво впливає на проникність пласта, нафтовіддачу та приймальність нагнітальних свердловин, переважно в сторону зниження цих показників. За рахунок збільшення об'єму глинистих компонентів через їх набухання відбувається звуження перерізу порового каналу, що призводить до зниження проникності пласта і відповідно інших показників, які пов'язані з проникністю пласта.

Збільшення температури та концентрації лугу в розчині призводить до більш глибокого і незворотного процесу впливу на породу – розчинення силікатів, що складають основу породи теригенного пласта. Встановлено, що рівень розчинення силікатів залежить від як від типу породи, так і від температури, концентрації лугу, витрати рідини. Отримані результати свідчать про те, що взаємодія лугу з чистими силікатами розпочинається при температурах за 90°C і високому рН (11 і більше). У випадку теригенних порід

взаємодія розпочинається вже при малих температурах і концентраціях лугу. Збільшення витрати рідини при фільтрації лужного розчину через модель пласта і відповідно зменшення часу контакту призводить до зниження швидкості розчинення силікатів. Так, збільшення витрати рідини з 1 до 9 мл/хв при температурі 177°C та рН = 12 зменшує концентрацію кремнію з 1120 до 485 мг/г.

При послідовному нагнітанні у пласт спочатку лужного, а потім кислотного розчинів, для ефективного впливу на породу концентрація лугу в розчині повинна складати від 10 до 40% [9]. Склад кислотного розчину та концентрація його компонентів вибираємо згідно з мінералогічним складом породи. Для карбонізованих теригенних пластів використовуємо 10 – 20% розчин соляної кислоти, а для глинистих теригенних пластів – глинокислотну суміш. Для попередження змішування лужного та кислотного розчинів між ними нагнітається невеликий буфер із прісної води. Наявність буферу перед лужним розчином залежить від обводненості продукції та мінералізації пластової води. За обводненості до 10% та слабкій мінералізації пластової води, особливо за іонами кальцію та магнію, застосовувати буфер не потрібно. Присутність іонів лужноземельних металів у пластовій воді вимагає використання буферу перед лужним розчином. Буфером може слугувати нафта, водний розчин НПАР або прісна вода (за відсутності глинистих компонентів). Оптимальними умовами застосування такого складу є пласти з глинисто-карбонатними колекторами та пластовою температурою вище 60°C.

Перспективним напрямком лужно–кислотних обробок є їх застосування на пізній стадії розробки покладів, коли у свердловинах здійснено значну кількість кислотних обробок. Експериментальними дослідженнями встановлено, що нагнітання лужного розчину через теригенний керн, в якому досягнуто максимальне розчинення компонентів породи заданим кислотним розчином хоча і не призводить до зміни проникності керну, але дозволяє наступній порції кислотного розчину додатково збільшувати його проникність (що є неможливим

без застосування лужного розчину). Цей факт свідчить про те, що лужний розчин в породі взаємодіє з тими компонентами пласта, які не розчиняються в кислоті, завдяки чому відбувається розблокування кислоторозчинних компонентів породи.

Для підвищення ефективності лужно-кислотних обробок нами рекомендується [17] в склад обох розчинів додавати неіоногенні поверхнево-активні речовини. Вміст НПАР в 10 – 30% водному розчині гідроксиду натрію або калію повинен складати 0,5 – 2%. Це призводить до підвищення нафтовитісних властивостей лужного розчину на 5 – 18%. Вміст НПАР в 0,5 – 20% водному розчині соляної та/або фтористоводневої кислоти повинен складати 2 – 10%. За такої концентрації неіоногенних ПАР в кислотному розчині зростає його нафтовитісна здатність на 8 – 34% та зменшується в 2 – 5 разів швидкість розчинення карбонатних компонентів пласта.

Для нафтонасичених пластів технологія лужно-кислотної обробки полягає в поступовому насиченні привибійної зони композицією, що містить лужний розчин з наступним нагнітанням кислотного розчину під тиском. Процес насичення здійснюють шляхом почергового нагнітання вказаної композиції та її витримкою під тиском для капілярного просочування, розчин у пласт протискують рідиною, густина якої менша, ніж густина лужної композиції, а процес насичення здійснюють до отримання таких параметрів приймальності, що дозволяє виконувати кислотну обробку під тиском з використанням серійних насосних агрегатів. Для насичення привибійної зони пласта використовують композицію, що містить розчин гідроксиду натрію, поверхнево-активну речовину, що здатна зменшувати в'язкість нафти або водонафтової емульсії та легку нафту. Необхідно відзначити, що здійснення кислотної обробки нафтових свердловин пов'язане з більшими ускладненнями, ніж виконання подібної обробки у нагнітальних свердловинах. По-перше, зростають тиски нагнітання кислотного розчину. Оскільки тиск нагнітання не може перевищувати тиск опресування експлуатаційної колони, то в деяких

випадках це призводить до неможливості нагнітання у пласт всього запланованого об'єму кислотного розчину. По-друге, нагнітання кислотного розчину у нафтонасичений пласт призводить до збільшення водонасиченості привибійної зони, що відповідно зменшує фазову проникність пласта для нафти. Якщо збільшення проникності від дії кислоти не забезпечить компенсацію зниження фазової проникності, то в кінцевому результаті обробка призведе до зниження дебіту нафти. Ці процеси особливо посилюються під час зниження середньої проникності продуктивних пластів та зі збільшенням в'язкості нафти, що видобувається. Щоб уникнути вказаних проблем, запропоновано здійснювати нагнітання в два етапи. Перший етап – це попереднє збільшення проникності пласта та створення умов для виконання стандартної кислотної обробки під тиском. Другий етап – це виконання безпосередньо кислотної обробки.

В умовах пластів зі значною глинистістю (не менше як 10%) використання в лужно-кислотних розчинах реагентів з протилежними значеннями водневого показника (гідроксиди лужних металів та кислоти), може призводити до інтенсивного розчинення глинистих компонентів, що відповідно спричиняє до утворення значної кількості пелітової частини пласта, яка через значні свої розміри може перекривати перерізи порових каналів та блокувати їх. Тому для обробки заглинизованих пластів рекомендується використовувати реагенти з меншими показниками водневого показника. Як лужні реагенти при цьому використовуються карбонат натрію, бікарбонат натрію, тринатрійфосфат та інші подібні реагенти. Як кислотні реагенти використовуються кислі солі такі як бісульфат натрію або дигідрофосфати натрію, або інші подібні реагенти. Обробки заглинизованих пластів подібними лужними та кислотними розчинами отримали у нафтопромисловій справі назву розглинізація привибійної зони пласта.

Третім напрямком використання лужно-кислотних систем є комбінована обробка теплом, лужним та кислотним розчином, тобто комбінується і

термохімічна обробка, і послідовна лужно–кислотна обробка. В присутності забруднень, таких як важкі компоненти нафти або глинисті компоненти, лужно-кислотну дію здійснюємо шляхом послідовної обробки продуктивного пласта спочатку нагрітим до температури вище пластової лужним розчином з концентрацією не нижче 10%, що забезпечується взаємодією лужного і кислотного розчинів на вибої свердловини за надлишку першого, а потім кислотним розчином. Концентрацію і темп протиснення лужного розчину вибирають такими, щоби після взаємодії його на вибої свердловини з кислотним розчином концентрація лугу залишалась не нижчою 10%. Протиснення гарячого лужного розчину з концентрацією не менше 10% в пласт забезпечує, по-перше, завдяки високій температурі і диспергуванню очистити привибійну зону від асфальтосмолопарафінових речовин. По–друге, під час взаємодії лугу з нафтовими кислотами, що входять в склад нафт, утворюються природні поверхнево–активні речовини (ПАР), які сприяють зниженню поверхневого натягу на межі розділу фаз і збільшують відмивання нафти у пористому середовищі. По–третє, за температур вище 80°C луги взаємодіють з силікатами породи, що призводить до збільшення проникності пласта. По–четверте, за наявності глинистих матеріалів лужний розчин з вмістом більше 10% здатний зменшувати їх набухання, що також призводить до збільшення проникності пласта. Все це в комплексі створює сприятливі умови для дії кислотного розчину, яким обробляють привибійну зону після лужного розчину. Склад кислотного розчину вибирають в залежності від типу колектора.

Проведені дослідження підтвердили можливість збільшення проникності пористого середовища, яке складається в основному із кварцового піску, за рахунок дії розчину лугу. Разом із тим, присутність продуктів реакції, які в подальшому можуть знизити проникність пористого середовища, потребує здійснення нейтралізації їх шкідливого впливу. Це можна досягнути, в деякій мірі, виконанням діянням лугу з невисокою концентрацією (5–10%) з наступним обробленням пористого середовища кислотними розчинами.

Треба також відмітити, що прийняття рішення про доцільність проведення термокислотолужного діяння на конкретному покладі, повинно проводитись після експериментальної перевірки впливу лугу на проникність порід-колекторів даного родовища. Розмаїття фізико-хімічних процесів, які протікають при термокислотолужному діянні, невизначеність і різноманітність складу порід-колекторів не дають змоги апіорі передбачити ступінь їх впливу [1, 136].

Разом із тим соляна кислота і гідроксид натрію при спільному їх використанні екзотермічно взаємодіють (див. вище) із виділенням великої кількості теплоти (тепловий ефект 177 кДж/моль). Виділення теплоти може супроводжуватися формуванням теплової облямівки.

Формування теплової облямівки (акумуляція теплоти у вузькій зоні) експериментально і теоретично доказано в роботах із витіснення нафти гарячим теплоносієм (водяною парою) і проштовхування його вздовж пласта холодною водою [32, 33, 34, 47], а також експериментально встановлено в ході екзотермічної реакції між соляною кислотою і гранульованим магнієм, який попередньо введений у тріщини пласта за схемою гідравлічного розриву [137, 138]. Реакція взаємодії вищеназваних реагентів відбувається дуже швидко під час їх контактування, а тому може бути тільки послідовне запомповування їх розчинів.

Сприятливі умови для локалізації теплоти можуть бути створені при послідовному нагнітанні двох екзотермічно взаємодіючих розчинів реагентів, перший із яких втримується пористим середовищем за рахунок адсорбційних і абсорбційних процесів або рухається зі швидкістю меншою, ніж другий розчин.

Для водорозчинних компонентів (водних розчинів соляної кислоти і лугу) найбільшою втримуючою ємністю може володіти зв'язана вода, а для нафторозчинних компонентів (важкі побічні продукти, розглянуті вище) – залишкова нафта в зоні заводнення (або просто пластова нафта, яка контактуватиме із ними). Запомпована перша речовина розчиняється

(абсорбується) у спорідненій речовині (у зв'язаній воді чи залишковій нафті) або обмінюється реакційноздатними компонентами із нею, а послідовно запомпована друга речовина вступає в екзотермічну реакцію із реакційноздатними компонентами. У результаті формується рухоме джерело (осередок) тепловиділення, теплота від якого може бути акумульована вузькою зоною.

У роботі [37] експериментально підтверджена можливість формування в пласті теплової облямівки за рахунок послідовного нагнітання водних розчинів луку і соляної кислоти, тобто утримуючої здатності зв'язаної води достатньо для формування високотемпературної облямівки. Управління температурою облямівки можна здійснити зміною концентрації другого реагенту у співвідношенні з утримуючою здатністю пористого середовища відносно до першого реагенту [139, 140, 141, 142, 143].

Тепловий ефект екзотермічної взаємодії соляної кислоти і гідроксиду натрію можна також підвищити теплотою розчинення кристалічного гідроксиду натрію у воді. Відомо [144], що у воді гідроксид натрію розчиняється з виділенням великої кількості теплоти внаслідок утворення різних гідратів. Фізико-хімічний процес їх взаємодії називається сольватацією, а якщо розчинником є вода – гідратацією, при цьому беруть участь сили як фізичної, так і хімічної природи. Найдинамічнішими ефектами усіх ендотермічних і екзотермічних стадій такого процесу є: а) ендотермічний – руйнування кристалічних решіток, розриви хімічних зв'язків у молекулах; б) екзотермічний – утворення продуктів взаємодії розчиненої речовини з розчинником (гідрати). Більшість речовин, які знаходяться у кристалічному стані розчиняються в рідинах із поглинанням теплоти. Але розчинення гідроксиду натрію NaOH – екзотермічний процес: на руйнування кристалічних решіток витрачається 884 кДж/моль, а при утворенні гідратованих іонів Na^+ і OH^- виділяється відповідно 402 і 510 кДж/моль, то алгебраїчна сума рівна 108 кДж/моль, тобто розчинення кристалічного гідроксиду натрію NaOH у воді відбувається із виділенням теплоти.

Звідси ми пропонуємо для теплового оброблення привибійної зони застосовувати кристалічний гідроксид натрію із подаванням його на вибій свердловини (шляхом намивання) в тріщини пласта (за схемою гідравлічного розриву) з використанням нейтрального носія, а відтак запомпувати воду.

Таким чином, лужне і кислотне діяння на колектор забезпечують збільшення його проникності, а поєднане кислотолужне оброблення нафтонасиченого колектора дає змогу сформувати безпосередньо у пласті теплову облямівку.

2.3 Дослідження кристалосольватів для селективного діяння на високопроникні інтервали багатопластового покладу

Актуальна задача розробки нафтових багатопластових покладів, коли в об'єкті розробки наявні декілька пропластків різної проникності, полягає в тому, що для забезпечення рівномірного вироблення запасів із таких покладів необхідно штучно змінювати рухомість флюїдів у пропластках із різною проникністю.

Одним із напрямків вирівнювання рухомості є селективне діяння на пропластки з меншою проникністю шляхом запопсування кислотних розчинів у видобувні та водонагнітальні свердловини. Технологія такого процесу непроста, так як без прийняття превентивних заходів з відключення (ізоляції) високопроникних пропластків кислотний розчин буде надходити в першу чергу в них, посилюючи і без того нерівномірність у просуванні запопсуюваних витіснювальних агентів – води [145, 146, 147, 148, 149, 150], важких побічних продуктів (див. вище) тощо.

Відомо технологію тимчасового вирівнювання профілю приймальності, коли високопроникний пропласток знаходиться в нижній частині об'єкта розробки. Встановленням пакера або відтинанням нижнього інтервалу фільтрової зони глиною [151] проводять відділення його від іншої частини фільтра. Після цього проводять кислотне оброблення верхньої низькопроникної

частини пласта. При уявній простоті цієї технології, для її проведення потрібно багато часу з неодноразовим опусканням і підніманням труб. Окрім того, роботи у свердловині при заповненні її водою часто нівелюють ефект із підвищення проникності за рахунок кислотного оброблення через забруднення привибійної зони водою, яка відфільтрувалася із стовбура свердловини [152, 153, 154, 155].

Сюди ж можна віднести відомі методи із відключення окремих обводнених інтервалів пористого і тріщинувато-пористого пласта, котрі детально описано в недавній роботі [88]. Там виділено технології тампонування таких інтервалів під тиском: а) із залишенням корка в експлуатаційній колоні, наступним розбурюванням до необхідної глибини і проведення вибіркової перфорації (зрозуміло, акцент зроблено на ізоляції нижньої води); б) тампонування під тиском без залишення корка в колоні в інтервалі ізоляції. В обох випадках роботи виконуються з пакером і без пакера, в залежності від умов у свердловині (приймальність об'єкта, запланована депресія тиску, обводненість продукції, температура). Серед тампонажних матеріалів вибрано суміші на мінеральній основі (з додаванням понижувачів водовіддачі, азбесту або органоаеросилів), вуглеводневі цементні розчини, гелеутворювальні суміші, АКОР, суспензії гранульованого магнію в нафті, суміші на основі ТС-10 і ТСД-9, нафтосірчаноокислотні суміші, продукт 119-204. При цьому констатується, що такі роботи є найскладнішими серед інших ізоляційних робіт, до даного часу достатньо ще не обгрунтовані ні теоретично, ні практично. Зроблено висновок, що найбільш прогресивним методом обмеження припливу вод із перфорованого інтервалу продуктивного пласта є створення водоізолювальних екранів із матеріалів на основі реагентів, що відповідають таким вимогам:

- 1) добра фільтрівність водоізоляційних робочих рідин у пласт, яка дає змогу створити водоізолювальні бар'єри-екрани в бажаному напрямку і на достатньо великій глибині;

2) добре регулювання процесу тампонування обводненої ділянки пласта за ступенем повноти і часом закупорення;

3) добре регулювання тампонувальних властивостей матеріалу, які визначаються його в'язко-пружними і міцнісними характеристиками;

4) селективність діяння матеріалів на пласт, тобто можливість збереження або відновлення продуктивності нафтонасичених ділянок пласта після його оброблення.

Технології тимчасового блокування, на наш погляд, повинні відповідати таким головним вимогам:

- надійна ізоляція вибраних інтервалів пласта;
- можливість видалення блокувального матеріалу простими технологічними засобами, повне відновлення проникності інтервалів блокування після цього;
- використання доступних і недорогих матеріалів;
- можливість реалізації технології в широкому діапазоні геолого-технічних умов із застосуванням існуючого обладнання і техніки.

Для розробки технології тимчасової селективної ізоляції (тампонування) високопроникних пластів з метою наступного діяння кислотними чи іншими розчинами на низькопроникну частину розрізу нами запропоновано використовувати і досліджено кристалогідрати ($\text{CaCO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) і кристалосольвати ($\text{CaCl}_2 \cdot 0,5\text{C}_4\text{H}_8\text{O}(\text{OH})_2$), які є твердими хімічними сполуками, подібними на лід, з дуже низькою проникністю.

2.3.1 Дослідження впливу температури на процес утворення кристалосольватів

Процес утворення кристалосольватів – процес екзотермічний. При змішуванні солей, які здатні утворювати кристалосольвати з розчинником,

виділяється деяка кількість теплоти, величина якої визначається величиною теплоти сольватації іонів, із яких складається сіль. При цьому проходить нагрівання реагуючої суміші, а величина підвищення температури залежить від початкової температури компонентів.

Ці процеси мають значний вплив на процес утворення кристалосольватів і на час їх затвердіння, коли утворюються монолітні кристалічні непроникні ізоляційні структури [4, 89, 92].

Нами досліджено процес утворення і затвердіння кристалосольватів за стандартною методикою стосовно тампонажних розчинів, описаною в роботах [156, 157].

У стандартному вимірювальному стакані консистометра КЦ-3 суміш постійно переміщується з частотою обертання 150 об/хв. Початком загуснення вважається час від замішування до моменту досягнення 30 одиниць консистенції за шкалою приладу, що оцінюється за величиною крутного моменту на вимірювальній рамці.

Час затвердіння (тужавіння) визначали з використанням приладу Віка із кільцем, термостата і автоклава. Момент затвердіння кристалосольватів визначали з допомогою голки Віка, виймаючи кільце до приладу Віка із термостата і розміщуючи його під голкою приладу, а температуру контролювали з допомогою відкаліброваної термопари і універсального вольтметра В7-21.

Голку опускали до рівня суміші і закріплювали стрижень штопором. Під час випробувань звільняли стрижень і давали можливість голці вільно зануритись у суміш.

Початком затвердіння, згідно з методикою, вважали час від замішування до моменту, коли голка Віка не доходить до дна кільця на 1-2 мм. Кінцем затвердіння вважали час від замішування суміші до моменту, коли голка Віка входить у суміш на 1-3 мм.

Кристалосольвати можуть утворюватися при використанні як розчинника водно-гліколевої суміші. Кристалосольвати такого типу включають молекули змішаного складу, які вміщують одночасно сіль, гліколь і воду.

У таблиці 2.14 подано результати наших лабораторних досліджень на термотривкість утворених кристалосольватів $\text{CaCl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ і $\text{CaCl}_2 \cdot 0,5\text{C}_4\text{H}_8\text{O}(\text{OH})_2$ у залежності від складу розчинника.

Таблиця 2.14 – Залежність температурної тривкості кристалосольватів $\text{CaCl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ та $\text{CaCl}_2 \cdot 0,5\text{C}_4\text{H}_8\text{O}(\text{OH})_2$ від компонентного складу розчинника

Склад розчинника, % по масі		Температурна тривкість кристалосольвата, °С
діетиленгліколь	вода	
90	10	85–90
80	20	65–70
70	30	55–60
60	40	45–50
50	50	35–40
40	60	28–33

Термічна тривкість таких змішаних кристалосольватів знижується. У залежності від співвідношення води і діетиленгліколю в складі розчинника температури їх затвердіння становлять від 30°C до 90°C.

При вмісті води 50 % і більше, кристалосольвати мають мінімальну термічну тривкість і руйнуються уже при температурі рівній 30°C, тобто це практично кристалогідрати.

Із таблиці видно, що в міру збільшення частки води в складі розчинника, температура затвердіння кристалосольватів (і навпаки, температура, при якій вони руйнуються) знижується.

У таблиці 2.15 показано залежність температури і часу затвердіння кристалосольватів із хлористого кальцію і діетиленгліколю від початкової температури компонентів (склад суміші: 50 г хлористого кальцію і 30 г діетиленгліколю).

Таблиця 2.15 – Результати дослідження залежності часу затвердіння кристалосольватів від температури

Початкова температура, °С	Максимальна температура, °С	Температура затвердіння, °С	Час затвердіння, хв.
20	90	80	15
40	105	90	14
60	110	105	12
80	125	110	11

Із цих даних видно, що кристалосольвати тривкі і тверднуть при температурі до 110°C. Причому, при підвищенні початкової температури компонентів максимальна температура суміші підвищується, а час затвердіння кристалосольватів зменшується.

Кристалогідрати утворюються в результаті сполучення безводного хлористого кальцію з водою, кристалосольвати – при сполученні безводного хлористого кальцію з етиленгліколем або діетиленгліколем.

Ґрунтуючись на температурних дослідженнях, можна зробити висновок про неприпустимість використання кристалогідратів для технологій проведення ізоляційних робіт у глибоких свердловинах, температура в яких може сягати 80°C і більше. Тому подальші дослідження проводились з кристалосольватами.

Дослідженнями препаратів на термотривкість виявлено, що кристалогідрат розкладається (переходить в рідкий стан) при температурі 40°C, а кристалосольват при температурі 50 – 100°C зберігає свої властивості.

2.3.2 Дослідження фізико-механічних і фільтраційних характеристик ізоляційних структур на основі кристалосольватів

Кристалосольвати із суміші хлористого кальцію і діетиленгліколю утворюють монолітні кристалічні непроникні структури. Нами проведено дослідження із вивчення проникності та механічної міцності кристалосольватів.

З метою вивчення гідравлічного опору і граничного градієнта тиску, який витримує кристалосольват у металевій колонці при протискуванні пластовою

водою, утворені кристалосольватні структури досліджувались на лабораторному устаткуванні, зібраному на основі УДПК (рис.2.14).

У двох однакових металевих колонках діаметром 26 мм і довжиною 150 мм були утворені дві кристалосольватні структури. Затвердіння кристалосольватів проходило при гідрообтисненні 20 МПа за різних температур.

У таблиці 2.16 приведено результати досліджень.

Взірці кристалосольватів за створених умов виявились непроникними для води.

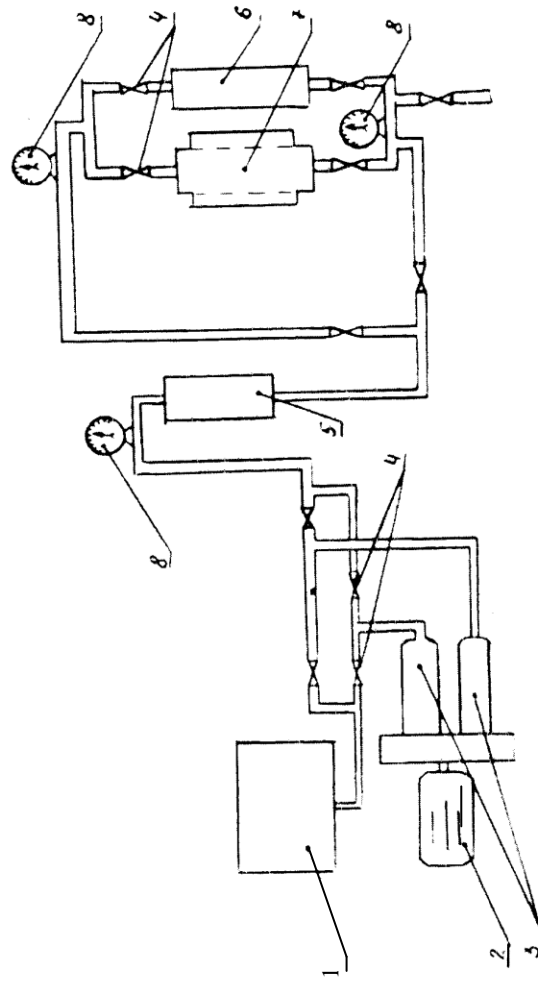
Таблиця 2.16 – Граничні тиски і градієнти тисків щодо руйнування кристалосольватів у залежності від початкової температури

№ п/п	Початкова температура, °С	Час з початку утворення, год	Гранично витримані тиски, МПа	Граничний градієнт тиску, МПа/м
1	20	7	2,0	13,0
2	60	7	3,6	24,0
3	70	8	4,2	28,0

Звідси також виснуємо, що границя міцності кристалосольватів з ростом початкової температури в умовах гідрообтиснення зростає з 2,0 до 4,2 МПа (за гідрообтиснення 10 МПа).

Для визначення залежності границі міцності від часу затвердіння, який пройшов з початку затвердіння, були створені кристалосольватні структури в металевих колонках довжиною 67 мм і діаметром 11 мм. Використовувався товарний лускоподібний хлористий кальцій з розміром лусочок до 5 мм. Для утворення кристалосольватної структури наважки в 5,6 г хлористого кальцію засипались в колонки, через які пропомпувалось біля 4 мл діетиленгліколю. Колонки з утвореними кристалосольватами термостатувались при температурах 40, 60 і 80 °С. Утворені кристалосольватні структури піддавалися протискуванню пластовою водою менілітового покладу Долинського родовища.

Усереднені результати досліджень приводяться в таблиці 2.17.



1 - ємність для газу, 2 - електродвигун, 3 - прес, 4 - засувки, 5 - ємність для пластової води, 6 - колонка, 7 - колонка із електрообігрівом, 8 - манометри.

Рисунок 2.14 — Схема установки для дослідження міцності кристалосольватів щодо створення напору пластовою водою

Таблиця 2.17 – Граничні тиски і градієнти тисків щодо руйнування кристалосольватів у залежності від тривалості часу затвердіння

№	Початкова температура, °С	Час з початку затвердіння, год	Гранично витримані тиски, МПа	Граничний градієнт тиску, МПа/м
1	40	1,17	0,50	7,50
2	40	2,83	0,60	9,00
3	40	4,00	0,43	6,40
4	40	5,00	0,40	6,00
5	60	0,50	1,50	22,0
6	60	1,50	0,40	6,00
7	60	1,83	0,60	9,00
8	60	2,50	0,30	4,50
9	80	0,62	0,30	4,50
10	80	1,50	0,40	6,00
11	80	3,00	0,25	3,70
12	80	4,50	0,50	7,50

Із отриманих результатів можна зробити висновок, що найбільший граничний градієнт тиску витримують кристалосольватні структури, які досліджувались після 0,5–1,5 годин з моменту початку затвердіння.

Графіки залежності гранично витриманого градієнта тиску від початкової температури за різних часів затвердіння подано на рис. 2.15. Звідси видно, що найменший граничний градієнт тиску мають кристалосольвати, які утворені при температурах нижче 40°C і вище 80°C в інтервалі температур 10–100°C. Залежність від часу затвердіння неоднозначна.

Дослідженнями виявлено відсутність проникності таких кристалогідратних або кристалосольватних корків і здатність витримати градієнт тиску до 6,0 МПа/м.

Вивчався також вплив розмірів лусочок хлористого кальцію на гранично витримуваний градієнт тиску. Лусочки хлористого кальцію шляхом просіювання через сита розділялись на фракції: лусочки розміром до 5 мм і розміром від 5 до 7 мм. Утворювались кристалосольватні структури, які потім аналогічно випробовувались.

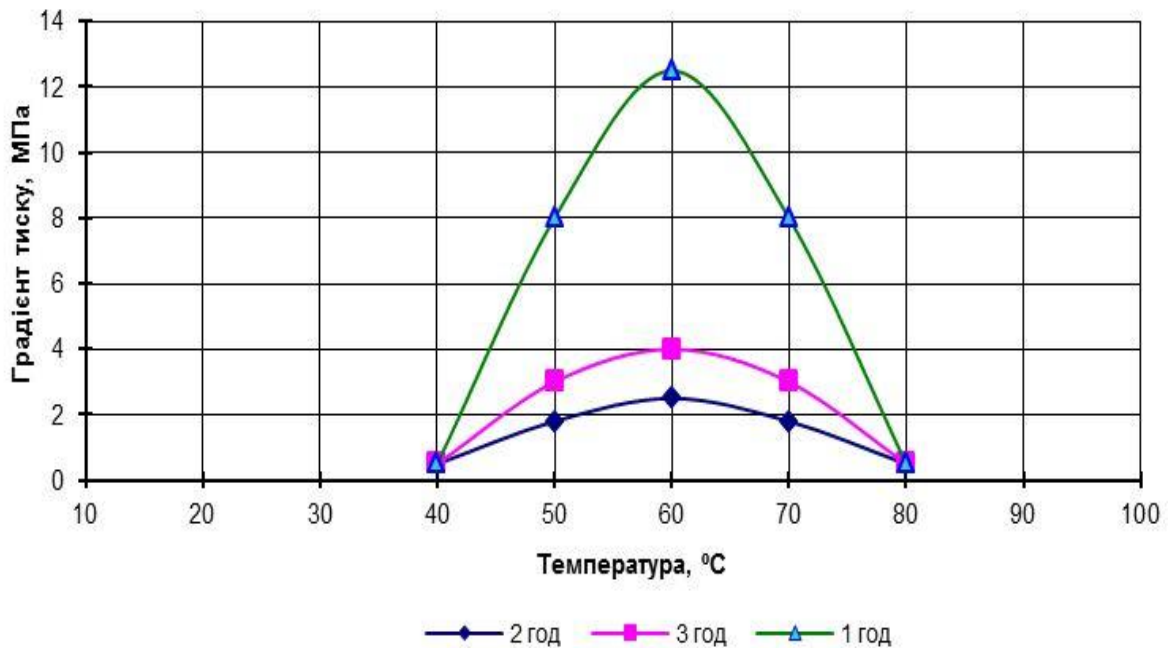


Рисунок 2.15 – Залежності гранично витриманого градієнта тиску кристалосольватів від початкової температури за різного часу з початку затвердіння

Результати досліджень приведено в таблиці 2.18

Таблиця 2.18 – Граничні значення перепадів і градієнтів тисків щодо руйнування кристалосольватів з різними розмірами частинок хлористого кальцію

Розміри лусочок CaCl ₂ , мм	Маса CaCl ₂ , гр.	Час з початку затвердіння, год	Перепад тиску, МПа	Граничний градієнт тиску, МПа/м
5	5,6	1,0	12,8	19,0
5	5,6	2,0	2,8	42,0
5	5,6	2,5	2,4	36,0
5	5,6	3,0	4,5	67,0
5	5,6	21,0	11,2	167,0
5-7	4,5	1,0	12,8	191,0
5-7	4,5	2,0	2,4	36,0
5-7	4,5	2,5	6,0	90,0
5-7	4,5	3,0	4,0	60,0
5-7	4,5	21,0	12,0	180,0

За результатами дослідів можна зробити висновок, що перепади і граничні градієнти тисків руйнування кристалосольватів практично не залежить від розмірів частинок хлористого кальцію.

Для прогнозування зміни форми і механічної міцності кристалосольватних структур у тріщинах пласта, коли під час нагнітання витіснювальних агентів змінюється напружений стан і деформуються тріщини, ми проводили також дослідження на згин і на стиск зразків із хімічно чистого хлористого кальцію в діетиленгліколі.

Зразки виготовляли згідно ДСТУ Б В.2.7–88–89 у стандартних формах 40x40x160 мм із товарного лускоподібного хлористого кальцію і 70–100 % розчинів діетиленгліколя (ДЕГ), як і зразки цементного каменю [157]. Зразки тверднули на відкритому повітрі протягом 24 годин. Для випробувань брали по чотири зразки структур одного складу.

Міцність на згин і стиск досліджувалась на приладі МП–100, за стандартною методикою стосовно цементного каменю . Отримані в результаті злomu половинки–балки зразу ж піддавались дослідженню на згин і стиск з допомогою ручного гідравлічного преса.

Усереднені результати досліджень на згин і стиск приведено в таблиці 2.19.

Таблиця 2.19 – Границі міцності на згин і на стиск кристалосольватів, утворених із товарного хлористого кальцію в розчині ДЕГ

№	Вміст ДЕГ у дистильованій воді, %	Границі міцності на згин, Н/см ²	Границі міцності на стиск, Н/см ²
1	100	120	298
2	90	150	267
3	80	90	330
4	70	400	628

Проведено також дослідження на згин і на стиск кристалосольватів, утворених із хімічно чистого хлористого кальцію

Результати досліджень приведено в таблиці 2.20.

Таблиця 2.20 – Границі міцності на згин і на стиск кристалосольватів, утворених із хімічно чистого хлористого кальцію в розчині ДЕГ

№	Вміст ДЕГ у дистильованій воді, %	Границя міцності на згин, Н/см ²	Границя міцності на стиск, Н/см ²
1	100	0	0
2	90	0	0
3	80	200	160
4	70	280	210
5	60	190	150
6	50	190	190

У результаті виконаних досліджень можна зробити висновок, що найбільшу міцність на згин і на стиск мають кристалосольвати, які виготовлені на 70 % розчині ДЕГ у дистильованій воді. Вибір дистильованої води зумовлений тим, що при її використанні отримуємо деякий «запас міцності» у висновках про стійкість гідратів до розмивання (розчинення), так як при застосуванні для утворення і розчинення гідратів пластових вод, які, як правило, містять NaCl і CaCl₂, ці процеси уповільнюються. Товарний хлористий кальцій виявився кращим.

Вимогами стандарту на міцність цементного каменю на згин прийнято 270 Н/см² для "холодних" і 620 для "гарячих" свердловин, тобто наш матеріал по міцності дещо уступає, хоч для гелцементів міцність каменю становить 184 Н/см² при 75°C, полегшених цементів 70 Н/см² і 150 Н/см² при 75°C і для полімерцементів 201 Н/см² при 40°C і 306 Н/см² при 80°C [158]. Значить, кристалосольват можна вважати придатним для тампонування тріщин та інших порожнин в умовах свердловин.

Лабораторними дослідженнями нами було встановлено, що при утворенні кристалогідратів і кристалосольватів, в міру вбирання безводним хлористим кальцієм води або діетиленгліколю, з утворенням твердого моноліту, відбувається розширення структури, тобто утворення і затвердіння кристалосольватів супроводжується збільшенням їх об'єму. При утворенні кристалосольватів із хлористого кальцію і чистого діетиленгліколю відносно

збільшення об'єму утвореного кристалосольвата становить 16–23 % від початкового об'єму суміші, а для кристалосольватів із хлористого кальцію і водно-гліколевих сумішей відносно збільшення об'єму сягає 18–25 %. Це забезпечує надійне зчеплення кристалосольватних структур із стінками свердловини (металевої труби) і тріщин пласта, в гірських породах, що узгоджується із дослідженнями на руйнування від перепаду тиску.

2.3.3 Дослідження руйнування тимчасових ізоляційних структур із кристалосольватів

Після виконання технологічних робіт у свердловинах (із вирівнювання профілю нагнітання чи припливу) тимчасові ізоляційні структури із кристалосольватів у разі необхідності можна зруйнувати. Це можна зробити шляхом розчинення їх водою.

Нами проведено порівняльні дослідження з визначення швидкості розчинення кристалосольватів пластовою водою Долинського родовища, менілітового покладу (пластова вода хлоркальцієвого типу, мінералізація 966 мг/дм³, густина 1035 кг/м³).

У скляних трубках утворювали непроникні кристалосольватні структури, а відтак швидкість розчинення утворених структур досліджували за двома схемами: з циркуляцією (рухом води у трубці) пластової води (зверху і знизу) і без циркуляції води. Для цього вимірювали довжину корка (пробки). Вода контактувала із торцем пробки.

В зв'язку з тим, що кристалосольвати розчиняються у воді, виконано дослідження по розчинності сольватної пробки в трубці з торця. Така постановка дослідження обумовлена тим, що в зв'язку з відсутністю у кристалосольватної пробки проникності, розчинення проходить не по всьому об'єму, а тільки по поверхні дотику матеріалу з водою.

У таблиці 2.21 приводяться швидкості розчинення кристалосольватів, які утворені із товарного хлористого кальцію і 70% розчину ДЕГ, шляхом

циркуляції пластової води зверху при різних початкових температурах води, а в таблиці 2.22 – динаміка розчинення кристалосольватної структури при температурі води 60 °С.

Таблиця 2.21 – Результати дослідження швидкості розчинення кристалосольватів при циркуляції води зверху

№	Температура води, °С	Довжина розчиненої кристалосольватної пробки, мм	Час розчинення, год	Швидкість розчинення, мм/год
1	20	12,5	6,0	2,1
2	40	15,8	4,0	4,0
3	60	36,5	4,3	8,5

Таблиця 2.22 – Результати дослідження динаміки розчинення кристалосольватів при температурі води 60 °С і циркуляції води зверху

№	Час розчинення, год	Довжина розчиненої кристалосольватної пробки, мм
1	0,35	3,30
2	1,35	8,70
3	1,90	13,3
4	2,40	18,3
5	2,80	21,6
6	3,35	26,6
7	3,80	31,5
8	4,30	36,5

Результати дослідження розчинення таких же кристалосольватних структур знизу без циркуляції і з циркуляцією, показано в табл. 2.23 і 2.24.

Таблиця 2.23 – Результати розчинення кристалосольватів знизу без циркуляції води за різних температур

№	Температура води, °С	Довжина розчиненої кристалосольватної пробки, мм	Час розчинення, год	Швидкість розчинення, мм/год
1	20	39	6,75	5,8
2	50	20	1,33	15
3	70	31	0,82	38

Таблиця 2.24 – Результати розчинення кристалосольватів знизу з циркуляцією води за різних температур

№	Температура води, °С	Довжина розчи- неної кристало- сольватної пробки, мм	Час розчинен- ня, год	Швидкість розчинення, мм/год
1	20	190	0,49	380
2	35	120	0,27	450
3	60	240	0,20	1200

Проведені порівняльні дослідження розчинення кристалосольватних структур пластовою водою показали, що середня швидкість розчинення при циркуляції води знизу, з початковою температурою 20 °С становить 380 мм/год і є значно більшою, ніж при циркуляції зверху.

Швидкість розчинення (руйнування) структур зростає з ростом температури.

Значна швидкість розчинення досягається при циркуляції води знизу при температурі 60 °С і становить 1200 мм/год.

Дослідження показали, що при взаємодії з прісною водою при температурі 60°С в статичних умовах швидкість розчинення складає 6,0–80 мм/год. При розчиненні в динамічних умовах, коли до поверхні розділу рідин і твердого тіла подається безперервно прісна вода, швидкість розчинення складає 80–1200 мм/год. Мінералізація води до 100 г/л не чинить значного впливу на швидкість розчинення кристалосольвата.

Таким чином, кристалосольватні структури на основі хлористого кальцію і діетиленгліколю, є термотривкими в прийнятному інтервалі температур і мають достатню механічну і гідромеханічну міцність, що визначає їх застосовність у процесах видобування нафти. Уразі потреби руйнування таких структур у свердловині доцільніше створити циркуляцію пластової води знизу вгору, хоч структури можуть руйнуватися у свердловинах як при циркуляції, так і без циркуляції за умови контактування води із сформованою структурою кристалосольватів.

Висновки до другого розділу

1. Для підвищення нафтовилучення із заводненої зони покладу вперше запропоновано використовувати нафторозчинний реагент флотаксид під умовною назвою ВПП (важкий побічний продукт), як відходи виробництва технічного оцтового ангідриду (ацетангідриду), котрий здатний вступати в екзотермічну реакцію із лугами (гідроксидами натрію, калію, амонію), чим досягається комплексне поєднання ефектів теплового діяння і змішаного витіснення нафти.

ВПП є великотонажним відходом хімічної промисловості, відносно не дорогим продуктом, а його використання додатково уможливорює запобігти забрудненню довкілля (головним чином він підлягає спалюванню).

2. Основними складниками високов'язкого ВПП є складний ефір етилендіацетат (30–50%), який добре розчиняє вуглеводні і забезпечує гідромеханічний ефект змішаного витіснення нафти, і оцтовий ангідрид, екзотермічна реакція якого із послідовно запомпованим лугом дає значний внутрішньопластовий тепловий ефект (із створення теплової облямівки).

3. Виконано фізичне моделювання процесів витіснення нафти як агентом ВПП, так і його основним реакційно здатним складником – оцтовим ангідридом на створеній нами фільтраційній установці із штучно сцементованим насипним пористим середовищем, із зв'язаною водою та без неї, із дотриманням подібності за критеріями π_1 і π_2 (за Д.А.Ефросом) та із порційним запомповуванням водного розчину аміаку.

4. При експериментальному дослідженні процесів витіснення нафти оцтовим ангідридом та важким побічним продуктом (ВПП) встановлено наступне:

- оцтовий ангідрид та відходи його виробництва здатні вступати в екзотермічну реакцію з лугами при їх послідовному нагнітанні у поровий колектор пласта, що пояснюється утримуючою здатністю (або адсорбцією пористого середовища) залишкової нафти і зв'язаної води щодо реагентів;

- коефіцієнт витіснення залишкової нафти при використанні оцтового ангідриду і ВПП становить 7–29 %, що досягається в результаті як теплового діяння на пласт, так і змішаного витіснення нафти;

- при застосуванні ВПП також забезпечується зростання коефіцієнта охоплення пластів витісненням за рахунок тимчасового підвищення в'язкості суміші ВПП з нафтою (особливо при їх співвідношенні 1:1).

5. На основі методу балансових співвідношень обґрунтовано приріст температури і розмір теплової об'ємівки та встановлено, що розрахунковий приріст температури в тепловій об'ємівці при взаємодії оцтового ангідриду з аміачною водою становить від 80 до 168 °С, а фактичний приріст температури на моделі пласта при послідовному нагнітанні оцтового ангідриду та аміачної води є меншим (від 32 до 46 °С), внаслідок тепловтрат у лабораторних умовах.

6. На основі раціонального планування повного чинникового експерименту другого порядку проведено фізичне дослідження і підібрано рівняння регресії коефіцієнта нафтовилучення від об'ємів ацетангідриду та аміаку. Виконано статистичний аналіз регресійного рівняння за оцінками дисперсії відтворення; значимості коефіцієнтів рівняння та адекватності моделі з використанням критеріїв Стюдента, Кохрена і Фішера. Показано, що нафторозчинний ацетангідрид, як основний компонент важких побічних продуктів, разом із водним розчином аміаку призводять до підвищення коефіцієнта нафтовилучення.

7. При дослідженні використання рідинних розчинів, придатних для термохімічного діяння на поклад або на привибійну зону пласта, встановлено:

- розрахунковий приріст температури в тепловій об'ємівці при взаємодії лужного (гідроксид натрію, аміачна вода) та кислотного (соляна кислота), альдегідного розчинів (формалін), оцтового ангідриду становить 98 – 225 °С, фактичний приріст температури на моделі пласта при послідовному нагнітанні соляної кислоти та гідроксиду натрію або амонію становить від 12 до 23 °С, внаслідок тепловтрат в лабораторних умовах;

- при застосуванні лужно–кислотних розчинів окрім термохімічного діяння також забезпечується збільшення проникності порового колектора як соляно-кислотним, так і лужним розчинами;

- для термохімічного діяння на поклад рідинні лужні та солянокислотні розчини необхідно нагнітати в пласт послідовно порційно для пришвидшення дифузії одного розчину в інший;

- кількість сумарної теплоти та ступінь прогрівання пласта при використанні лужних та солянокислотних розчинів може регулюватись концентрацією реагентів.

8. При дослідженні можливості використання кристалогідратів та кристалосольватів для оброблень свердловин встановлено наступне:

- для створення тимчасових ізоляційних бар'єрів (корків) використовуватись можуть виключно кристалосольвати на основі кристалічного хлориду кальцію і діетиленгліколю внаслідок їх високої термостійкості (до 110 °С);

- із збільшенням вмісту води у водно–гліколевій суміші температурна стійкість кристалосольвата зменшується з 110 до 30 °С;

- при взаємодії хлориду кальцію з діетиленгліколем час затвердіння системи становить 11–15 хвилин за температури 80–110 °С;

- утворення і затвердіння кристалосольватів супроводжується збільшенням їх об'єму на 16 – 25 %;

- найбільш міцні на згин кристалосольвати стосовно деформації тріщин пласта утворюються при використанні 70% розчину діетиленгліколю на дистильованій воді;

- найбільший граничний градієнт тиску щодо руйнування витримують кристалосольвати, що отримані при вищій початковій температурі через 0,5–1,5 години після утворення;

- швидкість руйнування кристалосольватів пластовою водою зростає із збільшенням температури та при циркуляції води знизу непроникного корка.

РОЗДІЛ 3

РОЗРОБЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЙ ПІДВИЩЕННЯ НАФТОВИЛУЧЕННЯ ДІЯННЯМ НА ПОКЛАД І ПРИВИБІЙНУ ЗОНУ

На основі проведених у розділі 2 експериментальних досліджень і теоретичних обґрунтувань, запропонованих нами хімічних реагентів, розроблено нові технології із поєднанням екзотермічних, фізико-хімічних і гідродинамічних ефектів, що призначені для підвищення коефіцієнта нафтовилучення із покладів, а також для інтенсифікації припливу із низькопроникних пропластків, з тимчасовою ізоляцією високопроникних інтервалів продуктивного пласта.

Технології основані на використанні важких побічних продуктів (відходів) виробництва оцтового ангідриду (ВПП), луґу (NaOH), хлористого кальцію (CaCl_2), гліколів (діетиленгліколь), безводної нафти, водного розчину аміаку (NH_4OH), соляної кислоти (HCl), водного розчину формальдегіду $\text{CH}_2=\text{O}$ (формаліну), водорозчинних солей амонію (хлориду NH_4Cl , нітрату NH_4NO_3 , фториду NH_4F).

3.1 Технологія підвищення нафтовилучення з використанням важких побічних продуктів виробництва оцтового ангідриду

Проведеними вище лабораторними дослідженнями і теоретичними обґрунтуваннями встановлено принципову можливість використання важкого побічного продукту (ВПП) для підвищення нафтовилучення із покладів.

Принциповою відмінністю даної технології від відомих технологій підвищення нафтовилучення із пластів, висвітлених, наприклад, у роботі [6] полягає в поєднанні (в комплексному діянні) змішаного витіснення нафти, збільшення динамічного коефіцієнта витіснювальної фази (ВПП) і теплового діяння на поклад у зоні витіснення.

Технологія основана на використанні флотаксиду – важкого побічного продукту (ВПП) як відходу виробництва оцтового ангідриду (ацетангідриду), що комплаксно поєднує в собі ефект термохімічного діяння на поклад із внутрішньопластовим отриманням теплоти і гідродинамічний ефект змішаного витіснення залишкової нафти в зоні заводненого об'єму.

Тобто технологія базується на властивостях двох основних компонентів ВПП: 1 – оцтового ангідриду, який здатний екзотермічно взаємодіяти із послідовно запомповуваним за ВПП лугом (водним розчином аміаку); 2 – етилендіацетатом, котрий добре розчиняє вуглеводні, створюючи ефект змішаного витіснення, і володіє високою в'язкістю (порівняно із в'язкістю пластової нафти, коли прийнятним є заводнення покладу), чим додатково усувається нестійкість руху межі поділу фаз і підвищується коефіцієнт охоплення пласта витісненням.

ВПП у своєму складі містить оцтовий ангідрид (20–40%), етилендіацетат (30–50%), оцтову кислоту (2–10%), добре змішується з нафтою і не розчиняється у воді, а етилендіацетат добре розчиняє вуглеводні (див.вище). Наступне послідовне після ВПП нагнітання водного розчину аміаку внаслідок екзотермічної реакції з оцтовим ангідридом (тепловий ефект 1390 кДж/моль) уможливорює створення теплової облямівки, причому з виділенням теплоти безпосередньо в зоні витіснення. Таке поєднання властивостей витіснювальних агентів та внутрішньопластового теплового ефекту зумовило ефективне змішане витіснення нафти з тепловою облямівкою, що підтверджено лабораторними експериментами (див. розділ 2).

Окрім того, ВПП характеризується високою в'язкістю (4–265 мПа·с), що в більшості випадків істотно перевищує в'язкості пластових нафт. Тут відмітимо, що при динамічному коефіцієнті пластової нафти понад 25–30 мПа·с заводнення стає малоефективним внаслідок нестійкості процесу витіснення [90]. При змішуванні ВПП із нафтою відбувається зростання в'язкості суміші в 1,7–1,8 раз (найбільше зростання спостерігається при 50%-ному співвідношенні

компонентів). Зростання в'язкості має тимчасовий характер (через 48–60 год. ефект зростання в'язкості зникає), але ефект зростання в'язкості отримуємо в зоні витіснення, в зоні безпосереднього контакту нафти і ВПП. Відомо, на основі гідродинамічної моделі Баклея-Леверетта, що коефіцієнт безводного нафтовилучення збільшується із зростанням співвідношення динамічних коефіцієнтів в'язкостей $\mu_0 = \mu_v / \mu_n$, тобто зі збільшенням динамічного коефіцієнта μ_v витіснювальної фази (ВПП) і (або) зі зменшенням динамічного коефіцієнта в'язкості μ_n витіснюваної фази (нафти) [159]. За таких умов усувається гідродинамічний ефект нестійкості руху межі поділу фаз [159] і підвищується коефіцієнт охоплення пласта витісненням, котрий в добутку із коефіцієнтом витіснення визначає коефіцієнт нафтовилучення із покладу [6].

На таких засадах нами створено нову технологію підвищення нафтовилучення із покладів, що розробляються за методом заводнення, суть якої полягає в наступному.

Реалізація технології в промислових умовах виконується в три стадії: підготовчі роботи; проведення процесу запомповування робочих рідин і завершальні роботи. Технологічна схема проведення процесу показана на рис.3.1.

Підготовчі роботи охоплюють вимірювання дебітів нафти і води та проведення гідродинамічного дослідження свердловини і виявлення можливої піщаної пробки (корка). По водонагнітальній свердловині додатково знімається індикаторна діаграма, за якою можна було б встановити зв'язок між тиском запомповування робочих рідин і тиском нагнітання води.

Після цього встановлюється на гирлі свердловини арматура високого тиску, проводиться обв'язка насосних агрегатів із гирлом свердловини та ємностями для робочих рідин.

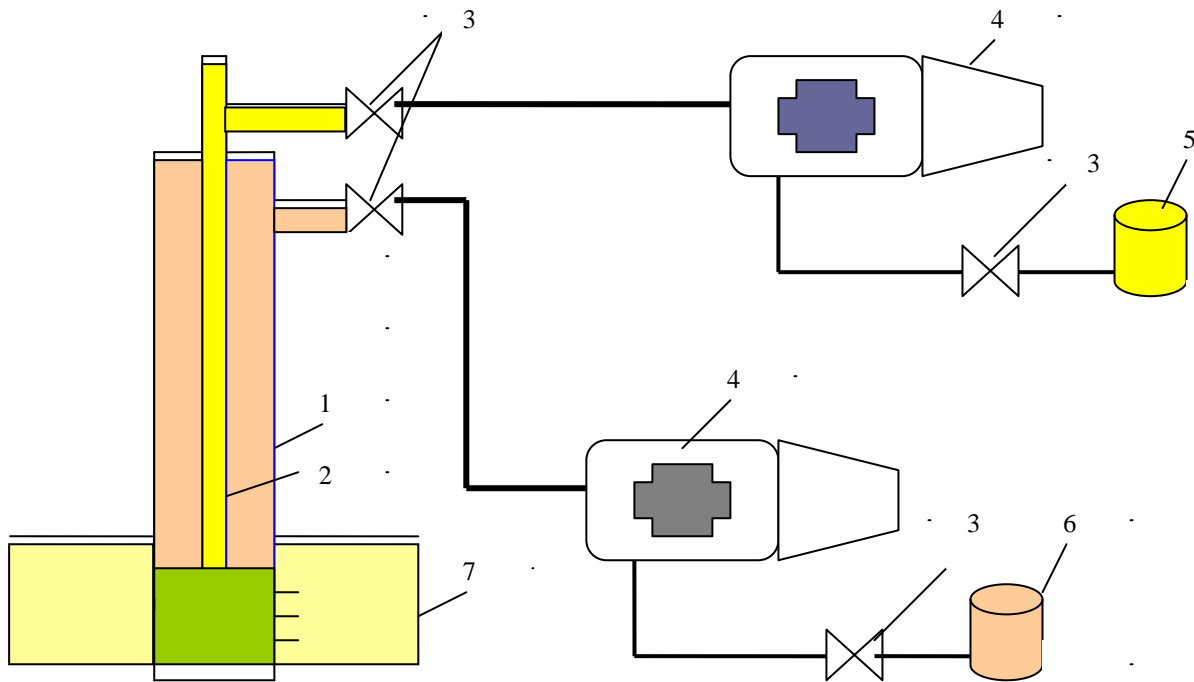


Рисунок 3.1 – Технологічна схема об'язки гирла свердловини для технології підвищення нафтовилучення з використанням важких побічних продуктів (відходів виробництва оцтового ангідриду)

1 – обсадна колона;

2 – насосно-компресорні труби;

3 – засувки;

4 – насосні агрегати;

5 – ємність для важких побічних продуктів;

6 – ємність для протискувальної рідини;

7 – продуктивний пласт;

Одночасно забезпечується постачання на свердловину спецтехніки та необхідних об'ємів робочих рідин.

Процес нагнітання ВПП розпочинають із опресування наземного і підземного обладнання півторакратним тиском від очікуваного робочого тиску.

Відтак проводиться нагнітання рідини ВПП в насосно–компресорні труби (НКТ) об'ємом, рівним об'єму труб, при відкритому затрубному просторі. Рідину із затрубного простору витісняють у викидну лінію видобувної свердловини або у водовід нагнітальної свердловини.

Подальше нагнітання ВПП у свердловину проводять при закритій засувці на затрубному просторі, а за ним нагнітають водний розчин аміаку після розділювального водного буфера (0,5–1,0 м³).

Протискування розчину в пласт проводять при тиску, нижчому тиску гідравлічного розриву пласта (ГРП).

Після нагнітання розрахункових об'ємів ВПП, водного розчину аміаку, буферної і протискувальної рідин, свердловину закривають на 24–36 годин, для протікання процесу розчинення асфальтено–смолистих і парафінових відкладів.

При проведенні оброблення водонагнітальної свердловини зразу ж після завершення запомповування розрахункових об'ємів ВПП, водного розчину аміаку, буферної і протискувальної рідин, перекивають засувку на гирлі свердловини, від'єднують насосні агрегати, під'єднують водовід і продовжують нагнітання води в пласт.

Завершальні роботи розпочинають із демонтажу наземного обладнання і агрегатів.

Проводять освоєння свердловини і встановлюють поточний режим експлуатації.

Після цього досліджують свердловину витратомірами–дебітомірами, виміряють дебїти рідини, знімають індикаторну діаграму.

Результати впровадження в промислових умовах та ефективність цієї технології, як і наступних технологій, описано в розділі 4.

3.2 Технології підвищення продуктивності видобувних і приймальності нагнітальних свердловин та повноти витіснення нафти на основі термокислотолужних реакцій

Розроблені технології оброблення привибійної зони пласта призначені для підвищення продуктивності видобувних і приймальності водонагнітальних свердловин за рахунок одночасного кислотолужного і теплового діяння на привибійну зону пласта, а також при переведенні свердловини з видобувного фонду в водонагнітальний для очищення привибійної зони від парафіністих і асфальтено–смолистих відкладів.

У разі великооб'ємних нагнітань реагентів, наприклад, із використанням ВПП, здійснюється теплове діяння на поклад. Технології основані на використанні теплоти, яка виділяється при екзотермічній взаємодії двох реагентів, змішування яких відбувається безпосередньо на вибої свердловини або в пласті [131, 160, 161, 96, 97, 162, 163], тобто проводяться за різними технологічними схемами.

Вибір тієї чи іншої схеми залежить від мети теплового діяння [92].

Технологічна схема проведення процесу показана на рис.3.2.

Термокислотолужне діяння на привибійну зону і на поклад основане на здатності соляної кислоти взаємодіяти із лугом (гідроксидом натрію, гідроксидом амонію) із виділенням великої кількості теплоти.

Гідроксид натрію (каустична сода) за ГОСТ 4226–77 випускається у кристалічному вигляді (густина 2130 кг/м^3 , температура плавлення 320°C). Розчинність C у воді (г/100 г) залежить від температури t (табл. 3.1).

Таблиця 3.1 – Розчинність NaOH у воді за різних температур t

$t, ^\circ\text{C}$	0	20	25	30	40	50
$C, \text{г/100 г}$	41,8	108,7	113	118	129	146

Гідроксид натрію можна використовувати безпосередньо у сухому кристалічному вигляді або у вигляді насиченого розчину (50% концентрації).

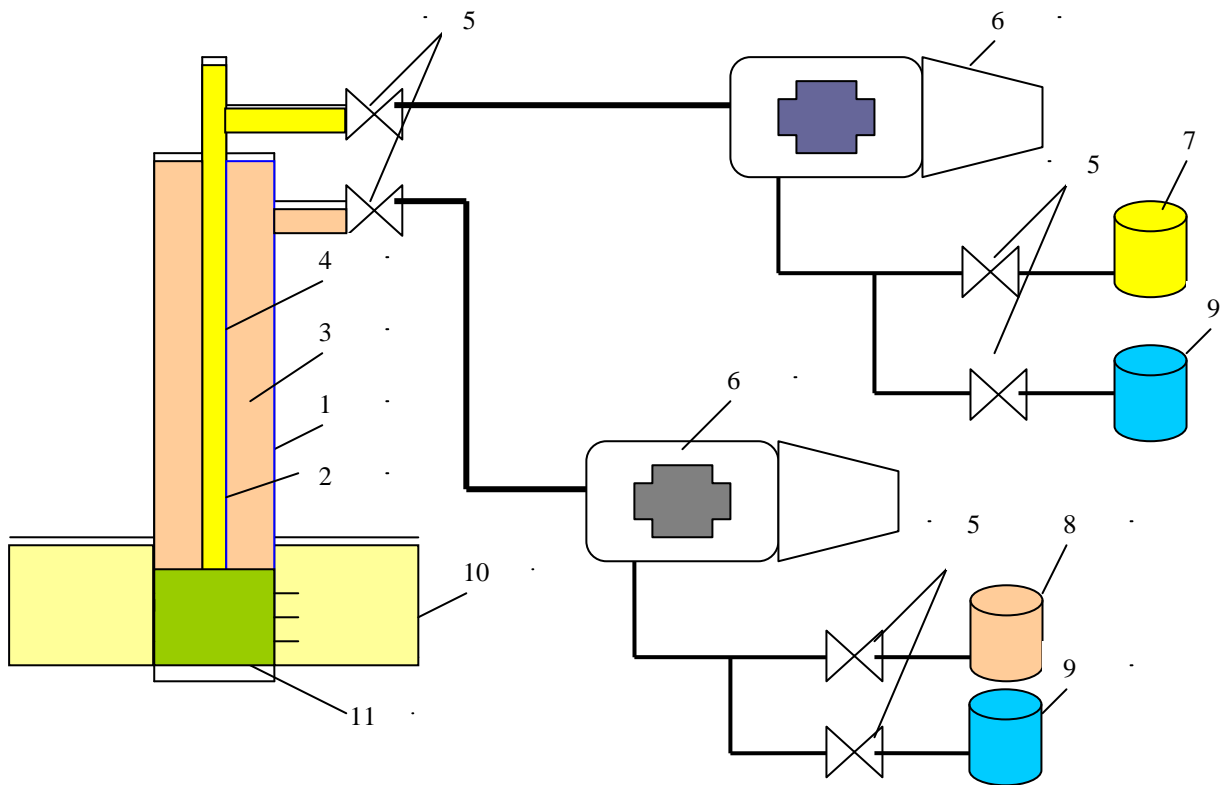


Рисунок 3.2 – Технологічна схема обв'язки гирла свердловини для термокислотолужного оброблення (за схемою А одночасно–роздільного нагнітання)

- | | |
|--------------------------------|----------------------------------------------|
| 1 – обсадна колона; | 7 – ємність для кислотного розчину; |
| 2 – насосно-компресорні труби; | 8 – ємність для лугу; |
| 3 – водний розчин лугу; | 9 – ємність для протискувальної рідини; |
| 4 – розчин соляної кислоти; | 10 – продуктивний пласт; |
| 5 – засувки; | 11 – рідина продуктів реакції двох реагентів |
| 6 – насосні агрегати; | |

Соляну кислоту за ГОСТ 3118–77 використовуємо 31% або 27,5% концентрації.

При використанні синтетичної технічної соляної кислоти 31% концентрації на 1 м³ її необхідно для взаємодії 392,1 кг сухого гідроксиду натрію або 0,514 м³ насиченого розчину.

При використанні технічної соляної кислоти 27,5% концентрації на 1 м³ її необхідно 335,6 кг сухого гідроксиду натрію або 0,44 м³ насиченого розчину.

Об'ємні співвідношення цих розчинів і теплові ефекти та розрахункові прирости температур подано вище в таблиці 2.12.

Об'ємні співвідношення водних розчинів соляної кислоти й аміаку і теплові ефекти та розрахункові прирости температур при повному і частковому реагуванні подано вище в таблиці 2.11.

Областю застосування технологій є нафтовидобувні і водонагнітальні свердловини, критерієм вибору яких для термокислотолужного оброблення приймаємо зниження коефіцієнта продуктивності (приймальності) на родовищах з низькими пластовими температурами і високим вмістом парафінів та асфальтено-смола, а також свердловини, в яких виникає потреба в підвищенні продуктивності (приймальності) окремих пластів багатопластового об'єкта розробки.

Суть технології полягає в наступному.

Свердловини повинні відповідати відомим вимогам, сформульованим щодо подібних робіт з інтенсифікації [88]. У свердловині повинні бути відсутні сторонні предмети, шлам.

Технологічний процес термохімічного діяння на пласт у фонтанних, газліфтних і нагнітальних свердловинах здійснюється без спеціальної підготовки свердловини, а в насосних свердловинах попередньо піднімають свердловинне обладнання, використовують стандартну техніку і обладнання, при нагнітанні рідинних реагентів. Треба відмітити, що використання рідинних

хімічних реагентів вимагає відпрацювання спеціальних заходів безпеки персоналу.

Виконують розрахунки кількості реагентів, складають і узгоджують план проведення робіт, готують присвердловинний майданчик і під'їзні шляхи, знімають профіль припливу (приймальності) і перевіряють нагнітальну свердловину на приймальність (при трьох–чотирьох режимах).

Відтак у разі потреби опускають НКТ до необхідного інтервалу, заглушивши свердловину і піднявши свердловинне обладнання.

Для генерування теплоти у стовбурі свердловини, розроблено декілька технологічних схем, які залежать від фізичного стану реагентів.

Якщо обидва реагенти знаходяться у вигляді розчинів, то найбільш раціональною є схема змішування їх нижче башмака ліфтових труб при паралельному подаванні по затрубному простору і ліфтових трубах. Швидкість подавання реагентів повинна забезпечити умову стехіометричного змішування їх в зоні реакції.

Технології, при яких генерація теплоти проходить за рахунок термохімічних реакцій безпосередньо в пласті, передбачають послідовне запомповування рідинних хімічних реагентів у пласт або одного із них у твердому стані навивають на вибій чи вводять у тріщини пласта.

Для проведення разом із тепловим діянням одночасно і соляно-кислотного оброблення, з метою забезпечення екзотермічної реакції соляної кислоти і водного розчину лугу, соляно-кислотний розчин на завершальній стадії процесу нагнітають з надлишком. Таке комплексне діяння уможливорює провести нагрівання привибійної зони пласта і розчинення парафіністих і асфальтено–смолистих відкладів або і нафтопродуктів, які потрапили у водонагнітальну свердловину з підтоварною водою, а відтак протиснути їх вглиб пласта, за рахунок чого збільшується охоплення пласта солянокислотним діянням.

Для проведення термокислотолужного діяння на привибійну зону пласта з використанням гідроксиду натрію розроблено п'ять технологічних схем.

А. Технологічна схема одночасно-роздільного нагнітання рідинних реагентів у свердловину

Обв'язку гирла свердловини з насосними агрегатами проводять за наступною схемою: перший насосний агрегат із затрубним простором, другий – з ліфтовими трубами.

При відкритому затрубному просторі через ліфтові труби заповнюють міжтрубний простір водним розчином луку, а відтак ліфтові труби – розчином соляної кислоти (рис. 3.3).

Потім з відкритого затрубного і ліфтового просторів одночасною роботою двох насосних агрегатів проводять протискування реагентів у пласт, при чому так, щоб забезпечити одночасне надходження цих рідин до башмака ліфтових труб. Тривалості запомповування реагентів у затрубний і ліфтовий простори повинні бути однаковими. Тиск протискування не повинен перевищувати тиск опресування експлуатаційної колони.

Через 2–3 години (тривалість часу, протягом якого відбудеться реакція двох реагентів) проводять освоєння свердловини.

Б. Технологічна схема одночасно-роздільного нагнітання реагентів з попередньою тимчасовою ізоляцією високопроникних інтервалів пласта кристалосольватом

У разі наявності у свердловині високопроникних або обводнених підшовною водою пропластків (рис. 3.4), проводять тимчасову ізоляцію цих інтервалів. Ізоляційну структуру у стовбурі свердловини утворюють кристалосольватами за схемою описаною в наступному підрозділі. З метою видалення води запомповують в НКТ буферну рідину (безводна нафта) при відкритому затрубному просторі, а відтак при закритому затрубному просторі послідовно запомповують і протискують до необхідного інтервалу ізоляції нафтову суспензію безводного хлористого кальцію та діетиленгліколю (ДЕГ).

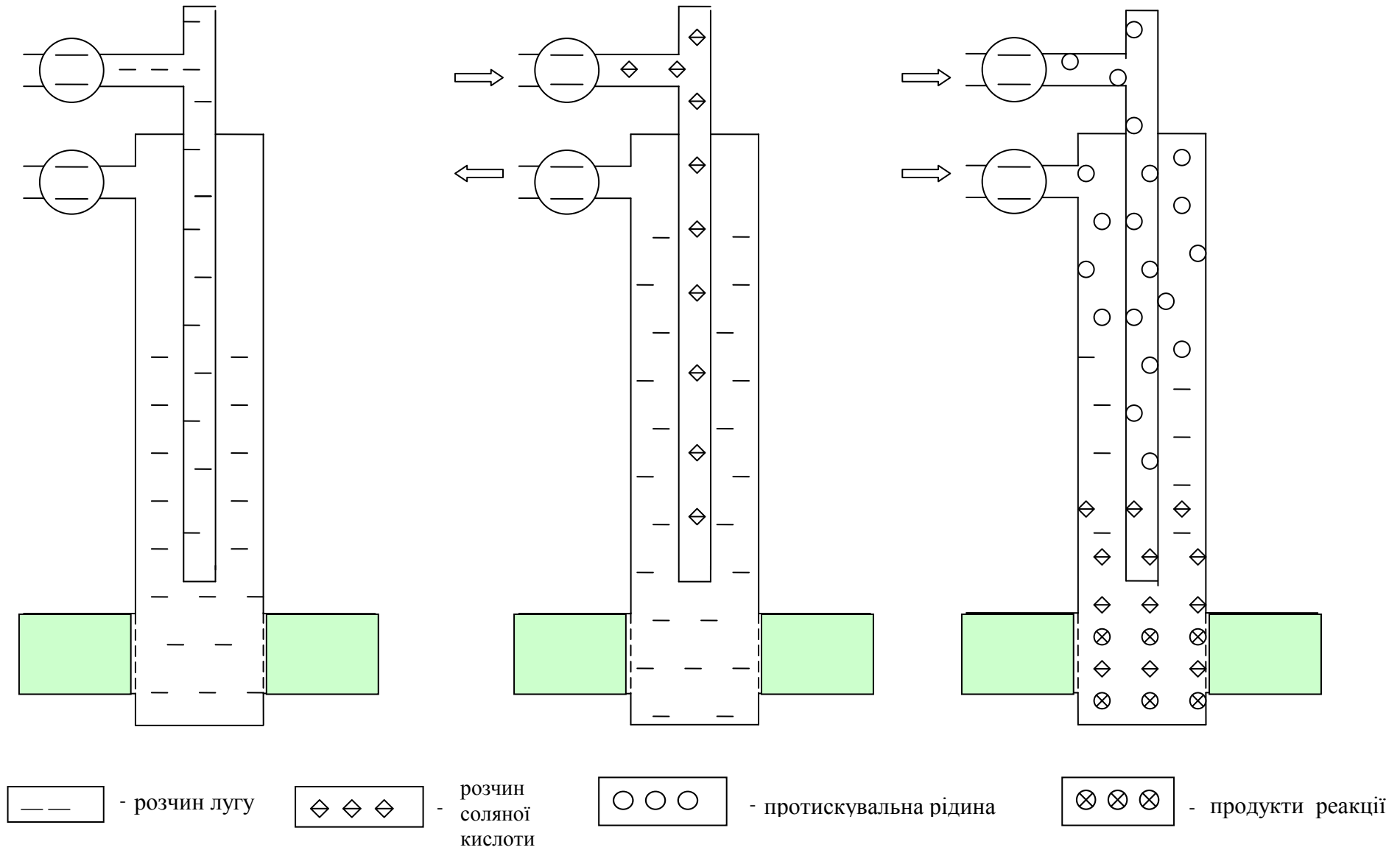


Рисунок 3.3 – Технологічна схема одночасно-роздільного нагнітання розчинів для термокислотолужного оброблення привибійної зони пласта (схема А)

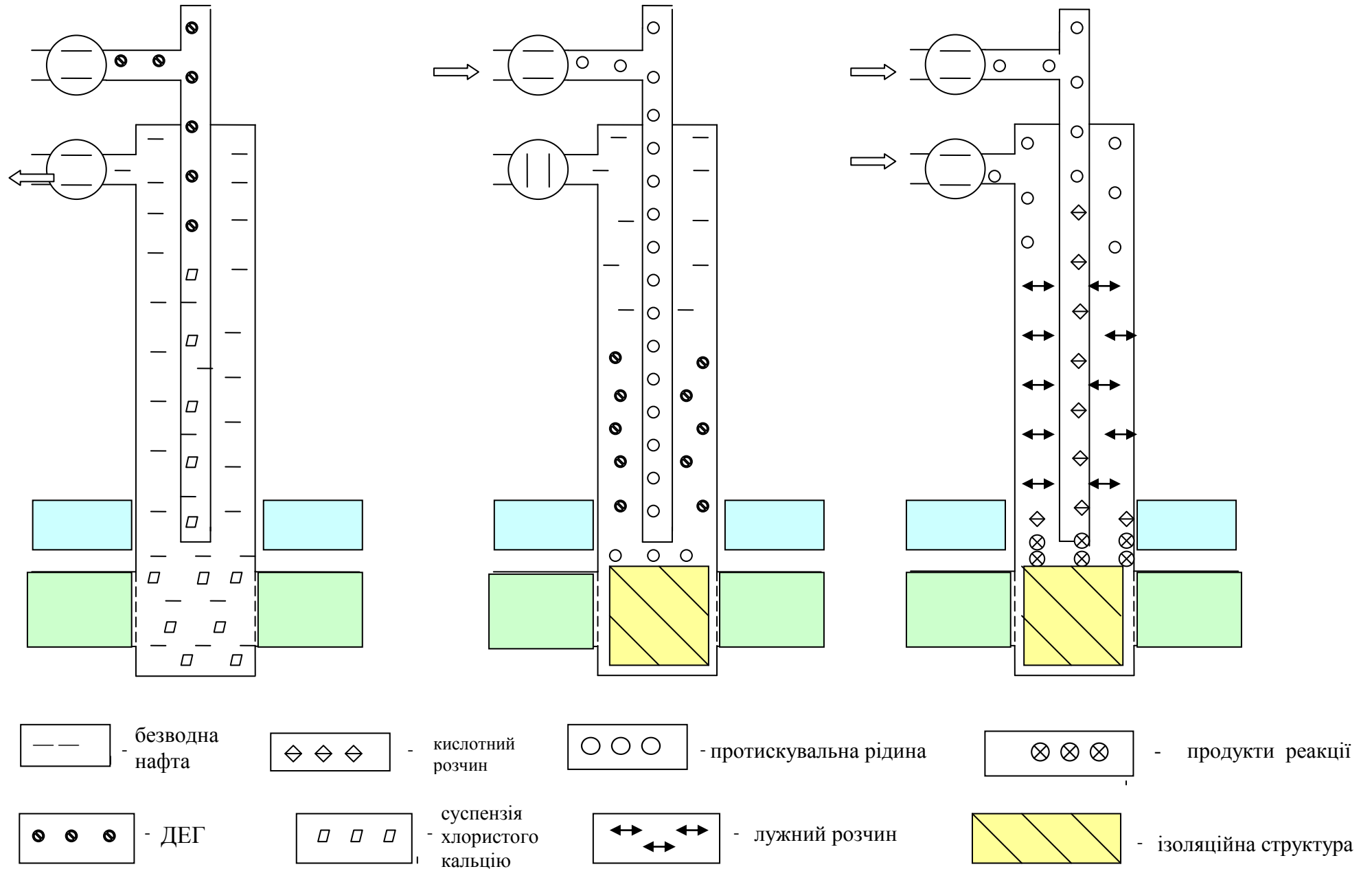


Рисунок 3.4 – Технологічна схема запомпування робочих агентів для термокислотолужного оброблення привибійної зони пласта (схема Б одночасно-роздільного нагнітання з тимчасовою ізоляцією нижнього інтервалу кристалосольватом)

Утворення ізоляційної структури очікують протягом 1–2 годин, у залежності від температури і тиску в цьому інтервалі.

У подальшому проводять описані вище роботи з термохімічного діяння на низькопроникні пропластки.

В. Технологічна схема термохімічного оброблення з використанням кристалічного гідроксиду натрію і проведенням реакції на вибої

У свердловину при відкритому затрубному просторі запомповують суспензію гідроксиду натрію на вуглеводневій рідині із швидкістю, за якої забезпечиться випадання кристалів на вибій свердловини (рис. 3.5).

При закритому затрубному просторі пропомповують через наміту пробку розчин соляної кислоти і протискують його в пласт технічною водою. Об'єм солянокислотного розчину береться з розрахунку повного реагування з кристалічним гідроксидом натрію.

Свердловину закривають для реагування на 2–3 години.

Г. Технологічна схема термокислотолужного оброблення із запомповуванням кристалічного гідроксиду натрію в тріщини пласта за схемою гідравлічного розриву

Технологія оброблення за цією схемою забезпечує комплексне поєднання у собі елементів гідророзриву пласта (ГРП), кислото–лужного (КЛО) і теплового (ТО) оброблень.

Суть технології полягає в закріпленні тріщин гідророзриву пласта сумішшю піску (або без нього) і кристалічного гідроксиду натрію з наступним розчиненням гідроксиду натрію солянокислотним розчином.

Процес комплексно включає в себе елементи ГРП, КЛО і ТО, тому об'єкти повинні відповідати всім умовам для застосування цих технологій.

Технологічна схема подібна до технологічної схеми внутрішньопластового термохімічного оброблення (ВПТХО) [164] і подана на рис. 3.6.

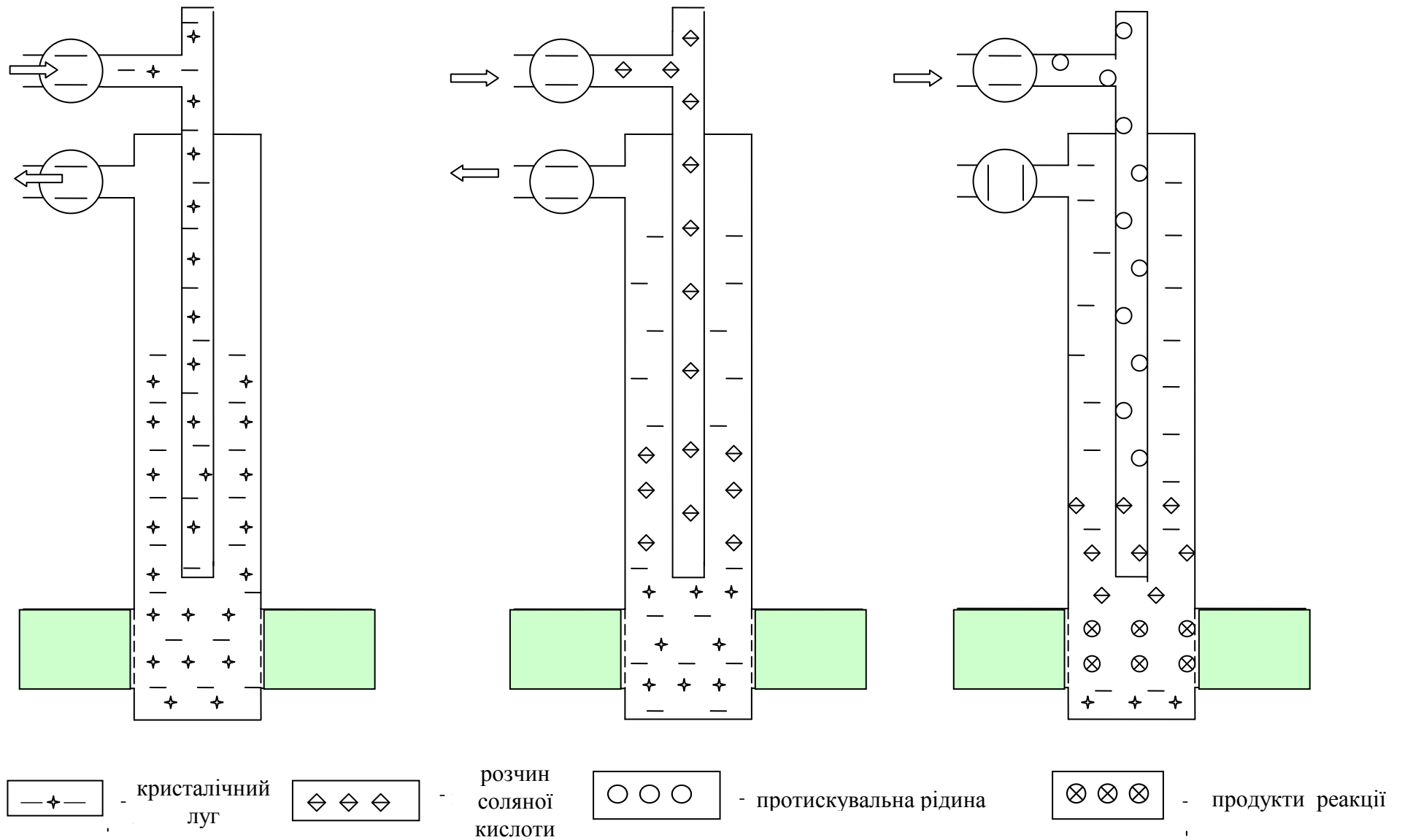


Рисунок 3.5 – Технологічна схема запомповування робочих агентів для термокислотолужного оброблення привибійної зони пласта (схема В з використання кристалічного гідроксиду натрію)

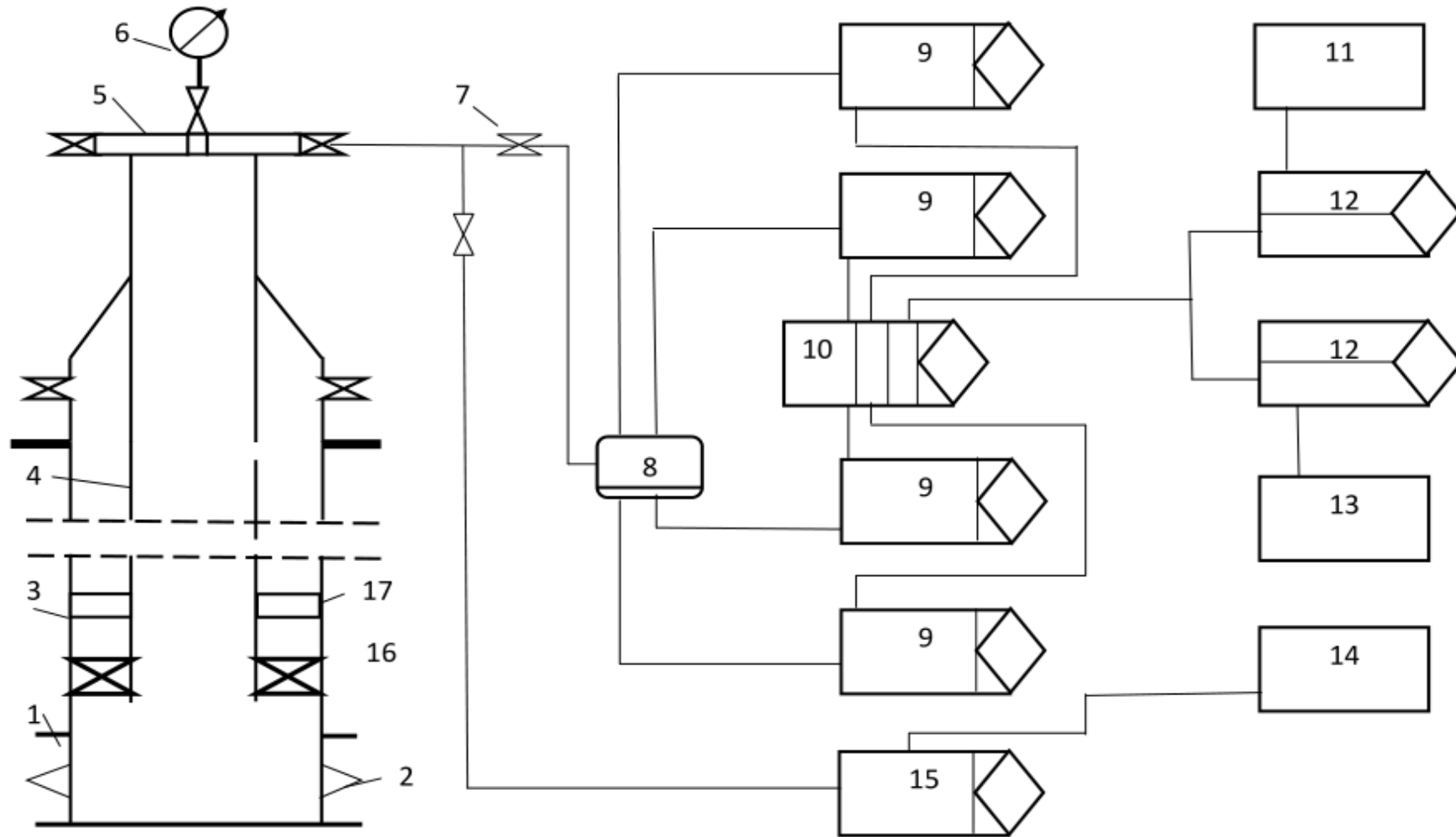


Рисунок 3.6 – Технологічна схема термокислотолужного оброблення за схемою ГРП: 1-продуктивний пласт; 2-тріщина; 3-обсадна колона; 4-насосно-компресорні труби; 5-арматура гирла; 6-манометр; 7-засувки; 8-блок маніфольдів; 9-насосні агрегати; 10-піскозмішувач; 11-ємність для буферної рідини; 12-насосні агрегати для підпору; 13-ємність для рідини розриву і піскогідроксидоносія; 14-ємність для солянокислотного розчину; 15-кислотний насосний агрегат; 16-пакер; 17-якір.

Технологія є складнішою в реалізації порівняно із описаними вище і включає такі операції:

- підготовку і промивання свердловини з допусканням насосно-компресорних труб до вибою;
- опускання в разі необхідності пакера, якоря і хвостовика із встановленими на трубах газліфтними пусковими клапанами, посадку пакера вище від отворів фільтра і опресування пакера (можливість здійснення оброблення без пакера зумовлюється станом експлуатаційної колони);
- обв'язку гирла свердловини насосними і піскозмішувальними агрегатами та компресором (у разі необхідності для освоєння видобувної свердловини), опресування нагнітальних ліній;
- запомповування рідини розриву пласта, випробування свердловини на приймальність і здійснення розриву пласта (чи розкриття існуючих тріщин);
- запомповування суспензії піску у суміші із кристалічним гідроксидом натрію на вуглеводневій рідині (не активній відносно гідроксиду натрію);
- протискування суспензії піску у суміші з буферною рідиною (рідиною суспензії) в тріщини продуктивного пласта;
- запомповування солянокислотного розчину і його протискування в пласт при продуктивності агрегата не більше $0,5 \text{ м}^3/\text{хв.}$;
- у разі необхідності за два заходи відбирання із пласта 30–40% рідини від об'єму за помпованого солянокислотного розчину та через 0,5 год. після зупинки залишкової частини за помпованої рідини (з метою перенесення області акумуляції теплоти в при вибійну зону);
- демонтаж наземного обладнання, агрегатів і компресора;
- піднімання пакера, встановлення експлуатаційного обладнання і пуск свердловини в роботу на заданому технологічному режимі.

При виборі концентрації гідроксиду натрію в рідині–носії необхідно орієнтуватися на утримувальну здатність її по відношенню до піску (густина

піску $\rho_{\text{п}} = 2200 \text{ кг/м}^3$, діаметр піщинок 0,5–1,5 мм, густина ромбічних частинок гідроксиду натрію 2130 кг/м^3 .

Кислотний розчин необхідно запоповувати при заземленій у тріщинах пласта суміші піску і гідроксиду натрію, тобто при менших витратах у порівнянні із запоповуванням суспензії і не допускати повторного перенесення і ущільнення піску.

Цю технологію можна модифікувати в технологію із спільним використанням суміші піску, гідроксиду натрію та гранульованого магнію, при цьому два останні складники при взаємодії із соляною кислотою забезпечують значно більший тепловий ефект.

Продукти реакції – хлористий магній MgCl_2 добре розчиняється у воді, а водень завжди виділяється під час реакції в газоподібному вигляді (критичні параметри для нього $33,3^\circ\text{К}$, $1,28 \text{ МПа}$) і забезпечує гідродинамічний ефект (регулювання масообмінних процесів і покращення освоєння свердловини та очищення привибійної зони від забруднювальних речовин газоподібним воднем).

Д. Технологічна схема кислотолужного оброблення водонагнітальної свердловини з наступним трасуванням фільтраційних потоків

Взаємодія солянокислотного розчину і водного розчину аміаку призводить до утворення водорозчинного хлористого амонію NH_4Cl , а відтак до іону амонію NH_4^+ . Іон амонію, як відомо [165], є хорошим трасером–індикатором.

Звідси технологія будується так.

За описаною вище схемою А здійснюється одночасно–роздільне нагнітання водних розчинів соляної кислоти HCl і аміаку NH_4OH в достатній кількості, тобто проводиться кислотолужне оброблення привибійної зони і продуктивного пласта.

Після чого переходять на звичайне заводнення на початковому режимі нагнітання із наступним виявленням іону амонію в продукції видобувних свердловин, найкраще із використанням реактиву Неслера.

Такий індикаторний метод нами випробувано [121] в нагнітальній свердловині 456 Бугруватівського родовища (горизонт В-22) із блоком видобувних свердловин 36, 49, 68, 97, 411, 444 і 458 (рис.3.7).

Дослідження по горизонту В-22 цього родовища виконувалось з метою визначення якісних показників і характеристик витіснення нафти водою, виявлення причин обводнення видобувних свердловин, розробки заходів щодо його зменшення, а також для вивчення гідродинамічного зв'язку між нагнітальною свердловиною і видобувними.

У нагнітальну свердловину 456 провели нагнітання 10 м^3 водного розчину аміачної селітри.

На початковій стадії дослідження відбір проб рідини із підконтрольних видобувних свердловин, для аналізу на вміст індикатору (іонів амонію), проводився через 4-5 годин протягом перших трьох діб, в подальшому – 1 раз на добу.

За весь час дослідження індикатор було виявлено у видобувних свердловинах 36, 49, 68, 97, 411 і 444.

На основі отриманих результатів кількісне визначення індикатору в пробах рідини, по кожній видобувній свердловині побудовано криві виходу індикатору, а як приклад показано графік по свердловині 36 на рис. 3.8.

Характер зміни концентрації індикатору і його вихід у великій кількості в пробах рідини свердловин 97, 411, 444 і 36 дає можливість передбачити про значну тріщинуватість пласта.

Результати індикаторного дослідження приведено в таблиці 3.2.

Оцінка кількості індикатору, виявленого у пробах рідини видобувних свердловин показує, що в кожену із них поступило від 5,29 до $24,6 \text{ м}^3/\text{доб}$. нагнітальної води. Основний об'єм води переміщується по двох пропластках в

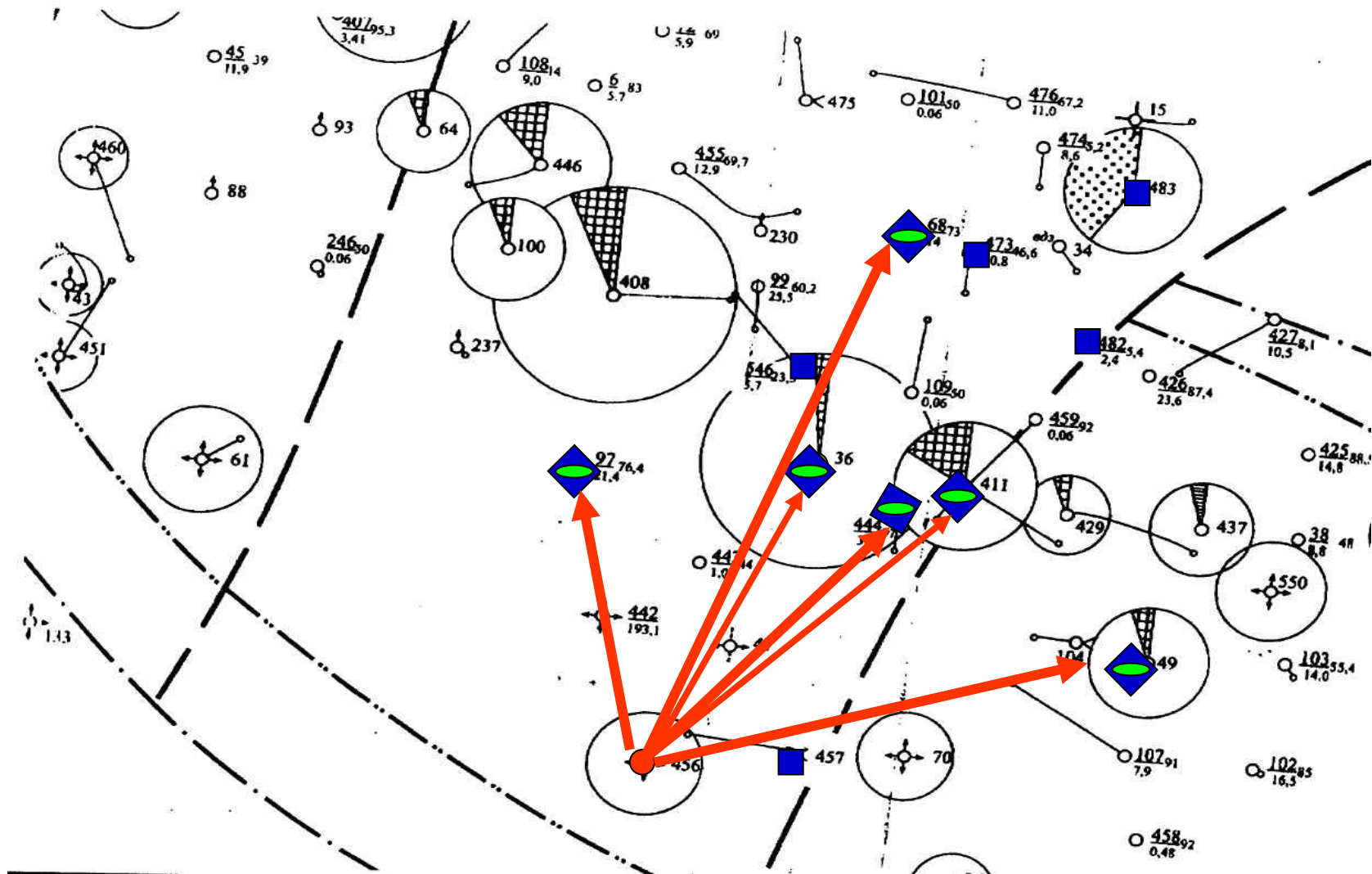


Рисунок 3.7 – Карта розташування свердловин (горизонт В-22 Бугруватівського родовища)

-  - Нагнітальна св-на, в яку проводили запомпання реагенту
-  - Видобувні свердловини, які прореагували на запомпання реагенту
-  - Видобувні свердловини, які прореагували на запомпання індикатору та поточерегулювального агенту

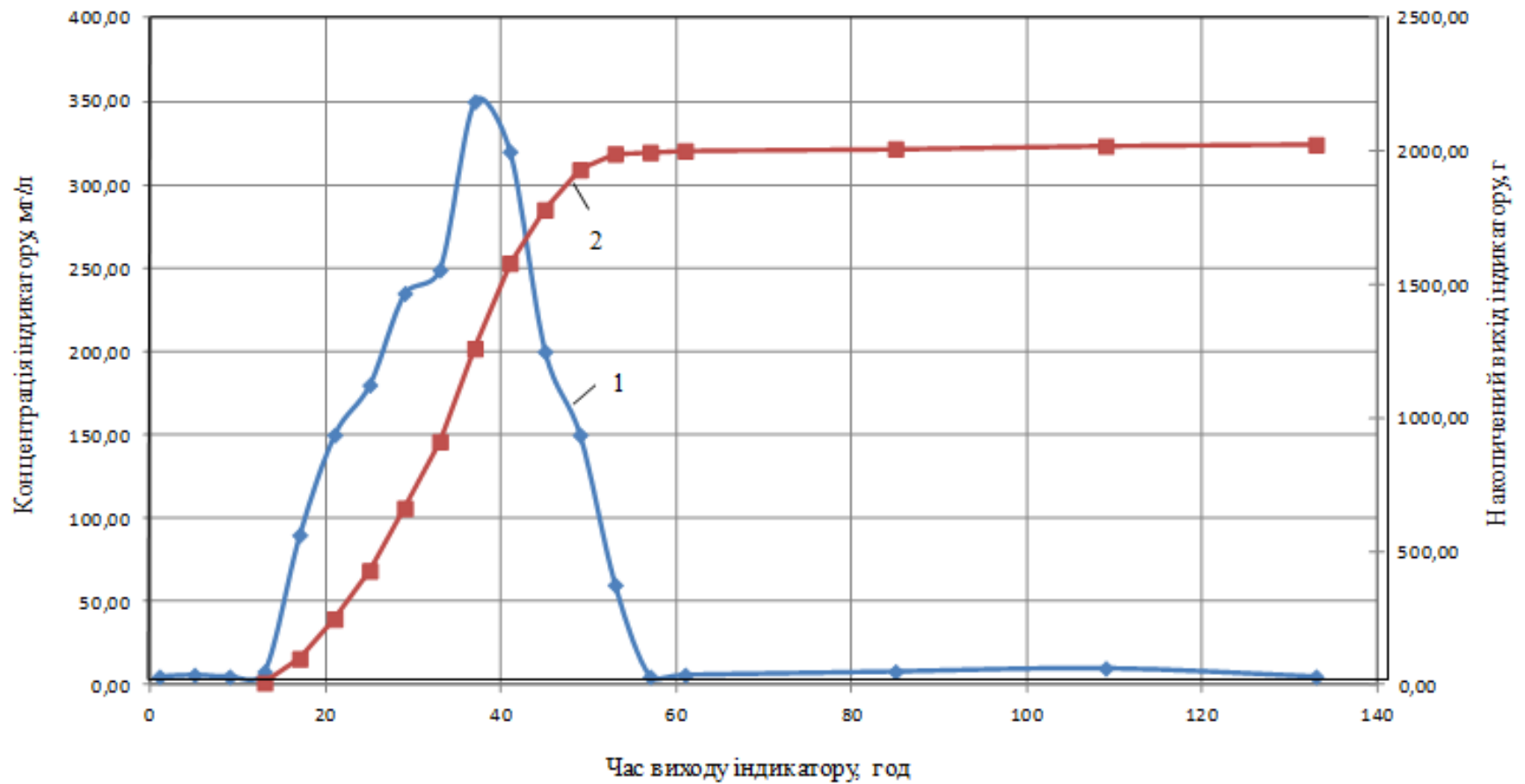


Рисунок 3.8 - Графіки зміни концентрації (1) та накопиченого виходу (2) індикатору у св. № 36 при запомпванні індикатору у св. № 456

Таблиця 3.2 – Дані щодо трасування потоків із використанням іону NH_4^+

Параметри, що визначались пропластки	№№ видобувних свердловин					
	36	49	68	97	411	444
Відстань між нагн. св.-ною 456 і видобувними. св.-нами	812,5	1125	1400	712,5	975	800
Час виходу індикатору, год., t_{max}	17	25	5	9	5	5
	37	37	37	37	37	37
Концентрація індикатору на виході, мг., C_{max}	90	80	80	120	120	120
	152	354	420	150	460	380
Швидкість руху індикатору, м/год., u	48	45	280	79	195	160
	21,9	30,4	37,8	19,3	26,3	24,2
Кількість індикатору, що вийшов із свердловини, кг, M	0,245	0,401	2,6	1,39	1,855	2,93
	-	-	-	-	-	-
Об'єм води, що надходить по промитах пропластках, м^3 , Q_e	17,99	6,3	5,29	14,5	24,6	7,96
	-	-	-	-	-	-
Умовний об'єм промитого пропластка, м^3 , V	27,74	9,7	8,2	22,3	38,05	10,94
	-	-	-	-	-	-
Умовна товщина промитого пропластка, м, h	0,0078	0,0084	0,0082	0,008	0,01	0,0069
	-	-	-	-	-	-
Умовна площа промитої зони, м^2 , S	3549	1151	986	2782	3668	1583
	-	-	-	-	-	-

свердловинах 36 (17,9 $\text{м}^3/\text{доб.}$) і 411 (24,6 $\text{м}^3/\text{доб.}$), що становить 9,4 % від кількості нагнітальної води. У свердловину 444 надходить 1,69 % води, в свердловину 68 – 1.1% води. І в свердловину 97 – 3,1 % води.

У цілому у видобувні свердловини надходить 16,34 % нагнітальної води із нагнітальної свердловини 456.

Поява індикатору у видобувних свердловинах свідчить про обводнення їх водою, яка нагнітається із свердловини 456 і підтверджує гідродинамічний зв'язок між цією нагнітальною свердловиною і контрольними видобувними.

Виходячи із характеру надходження індикатору у видобувні свердловини нафтонасиченим пластом, виснуємо, що Бугруватівському родовищу характерна зонально-шарувата неоднорідність, яка призводить до того, коли нафта може не витіснятися водою єдиним суцільним фронтом (ні по простяганню, ні по ширині). При перевазі гідродинамічних сил витіснення над капілярними, незалежно від режиму роботи свердловин, швидкість руху рідини у високопроникних участках колекторів завжди вище, а в слабкопроникних нижче, ніж в решті об'єму продуктивного горизонту. В окремих місцях покладу виникає потік «рукавоподібного» характеру. Частини водонафтового розділу починають випереджувати одна одну, що в кінцевому результаті призводить до його розриву. Нафтонасичена товща якби пронизується звивистими потоками води різної протяжності. При такому характері витіснення нафти, надходження води у свердловини і навіть їх повне обводнення не означає, що поклад між нагнітальними і видобувними рядами свердловин в достатній мірі вироблено. Через деякий час після початку процесу заводнення, частина витіснювального агента починає проходити по практично промитих ділянках, не виконуючи корисної роботи, і вилучатися на денну поверхню. Виникають, так звані, цілики нафти і ділянки неактивного руху рідини, що зумовило запомповування потокорегулювального реагенту.

За даними швидкості надходження індикатору в окремі свердловини (див.табл. 3.2) можна зробити висновок про доцільність проведення термoxiмічного оброблення привибійних зон в окремих видобувних свердловинах (наприклад св.-ни 49, 97), ув'язуючи висновок із величиною дебіту.

Виконаний комплекс робіт показує, що за допомогою індикаторних методів можна отримувати різноманітну достовірну геологічну інформацію щодо ефективності розробки нафтових родовищ і відповідно організувати контроль і регулювання процесу розробки.

3.3 Технології селективного діяння на привибійну зону пласта з використанням кристалосольватів

Кристалосольвати здатні утворювати, як це експериментально і теоретично обґрунтовано вище (див. розділ 2), міцні ізоляційні структури. Таку їх властивість покладено нами в основу трьох розроблених технологій: а) тимчасової ізоляції окремих нафтонасичених пропластків продуктивного розрізу; б) тимчасової ізоляції (тампонування) тріщин тріщинувато-пористого пласта перед солянокислотним обробленням; в) тимчасового розмежування (відокремлення) затрубного простору [4,100].

3.3.1 Технологія селективного кислотного оброблення з тимчасовою ізоляцією окремих інтервалів продуктивного пласта кристалосольватами

Окремими об'єктами діяння тут розглядаємо нижні та верхні інтервали продуктивного розрізу.

Тимчасова ізоляція нижніх інтервалів

Послідовність технологічних операцій з тимчасової ізоляції нижніх інтервалів пласта, з наступним діянням, наприклад, солянокислотним розчином на верхній інтервал, залежить від поглинальної здатності свердловини.

У свердловині, яка погано поглинає рідину при повному заповненні стовбура безводною нафтою (рис. 3.9), на вибій заповнюють розрахункову кількість діетиленгліколю. При відкритому міжтрубному просторі на вибій свердловини доставляють на безводній нафті хлористий кальцій, відтак очікують утворення закупорювальної структури.

В інтенсивно поглинаючій свердловині стовбур заповнюють безводною нафтою при закритому затрубному (міжтрубному) просторі для витіснення пластової води. При закритому затрубному просторі у свердловину послідовно заповнюють і протискують до необхідного інтервалу суспензію хлористого кальцію і розчин діетиленгліколю. Закривають затрубний простір і очікують

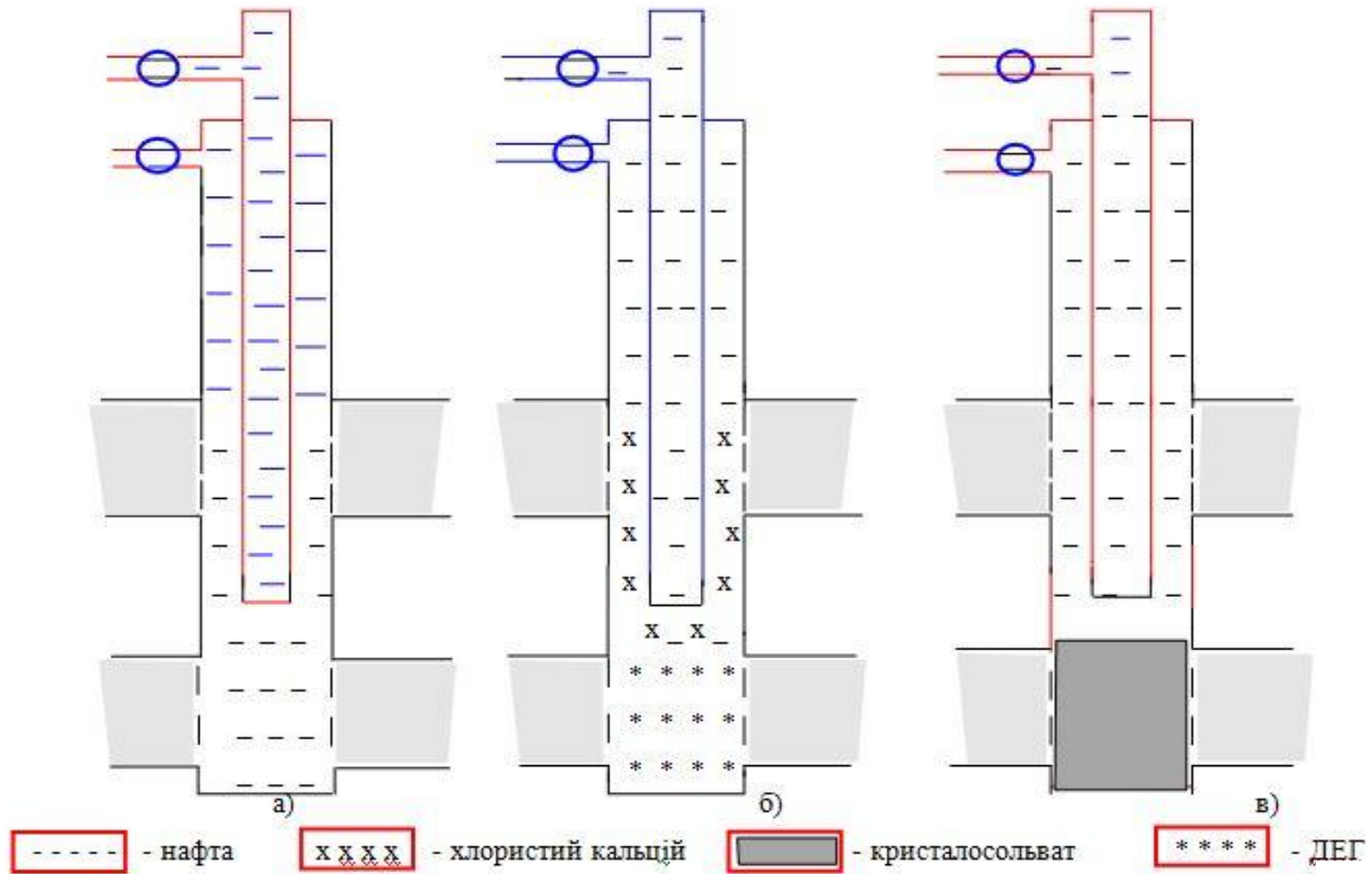


Рисунок 3.9 – Технологічна схема запомповування речовин для тимчасової ізоляції кристалосольватами нижнього інтервалу пласта у свердловинах, які погано поглинають рідину

утворення закупорювальної структури, а відтак виконують наступне діяння на верхні інтервали пласта, наприклад, солянокислотним розчином.

Тимчасова ізоляція верхнього інтервалу пласта

Вона зводиться до утворення кристалосольватного пакера у верхньому інтервалі пласта. На відміну від встановлення звичайного пакера в інтервалі перфорації, де він, як правило, погано втримується, кристалосольватна пробка діє ефективніше.

Технологія оброблення верхнього інтервалу здійснюється в такій послідовності.

Стовбур свердловини заповнюють безводною нафтою.

При закритому трубному просторі здійснюють подавання суспензії безводного хлористого кальцію в безводній нафті (на поглинання) в затрубний простір нижче башмака піднімальних труб і підшви верхнього інтервалу пласта. Потім суспензію хлористого кальцію протискують у затрубному просторі безводною нафтою в об'ємі, рівному об'єму затрубного простору вище інтервалу покрівлі верхнього пласта.

Діетиленгліколь заповнюють при закритому трубному просторі у затрубний простір в об'ємі, який розраховують виходячи із кількості хлористого кальцію в інтервалі відокремлення. Протискують діетиленгліколь безводною нафтою в об'ємі, рівному об'єму затрубного простору вище інтервалу відокремлення, тобто змішують хлористий кальцій і діетиленгліколь.

Потім витримують час, який необхідний для утворення блокувальної структури (згідно з пластовою температурою в інтервалі тампонування) і проводять роботи з інтенсифікації припливу нафти із нижніх інтервалів пласта.

Після проведення робіт з інтенсифікації припливу виконують розчинення кристалосольватної пробки нижче башмака піднімальних труб при закритому затрубному просторі шляхом заповнення в ліфтові труби технічної води. Об'єм води розраховують, виходячи із того, що для розчинення 1 т хлористого кальцію необхідно 2,0–2,5 м³ води.

Циркуляцією води проводять вимивання залишків розчиненої кристалосольватної пробки і приступають до освоєння свердловини.

3.3.2 Технологія тимчасової ізоляції тріщин тріщинувато-пористого пласта і наступного солянокислотного оброблення

Для реалізації технології тимчасової ізоляції тріщин тріщинувато-пористого пласта в промислових умовах використовуємо безводний хлористий кальцій і водний розчин гліколю (етиленгліколю або діетиленгліколю), які в суміші утворюють термотривкий кристалосольват (див. розділ 2), котрий на відміну від відомих гранульованих водонерозчинних матеріалів [124], створює тимчасовий бар'єр і може бути усунений циркуляцією води.

Технологічний процес тимчасової ізоляції тріщин тріщинувато-пористого пласта здійснюється за схемою гідравлічного розриву пласта (ГРП). Діаметр і глибина опускання піднімальних труб, місце встановлення пакера, швидкості нагнітання і робочі тиски встановлюються, виходячи із досвіду проведення робіт з гідравлічному розриву пласта на даному родовищі або за даними проектування ГРП.

Як буферна рідина, котра запомповується перед подаванням безводного хлористого кальцію у свердловину, використовується безводна нафта, об'єм якої рівний об'єму піднімальних труб (рис. 3.10).

Як рідина-носіє безводного хлористого кальцію використовується також безводна нафта. Між рідиною-носієм і діетиленгліколем буферна рідина не потрібна. Запомповування діетиленгліколю ведуть безпосередньо після рідини-носія і з тією ж швидкістю.

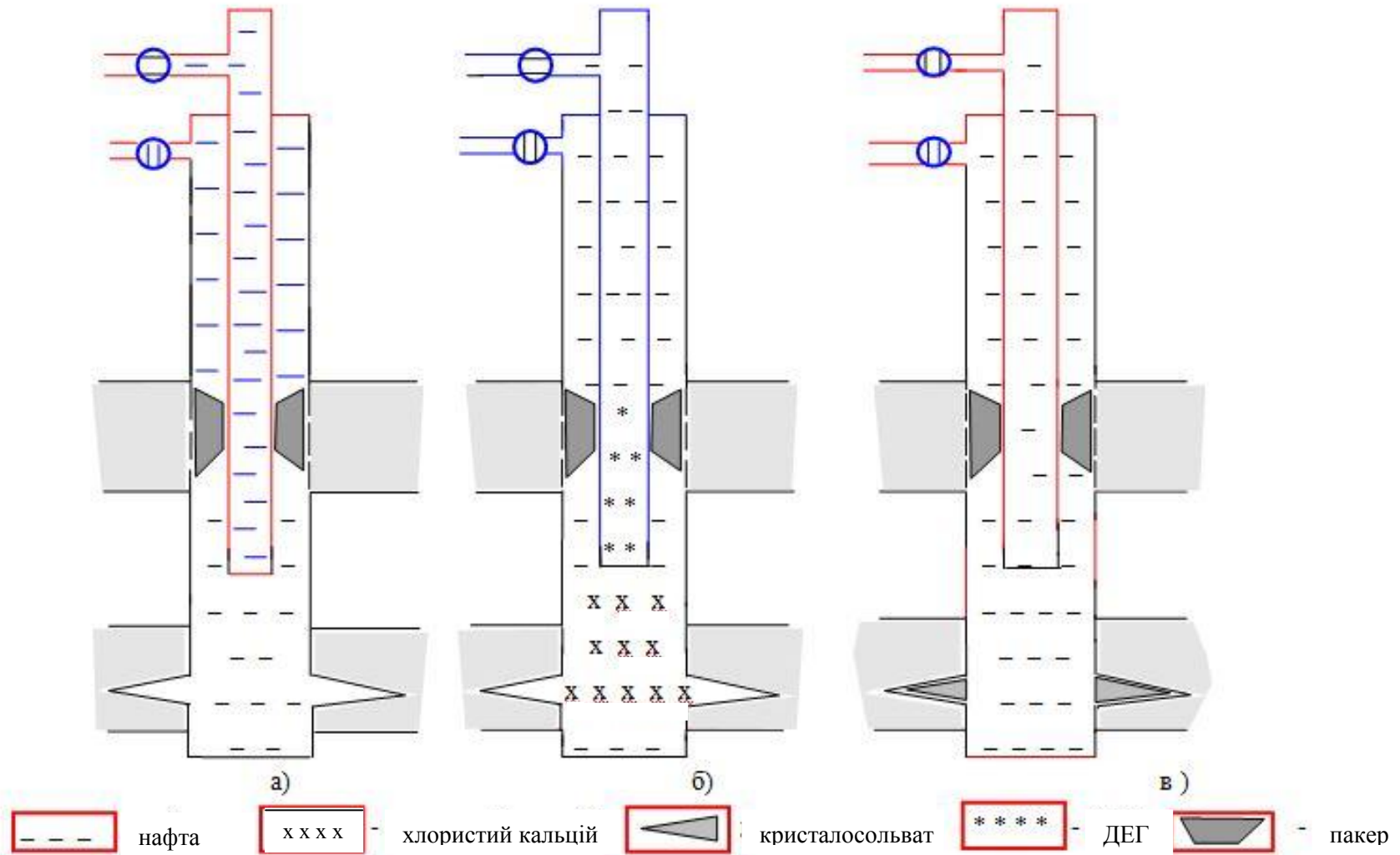


Рисунок 3.10 – Технологічна схема запомповування матеріалів з метою тимчасової ізоляції тріщин пласта для наступного кислотного оброблення

Після протиснення діетиленгліколю в пласт свердловину закривають на час, який необхідний для утворення закупорювальної структури, в залежності від пластової температури і за окремим планом робіт проводять кислотне оброблення тих інтервалів пласта, для яких це необхідно.

3.3.3 Технологія кислотного оброблення нижнього інтервалу пласта із тимчасовим відокремленням затрубного простору

У цій технології кристалосольватна пробка виконує функцію пакера, встановленого в затрубному просторі в межах продуктивного розрізу.

Відокремлення затрубного простору кристалосольватною пробкою починається з заповнення стовбура свердловини нафтою. При закритих ліфтових трубах ведуть подавання суспензії безводного хлористого кальцію на безводній нафті в затрубний простір нижче башмака піднімальних труб та інтервалу відокремлення (рис. 3.11). Суспензія хлористого кальцію протискується в затрубний простір безводною нафтою в об'ємі, рівному об'єму затрубного простору.

Діетиленгліколь запоповується в затрубний простір в об'ємі, який розраховується, виходячи із кількості хлористого кальцію в інтервалі відокремлення. Протискують діетиленгліколь безводною нафтою в об'ємі, рівному об'єму затрубного простору вище інтервалу відокремлення. Потім витримують час, який необхідний для утворення закупорювальної структури, згідно з пластовою температурою в інтервалі відокремлення.

У даній технологічній схемі хлористий кальцій використовується і для утворення кристалосольватного пакера, і в як “підстильний матеріал”, який потім необхідно розчиняти водою, що зумовлює збільшення витрати хімреагенту. Звідси нами запропоновано як “підстильний матеріал” використовувати будь-яку сіль, яка добре розчиняється у воді, наприклад, хлориди або нітрати натрію чи калію.

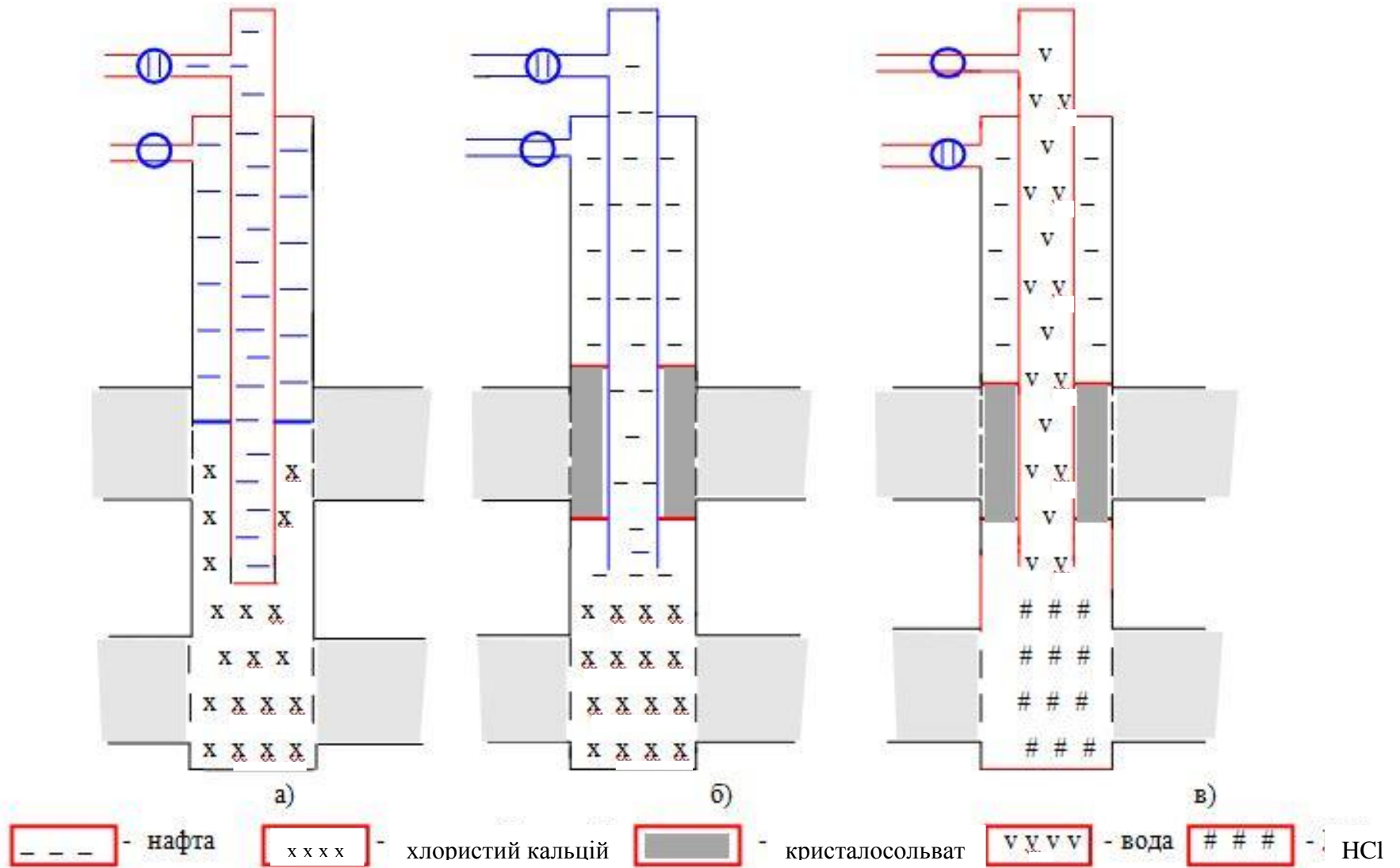


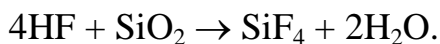
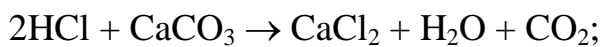
Рисунок 3.11 – Технологічна схема запомповування ізоляційних матеріалів і кислотного розчину для оброблення нижнього інтервалу пласта із тимчасовим відокремленням затрубного простору кристалосольватною пробкою

З метою підвищення ефективності технології за рахунок одночасного кислотного діяння на привибійну зону як “підстильний матеріал” також рекомендуємо використати солі амонію (хлорид NH_4Cl , нітрат NH_4NO_3 , фторид NH_4F), а тоді розчинення його проводиться нагнітанням розчину формальдегіду (формаліну) CH_2O .

При взаємодії формальдегіду з солями амонію утворюються різні кислоти, вода і уротропін $(\text{CH}_2)_6\text{H}_4$ (ефективний інгібітор корозії металів та сповільнювач реакцій кислот із гірськими породами):



Утворені соляна HCl і азотна HNO_3 кислоти розчиняють карбонатні породи пласта (CaCO_3), а фтористоводнева кислота HF – силікати, з утворенням води (H_2O), діоксиду вуглецю і водорозчинних солей (CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, SiF_4):



Застосування як “підстильний матеріал” сульфатів, карбонатів, фосфатів лужних металів або амонію небажане, так як вони здатні утворювати з іонами кальцію і магнію, які містяться в пластових водах, нерозчинні осади, котрі можуть закупорювати поровий простір пласта. З цієї ж причини не бажане застосування солей полівалентних металів (залізо, мідь, алюміній і ін.)

Технологія такого оброблення здійснюється в наступній послідовності.

Заповнюють стовбур свердловини і міжтрубний простір послідовно сіллю, яка виконує роль упору для хлористого кальцію, а відтак хлористим кальцієм. Протискують діетиленгліколь безводною нафтою в інтервал відокремлення і очікують утворення в ньому кристалосольватного пакера.

Розчинення солі нижче башмака піднімальних труб проводять нагнітанням води або розчину формальдегіду в піднімальні труби.

Висновки до третього розділу

1. Розроблено технологію підвищення нафтовилучення із покладу, котрий розробляється шляхом заводнення, на основі використання флотаксиду – важкого побічного продукту (ВПП), виробництва оцтового ангідриду (ацетангідриду), комплексно поєднує в собі ефект термохімічного діяння на поклад із внутрішньопластовим отриманням теплоти і гідродинамічний ефект змішаного витіснення залишкової нафти в зоні заводненого об'єму.

Технологія базується на властивостях двох основних компонентів ВПП: 1– оцтового ангідриду, який здатний екзотермічно взаємодіяти із послідовно запомповуваним за ВПП лугом (водним розчином аміаку); 2 – етилендіацетатом, котрий добре розчиняє вуглеводні, створюючи ефект змішаного витіснення, і володіє високою в'язкістю (порівняно із в'язкістю пластової нафти, коли прийнятним є заводнення покладу), чим додатково усувається нестійкість руху межі поділу фаз і підвищується коефіцієнт охоплення пласта витісненням.

2. Розроблено нову технологію термокислотолужного діяння на привибійну зону пласта і на нафтовий поклад, котра основана на здатності соляної кислоти взаємодіяти з лугами (гідроксидом амонію чи гідроксидом натрію) із виділенням великої кількості теплоти, змішування яких здійснюється або безпосередньо на вибої свердловини, або в пласті.

Технологія підвищення нафтовилучення з реалізацією термохімічної дії на привибійну зону пласта основана на використанні теплоти нейтралізації лужного і кислотного розчинів за рахунок їх змішування безпосередньо на вибої свердловини або в пласті. З цією метою використовуються наступні рідинні три пари реагентів: аміачна вода і соляна кислота, аміачна вода і формалін, гідроксид натрію та соляна кислота.

Розроблено 5 технологічних схем подавання реагентів у свердловину і далі в поклад: а) одночасно-роздільного нагнітання рідинних реагентів;

б) попередньої тимчасової ізоляції високопроникних інтервалів пласта на основі кристалосольватів шляхом запомповування суспензії хлористого кальцію та діетиленгліколю і одночасно-роздільного нагнітання основних рідинних реагентів; в) послідовного подавання на вибій вуглеводневої суспензії кристалічного гідроксиду натрію (з намиванням на вибої) і солянокислотного розчину; г) послідовного подавання вуглеводневої суспензії кристалічного гідроксиду натрію (як модифікації в суміші із піском і гранульованим магнієм або без чи одного) в тріщини пласта, попередньо створені або розкриті за схемою гідравлічного розриву пласта і солянокислотного розчину (в стехіометричному співвідношенні із взаємодіючими матеріалами або із надлишком для додаткового наступного солянокислотного оброблення).

У технології комплексно поєднуються ефекти хімічний і тепловий (кислотолужне і теплове оброблення), а в схемах в) і г) – ще й гідродинамічний (механічний) ефект гідравлічного розриву пласта.

3. Розроблено 3 нові технології селективної тимчасової ізоляції (тампонування) окремих нафтонасичених інтервалів продуктивного пласта, окремих пластів (пропластків) багатопластового об'єкту розробки і тріщин тріщиновато–пористого пласта на основі використання хлористого кальцію і діетиленгліколю, котрі, фізико-хімічно розчиняючись, здатні утворювати міцні і непроникні кристалосольвати, а відтак технології поєднуються із наступним діянням, наприклад, солянокислотним розчином.

РОЗДІЛ 4

ДОСЛІДНО-ПРОМИСЛОВІ ВИПРОБУВАННЯ І ВПРОВАДЖЕННЯ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСІВ ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ВИДОБУВАННЯ НАФТИ ДІЯННЯМ НА ПОКЛАД І ПРИВИБІЙНУ ЗОНУ

Промислове впровадження розроблених технологій проходило на багатьох нафтових родовищах України та родовищі Російської Федерації і показало високу ефективність робіт. Результати впровадження висвітлено в роботах [29, 60, 94, 95, 99, 166].

4.1 Впровадження технології підвищення нафтовилучення з використанням флотаксиду важких побічних продуктів виробництва оцтового ангідриду

Як об'єкт для проведення промислових випробувань нової технології підвищення нафтовилучення з використанням відходів виробництва оцтового ангідриду нам запропонували ділянку в полі нагнітальної свердловини 981 Муравленківського родовища (НГВУ «Муравленконафта», Росія) [95].

Нафтоносність Муравленківського родовища встановлена у відкладах юри і нижньої крейди. Основні поклади нафти приурочені до відкладів неокому, які є регіонально нафтоносними.

Основним нафтовміщуючим об'єктом на Муравленківському родовищі є пласт БС₁₁. Вищі відмітки покрівлі нафтонасиченого колектора – 2511-2517 м відмічаються в районі розвідувальної свердловини 247, де локалізується купол, який обмежений ізогіпсою 2530 м.

Ефективна товщина змінюється від 4,4 м (св. 563) до 39,4 м (св.294), а закономірно зі сходу на захід проходить її збільшення. У західній частині структури пласт можна розділити на дві частини: верхню – більш однорідну, товщиною 20–25 м і нижню, яка представлена перешаруванням пісковиків, глин, щільних порід загальною товщиною до 10 м. У нижній неоднорідній частині

пласт складається із трьох, рідше – більше прошарків пісковика, товщиною від 1 до 3–4 м.

За даними буріння поклад має водонафтову зону, яка становить 31 % від усієї площі покладу.

На Муравленківському родовищі 58,4 % нафти видобувається фонтанним способом, що забезпечується роботою 241 свердловиною.

По пласту БС₁₁ перебуває під нагнітанням 70 нагнітальних свердловин. Джерелом для заводнення є руслова, прісна вода із річки Пяку-Пур. Другим джерелом являється стічна, підтоварна вода після підготовки нафти.

Обводнення продукції пласта БС₁₁ відбувається нагнітальною водою. За даними ІННК в законтурних свердловинах підняття ВНК не відмічено.

Характеристика продуктивного пласта подана в таблиці 4.1.

На родовищі впроваджувались методи підвищення нафтовилучення – гідродинамічні (метод зміни напряму фільтраційних потоків), запомповування неіоногенних і аніоноактивних ПАР. Застосовувані методи хоча і дали деякий ефект, однак не вирішили основної задачі вирівнювання – вироблення запасів нафти по прошарках.

Нафтонасичений колектор у межах водонафтових зон характеризується високою водонасиченістю, яка сягає 44–53%. Водонасиченість внутрішніх частин пласта теж порівняно висока, вона становить 34–43%.

На родовищі впроваджена блокова система розробки з розрізанням покладу рядами водонагнітальних свердловин, які розташовані перпендикулярно до осі складки, на окремі ділянки (блоки). Застосовується досить інтенсивна система розробки, коли між двома рядами нагнітальних свердловин розміщено три ряди видобувних свердловин і процес ведеться при високих тисках нагнітання (14,0–17,0 МПа) з повною компенсацією відбору запомповуванням.

Таблиця 4.1 – Характеристика продуктивного пласта

Параметри	Пласт БС ₁₁
Середня глибина, м	2588
Тип покладу	Склепінний
Тип колектора	Теригенний
Абсолютна відмітка ВНК, м	-2585
Нафтонасичена товщина, м	14,3
Середній коефіцієнт проникності, 10^{-15} м^2	100
Середній коефіцієнт пористості, %	19
Коефіцієнт пісчаності, б/р	0,56
Коефіцієнт розчленованості, б/р	4,12
Коефіцієнт переривчастості, б/р	0,18
Початковий пластовий тиск, МПа	26,5
Тиск насичення нафти, МПа	12,0
Пластова температура, °С	84
Динамічний коефіцієнт в'язкості нафти в пластових умовах, МПа·с	0,97
Газонасиченість, м ³ /т	59
Густина нафти в поверхневих умовах, кг/м ³	844
Вміст сірки в нафті, %	0,8
Вміст парафіну в нафті, %	3,1
Початкові балансові запаси нафти, млн.т	
- на балансі ВГФ	301,852
- прийняті в технологічній схемі	301,852
Початкові видобувні запаси нафти, млн.т	
- на балансі ВГФ	150,925
- прийняті в технологічній схемі	135,833
Коефіцієнт нафтовилучення	
- на балансі ВГФ	0,5
- прийнятий в технологічній схемі	0,45

Застосування інтенсивних систем розробки і, особливо, в колекторах з високою неоднорідністю і водонасиченістю, визначає швидке появлення води і зростання обводненості продукції у видобувних свердловин. У зв'язку з таким проявленням характеру обводнення позитивно оцінюється використання полімерних систем для управління виробленням нафти із пласта. Але відсутність ритмічності в постачанні полімерних матеріалів і неможливість використання окремих полімерів гідролізованого поліакриламід у зимовий період унеможливило виконати проектні рішення щодо полімерного заводнення. Це визначило продовження пошуку нових недефіцитних матеріалів для заводнення пластів.

Звідси для впровадження технології підвищення нафтовилучення з використанням відходів виробництва оцтового ангідриду запропоновано свердловину 981.

Геолого-промислова характеристика водонагнітальної свердловини 981 така: глибина свердловини – 2737 м; пластова температура – 82°C; температура в інтервалі приймальності – 21°C; інтервал фільтра – 2699-2714 м; глибина опускання НКТ (73 мм) – 2650 м; експлуатаційна колона (146 мм) опресована – 16,5 МПа. Дані витратометрії та товщини пропластків (рис. 4.1) на глибинах такі:

2698 – 2699 - 7,5%;	2698,2 – 2699,9 - 1,6 м;
2701,6 – 2704 - 59,1%;	2701,0 – 2705,6 - 4,8 м;
2704,5 – 2706 - 16,7%;	2708,4 – 2709,0 - 0,6 м;
2708 – 2708,6 - 16,7%.	2710,0 – 2710,6 - 0,6 м;
	2711,2 – 2711,8 - 0,6 м;
	2712,8 – 2714,0 - 1,2 м.

Витрата запомповуваної води складала 840 м³/доб при тиску 12,0 МПа; поточна витрата – 500 м³/доб. За цими даними робимо висновок, що профіль поглинання дуже нерівномірний, а, отже і нерівномірне вироблення нафти.

Нагнітання ВПП проводили з метою покращення процесу витіснення нафти водою в полі свердловини 981 (рис. 4.2).

Перед проведенням промислових робіт виконали контрольні вимірювання витрати води і вибійного тиску в нагнітальній свердловині, дебіту, вибійного тиску, обводненості продукції у сусідніх видобувних свердловинах (980, 982, 959, 960, 961, 1001, 1002, 4122), зняли профіль приймальності свердловини 981, опресували на півторакратний робочий тиск гирло свердловини з технікою, провели дослідження свердловини на приймальність по воді на 4-х режимах з реєстрацією витрати води і гирлового тиску.

Відтак, за описаною в розділі 3 технологією робіт, провели нагнітання 120,2 т ВПП з протискуванням водою, після цього пустили свердловину під нагнітання води з робочим режимом.

Динаміку поточного видобутку нафти в часі і характеристику витіснення нафти в координатах $\Sigma Q_n - \ln Q_p$ по сусідніх видобувних свердловинах першого оточення нагнітальної свердловини 981 показано на рис. 4.3 і 4.4, де ΣQ_n – сумарний видобуток нафти; Q_p – аналогічно рідини.

Додатковий видобуток нафти за 8 місяців роботи свердловин склав 29320 нафти, або 244 тонни додаткової нафти на 1 тонну запомпованого ВПП [132].

Отже, ця технологія виявилася успішною і високоефективною.

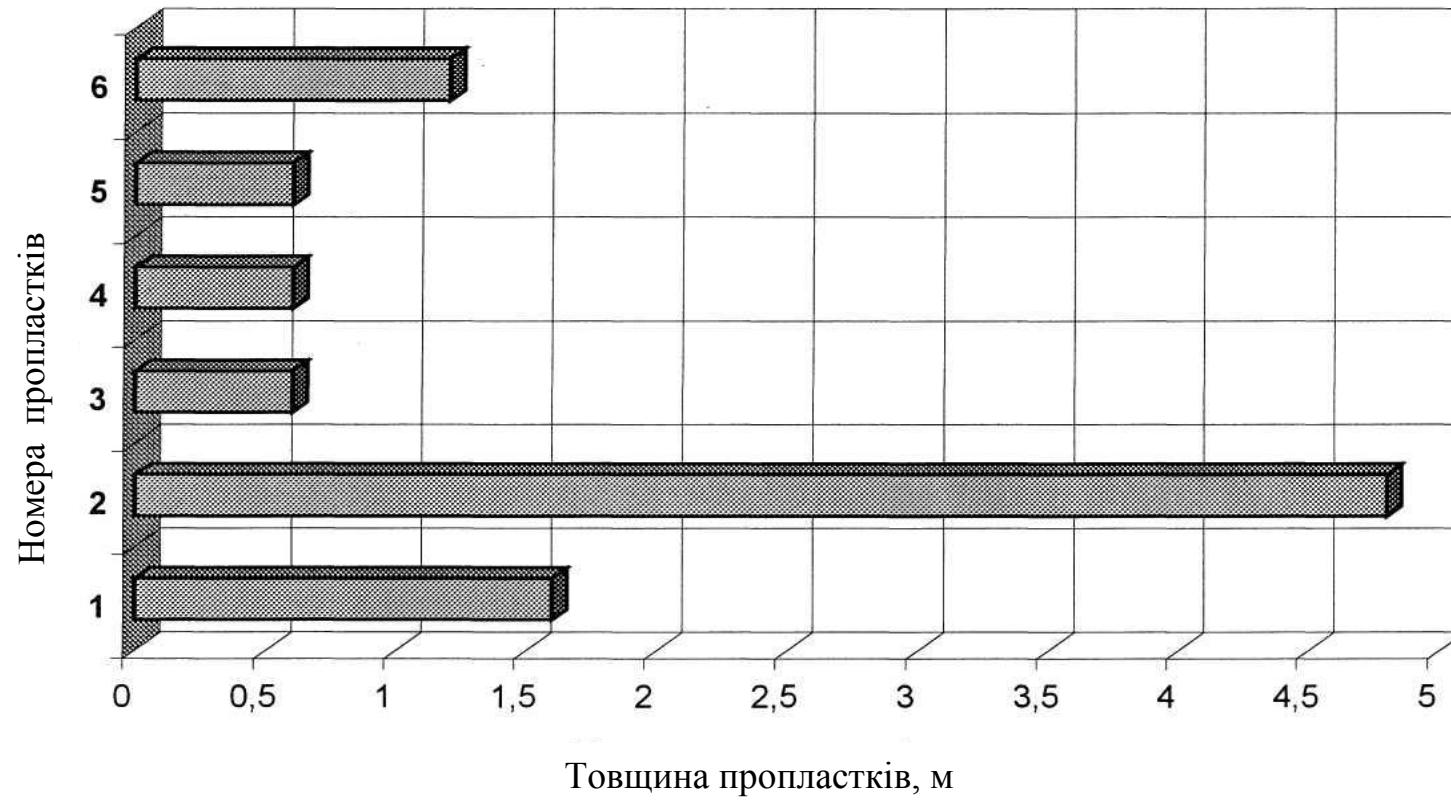


Рисунок 4.1 – Характеристика пропластків за товщиною у свердловині 981

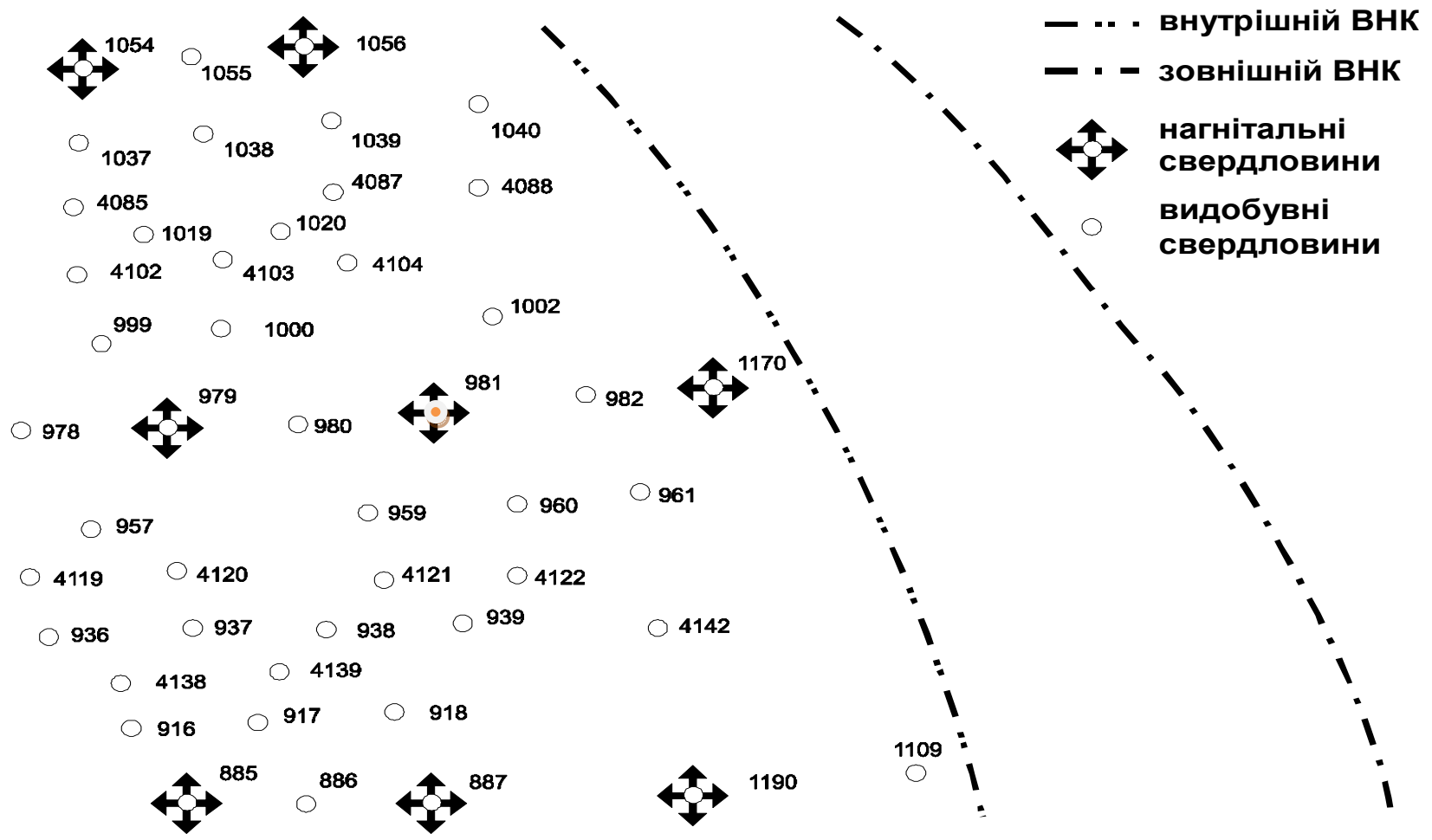


Рисунок 4.2 – Близьке оточення нагнітальної свердловини 981

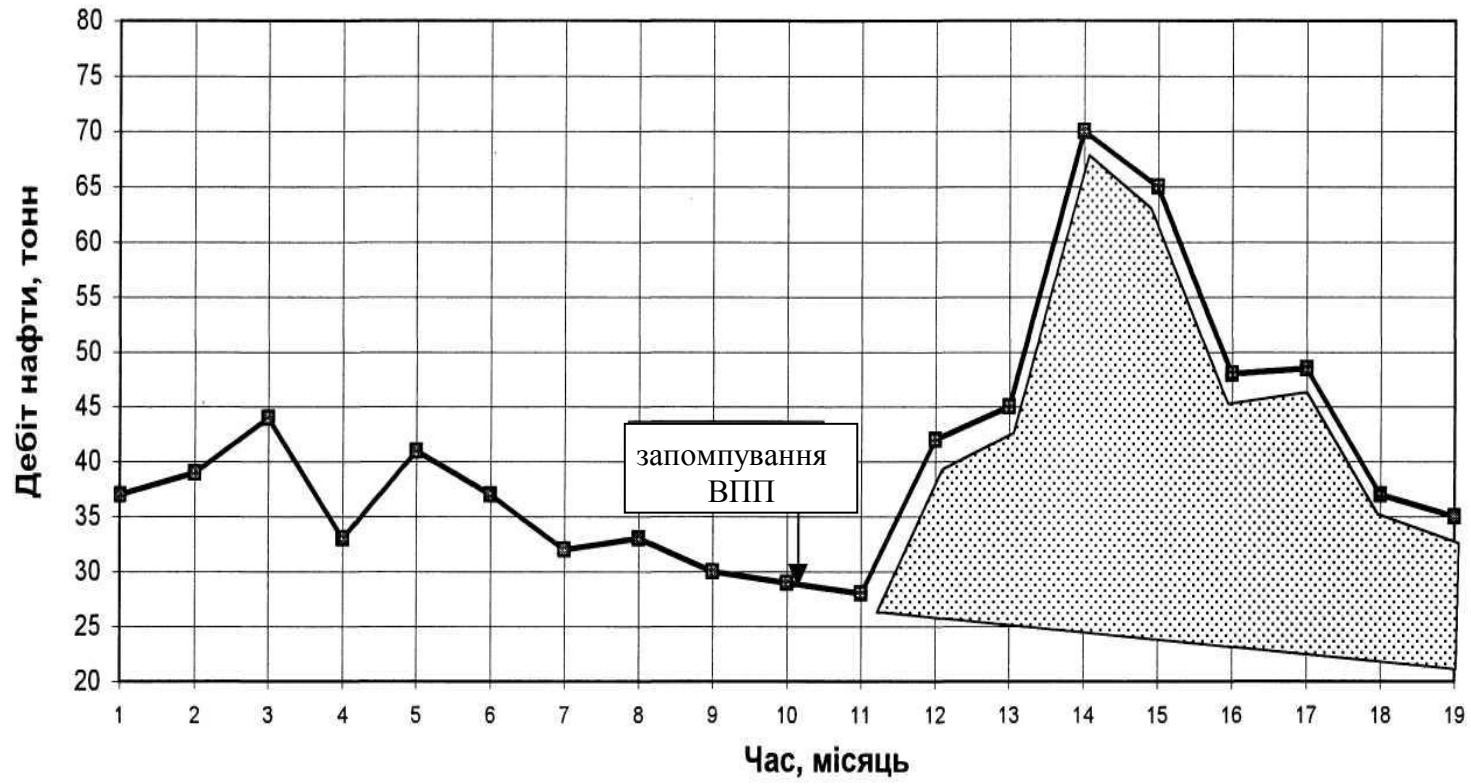


Рисунок 4.3 – Динаміка поточного видобутку нафти по сусідніх видобувних свердловинах в полі свердловини 981

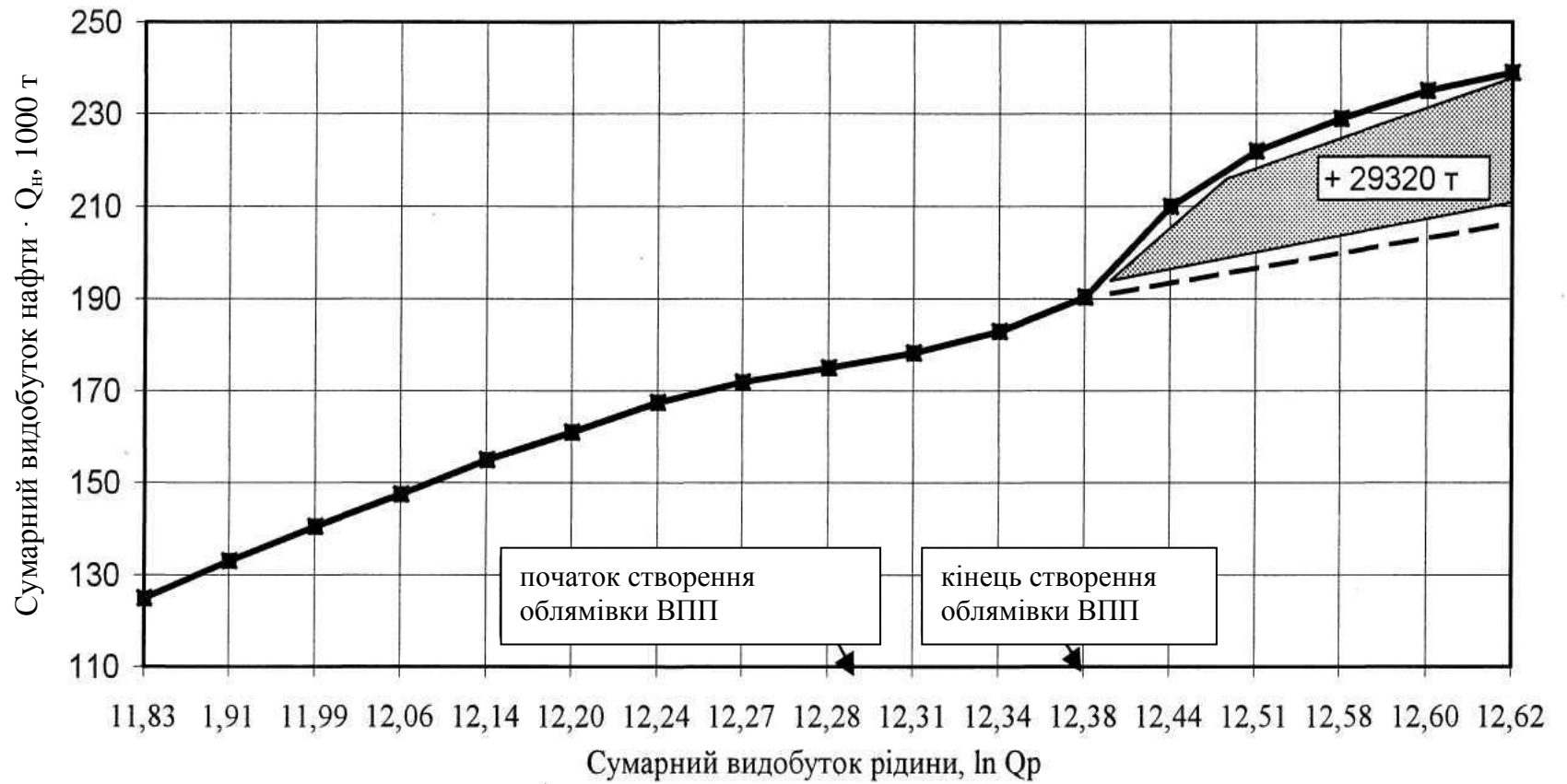


Рисунок 4.4 – Характеристика витіснення нафти по сусідніх видобувних свердловинах першого оточення нагнітальної свердловини 981

4.2 Впровадження технології термохімічного оброблення привибійної зони пласта

Роботи з термохімічного оброблення привибійної зони пласта з використанням соляної кислоти і аміачної води проводились на нафтовидобувних і нагнітальних свердловинах.

Удосконалення традиційної термохімічної дії є її поєднання з перевагами лужно-кислотної дії, особливо на родовищах, що знаходяться на пізній стадії розробки покладів, коли у свердловинах здійснено значну кількість кислотних обробок. Експериментальними дослідженнями встановлено, що нагнітання лужного розчину через теригенний керн, в якому досягнуто максимальне розчинення компонентів породи заданим кислотним розчином хоча і не призводить до значної зміни коефіцієнта проникності керна, але уможливорює наступній порції кислотного розчину додатково збільшувати його проникність (табл. 4.2). Без застосування лужного розчину додатковий ефект був би неможливим, так як на першій стадії солянокислотного діяння в керн нагнітається така кількість кислоти, після якої зростання проникності не спостерігається. Цей факт свідчить про те, що лужний розчин в породі взаємодіє з тими компонентами пласта, які не розчиняються солянокислотним розчином, завдяки чому відбувається розблокування кислоторозчинних компонентів породи для подальшої взаємодії з кислотним розчином (табл. 4.2).

Таблиця 4.2 – Зміна коефіцієнта проникності карбонізованих пісковиків після нагнітання лужних і кислотних розчинів за температури 60°C

№	Параметри керна		Проникність після 10% HCl		Проникність після 20% NaOH (2 V _п)	Проникність після 10% HCl (2 V _п)
	Проникність, мкм ²	Карбонатність, %	мкм ²	об'єм V _п		
1	0,0112	3,2	0,0386	12	0,0395	0,0449
2	0,0074	5,8	0,0437	17	0,0437	0,0618
3	0,0087	4,0	0,0504	10	0,0518	0,0583

За присутності забруднень, таких як важкі компоненти нафти або глинисті компоненти, вдосконалену технологію здійснюють шляхом послідовної обробки продуктивного пласта спочатку нагрітим до температури вище пластової температури лужним розчином з концентрацією не нижче 10%, що забезпечується взаємодією лужного і кислотного розчинів на вибої свердловини за надлишку першого, а потім кислотним розчином. Концентрацію і темп протискування лужного розчину вибирають такими, щоби після взаємодії його на вибої свердловини з кислотним розчином концентрація лугу залишалась не нижчою 10%.

За технологією послідовного нагнітання нагрітого лужного і звичайного кислотного розчинів було здійснено 22 свердловинно-операції (19 у видобувних свердловинах та 3 у нагнітальних свердловинах Бориславського, Надвірнянського та Долинського нафтопромислових районів). Успішність проведених робіт складає 86,3%. Завдяки проведеним роботам додатково видобуто 7236,47 тон нафти, що на одну обробку припадає 329 т (таблиця 4.3).

Перспективним напрямком вдосконалення термохімічної дії є заміна гідроксиду натрію на аміачну воду. У розрахунку на 1 м³ товарної 31% і 27,5% соляної кислоти тепловий ефект складає відповідно 1402 МДж/моль і 1225 МДж/моль, а в розрахунку на 1 м³ товарного 25% розчину аміаку – 927,9 МДж/моль. Порівняно з гідроксидом натрію використання аміачної води за всіх інших рівних умов забезпечує отримання кращого теплового ефекту. Технологія застосування аміачної води під час термохімічної дії є типовою.

За технологією термохімічної дії з використанням аміачної води було здійснено 35 операцій у свердловинах Бориславського, Надвірнянського та Долинського нафтопромислових районів. Успішність проведених робіт складає 94%. Завдяки проведеним роботам додатково видобуто 15686,9 тонн нафти, що на одну обробку складає 448 тонн.

Таблиця 4.3 – Результати термохімічної дії з використанням солянокислотних і нагрітих лужних розчинів

№ п/п	Номер свердловини	Дата проведення	Склад лужного розчину	Склад кислотного розчину	Дебіт нафти, т/доб		Додатковий видобуток, т
					до	після	
1	1615-Борислав	24.09.99	нагрітий 10% NaOH (2м ³)	6 м ³ 15%СКР	1,0	2,81	421,7
2	26-Коханівка	25.11.99	нагрітий 10% NaOH (2м ³)	6 м ³ 15%СКР	8,93	10,55	147,6
3	71-Луква	28.05.99	нагрітий 10% NaOH (2м ³)	6 м ³ 15%СКР	0,92	0,9	-1
4	42-Луква	26.08.99	нагрітий 10% NaOH (2м ³)	6 м ³ 15%СКР	2,6	3,39	72,76
5	36-Луква	29.10.99	нагрітий 10% NaOH (2м ³)	6 м ³ 15%СКР	2,8	3,19	0,6
6	59-Північна Долина	17.11.99	нагрітий 10% NaOH (13м ³)	2,5м ³ ГКР (15%НС1+ 5,5%БФФА+0,3% ПАР)	0**	268**	
7	1004-Борислав	23.03.00	нагрітий 10% NaOH (13м ³)	7,5м ³ ГКР (15%НС1+ 5%БФФА+0,3% ПАР)	0,54	2,45	385,8
8	31-Коханівка	25.04.00	нагрітий 10% NaOH (13м ³)	5,5м ³ СКР (15%НС1)	0,65	2,82	268,68
9	1700-Борислав	17.07.00	нагрітий 10% NaOH (13м ³)	7,5м ³ ГКР (15%НС1+ 5%БФФА+0,3% ПАР)	1,33	1,97	204,7
10	587-Битків	21.03.00	нагрітий 10% NaOH (15м ³)	3,5м ³ ГКР (15%НС1+ 4%БФФА+0,3% ПАР)	3,8	5,0	172,48
11	33-Луква	21.04.00	нагрітий 15% NaOH (13м ³)	5,5м ³ ГКР (15%НС1+ 4%БФФА+0,3% ПАР)	0,81	1,4	143,41
12	88-Струтинь	27.12.00	нагрітий 15% NaOH (26м ³)	5,5м ³ ГКР (10%НС1+ 3%HF+0,3% ПАР)	20**	288**	
13	13-Орив-Улично	19.06.01	нагрітий 10% NaOH (2м ³)	6 м ³ 15%СКР	30**	200**	
14	26-Коханівка	14.07.01 13.04.02 21.03.03	нагрітий 10% NaOH (2м ³)	6 м ³ 15%СКР	5,27	11,7	2645,35
15	228-Гвізд	30.03.01	нагрітий 10% NaOH (2м ³)	6 м ³ 15%СКР	0,79	1,94	578,53
16	360-Битків	19.04.01	нагрітий 10% NaOH (2м ³)	6 м ³ 15%СКР	1,5	1,94	81,13
17	587-Битків	19.07.01	нагрітий 10% NaOH (2м ³)	6 м ³ 15%СКР	2,33	4,87	1327,38
18	555-Битків	14.03.02	нагрітий 10% NaOH (2м ³)	6 м ³ 15%СКР	1,14	2,0	200,21
19	54-Луква	26.04.02	нагрітий 10% NaOH (2м ³)	6 м ³ 15%СКР	0,54	1,36	368,8
20	556-Битків	31.03.03	нагрітий 10% NaOH (2м ³)	6 м ³ 15%СКР	0,3	1,37	50,17
21	461-Битків	24.07.03	нагрітий 10% NaOH (2м ³)	6 м ³ 15%СКР	1,23	1,4	11,2
22	26-Коханівка	03.06.04	нагрітий 10% NaOH (2м ³)	6 м ³ 15%СКР	5,88	9,52	88,38

Результати робіт по обробленню з використанням солянокислотного розчину, які проводились на нафтових родовищах ПАТ “Укрнафта” подано у таблиці 4.4. Як приклад, на рис. 4.5 показано графік експлуатації свердловини 1604 Бориславського нафтового родовища НГВУ “Бориславнафтогаз”. Тривалість дії ефекту оброблення становив 205 діб; коефіцієнт місячної зміни видобутку – 0,950; кратність збільшення дебіту – 1,8 раз; додатковий видобуток нафти – 4105,9 тонн.

Із застосуванням термохімічних реакцій були проведені роботи і на водонагнітальних свердловинах з підвищення їх приймальності.

Найбільшого ефекту досягнуто на водонагнітальних свердловинах 61 Бугруватівського родовища і 3 Перекопівського родовища НГВУ “Охтирканафтогаз”. Приймальність свердловини 61 до проведення робіт становила близько $10 \text{ м}^3/\text{добу}$, після проведення – $304,5 \text{ м}^3/\text{добу}$.

Водонагнітальна свердловина 3 Перекопівського родовища працювала з приймальністю $90 \text{ м}^3/\text{добу}$, після проведення робіт із очищення привибійної зони пласта від парафінів і асфальтено-смолистих відкладів, приймальність збільшилась до $200 \text{ м}^3/\text{добу}$.

Проведені промислові роботи на свердловинах по технології термохімічного діяння на привибійну зону пласта дають змогу зробити наступні висновки: а) технологічна схема змішування реагентів за рахунок екзотермічних реакцій забезпечує приріст температури до 100-225 °С; б) технологія не потребує розробки додаткових пристроїв і реалізується з використанням серійних технічних засобів; в) випробування технології підтвердило її високу ефективність і доцільність подальшого впровадження.

Економічний ефект від впровадження технології склав 6,273 млн.грн. і 15686, тонн додатково видобутої нафти [98, 166, 167, 168, 169, 170].

Таблиця 4.4 – Результати впровадження технологій з термохімічного оброблення привибійних зон видобувних свердловин на родовищах ПАТ «Укрнафта» з використанням солянокислотного розчину і аміачної води

НГВУ	Свердловина, родовище	Дебіт нафти до впровадження $Q_{н\text{ь}}$ т/доб	Дебіт нафти після впровадження $Q_{н\text{ь}}$ т/доб	Додатковий видобуток, тонн
«Надвірна нафтогаз»	56 – Луква	3,0	3,6	190,0
	565 – Битків	0,7	1,6	159,0
	222 – Гвізд	4,8	6,5	120,0
	226 – Гвізд	5,0	5,8	97,5
«Долина нафтогаз»	60 – Струтинь	5,2	8,2	1349,9
	37 – Спас	0,6	0,9	147,1
	44 – Спас	4,3	6,1	146,0
	315 – Долина	0,5	1,7	349,0
	105 – Струтинь	3,4	3,7	4,29
	90 – Струтинь	0,3	0,5	265,7
	68 – Струтинь	0,2	1,3	381,2
	56 – Струтинь	2,0	2,0	4,33
	54 – Струтинь	2,4	4,0	777,7
	83 – Струтинь	1,3	2,95	375,4
	85 – Струтинь	1,8	2,2	376,4
	62 – Струтинь	3,1	4,9	209,3
	92 – Струтинь	2,8	6,5	109,7
	41 – Струтинь	3,8	5,6	18,2
	85 – Струтинь	2,5	6,5	703,3
	«Борислав нафтогаз»	1570-Борислав	0,2	0,5
1 – Коханівка		0,5	0,63	746,8
28 – Попелі		3,0	4,5	864,1
1604-Борислав		0,7	1,3	4106
24 – Попелі		1,6	4,2	195,7
«Охтирканафтогаз»	95 – Бугри	3,4	4,8	не оцінювалось
	94 – Бугри	1,2	3,1	не оцінювалось
	68 – Бугри	11,0	18,0	не оцінювалось
«Полтаванафтогаз»	65-Н.Григорів.	0,42	1,5	688,0
	55-Решетняки	0,47	4,81	268,0
	58-Решетняки	0,94	1,4	32,0
	7 – Решетняки	1,74	3,0	65,0
	6 – Юрівка	6,9	8,7	193,0
	69-Н.Григорів.	3,57	5,17	2160,0
	66 – Радченки	0,77	2,5	355,0
61-Н.Григорів.	5,77	6,5	133,0	

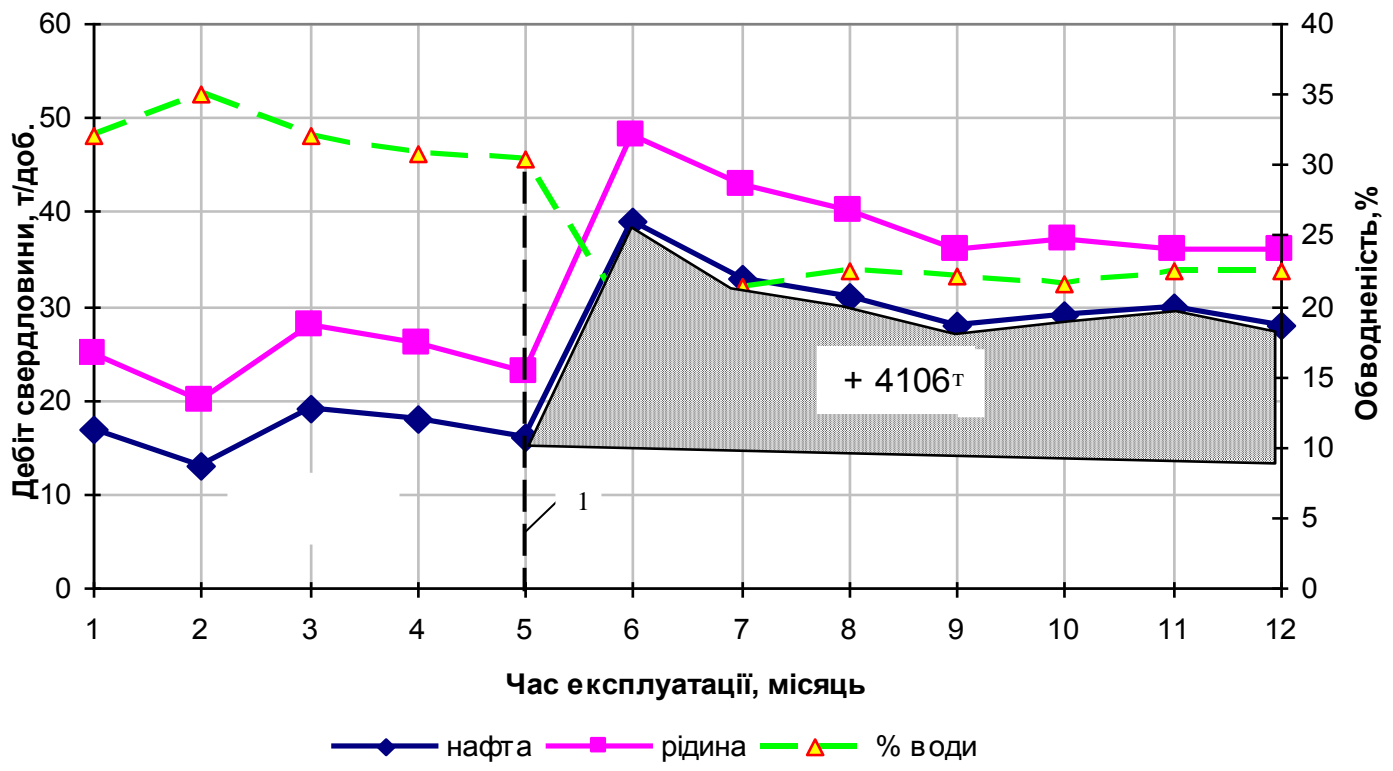


Рисунок 4.5 – Графік експлуатації свердловини 1604 Бориславського родовища:
 1 – впровадження технології

4.3 Впровадження технологій селективного оброблення свердловин з використанням кристалосольватів

Основними ознаками, які визначали доцільність проведення робіт зі створення тимчасових ізоляційних бар'єрів із кристалосольватів були:

- а) наявність в продуктивному розрізі окремих високопродуктивних або поглинаючих інтервалів, які не дають змоги ефективно впливати на інші інтервали пласта;
- б) можливість інтенсифікації припливу із малопродуктивних або збільшення приймальності слабкопоглинаючих інтервалів за умов тимчасової ізоляції високопродуктивних поглинаючих інтервалів;
- в) пластова температура в інтервалі утворення тимчасового ізоляційного ба'єру із кристалосольватів не перевищує 100°C.

При виборі свердловин для реалізації технологій виконувались наступні роботи: проводився аналіз даних термогідродинамічних і геофізичних досліджень, який давав інформацію про профіль приймальності продуктивного розрізу; збиралася інформація про конструкцію і поточний стан свердловини і її вибою; аналізувались дані про приймальність свердловини, які уможлилювали прогнозувати тиск і витрату при запомповуванні у свердловину рідин і кристалічного хлористого кальцію.

Безпосередньо перед проведенням робіт з утворення тимчасової ізоляційної структури із кристалосольватів на вибраній свердловині проводились наступні підготовчі роботи:

- 1) вибиралась технологічна схема проведення робіт;
- 2) проводився попередній розрахунок кількості реагентів, в залежності від конкретних умов свердловини;
- 3) складався і затверджувався керівником підприємства технологічний план проведення підготовчих і дослідних робіт, із урахуванням конкретних геолого-технічних умов свердловини;
- 4) проводились роботи з підготовки майданчика для розміщення обладнання і агрегатів;
- 5) проводився комплекс геофізичних і гідродинамічних досліджень для встановлення інтервалів припливу нафти, газу і води, колекторських характеристик пласта, пластових і вибійних тисків, пластової температури, стану вибою свердловини;
- 6) доставлялись на свердловину

хімреагенти і робочі рідини; 7) проводились роботи по підготовці гирла свердловини і оснастці її контрольно-вимірними приладами.

Технологію реалізували за описаною у розділі 3 послідовністю.

Після проведення робіт з тимчасової ізоляції свердловину вивели на робочий режим і провели контроль за встановленим режимом роботи, а також дослідні роботи з визначення дебіту свердловини, обводненості продукції, профілю приймальності, положення вибою свердловини і ін.

У таблиці 4.5 показано результати впровадження технології з утворенням тимчасових ізоляційних бар'єрів із кристалосольватів.

На рис. 4.6 показано, як приклад, роботу свердловини 281 Долинського родовища. Роботи з тимчасової ізоляції нижніх інтервалів пласта з наступним соляно-кислотним обробленням верхніх інтервалів проводили, як описано у розділі 3 технологією.

Ефект спостерігався протягом семи місяців, додатково видобуто 1780 тонн нафти, обводненість з 98 % знизилась до 77 %.

Як видно із поданих результатів, даний технологічний процес показав хороший результат впровадження в промислових умовах.

Таблиця 4.5 – Результати впровадження технології з утворення тимчасових ізоляційних бар'єрів із кристалосольватів

№ св-ни – родовище	Середньодобовий дебіт по нафті, т/доб.		Обводненість, %		К-сть місяців проявлення ефекту	Додатковий видобуток нафти, т
	до оброблення	після оброблення	до оброблення	після оброблення		
244 - Д	7,0	12,3	81,8	68,7	5	357,2
87- Пн.Д	6,5	8,0	90,8	83,7	2	не визначено
222-Гв.	11,3	13,5	87,4	85,6	8	322,0
226-Гв.	9,4	9,7	76,2	80,6	5	100,0
92-Стр.	7,4	11,6	45,9	45,0	4	237,3
210 - Д	13,7	14,6	64,2	60,1	3	96,4
351 – Д	2,1	4,8	87,3	71,2	5	599,6
263 - Д	0,4	1,1	95,3	90,4	3	68,7
100-Пн.Д	4,1	8,6	98,4	92,5	5	533,1
281-Д	3,9	10,2	98,0	77,0	7	1780,0
106-Стр.	2,9	6,8	72,4	64,8	2	не визначено
51-Н-Гр.	0,8	1,4	85,6	74,3	3	537,0
55-Н-Гр.	1,2	1,3	91,3	87,4	4	770,0
157-Глинс	0,5	2,7	93,4	88,2	7	523,0
29-Глинск	3,0	12,8	88,3	69,8	6	1199,0
74-Глинск	3,6	7,7	81,4	70,2	4	914,0
79-Н-Гр.	0,5	1,3	92,2	88,3	5	300,0
50-Н-Гр.	0,5	1,1	97,3	90,3	4	380,0
66-Н-Гр.	0,1	0,1	98,4	98,3	-	не визначено
52-Н-Гр.	2,29	6,46	74,7	67,3	19	201,0
60-Н-Гр.	1,1	2,7	81,6	73,2	7	275,0

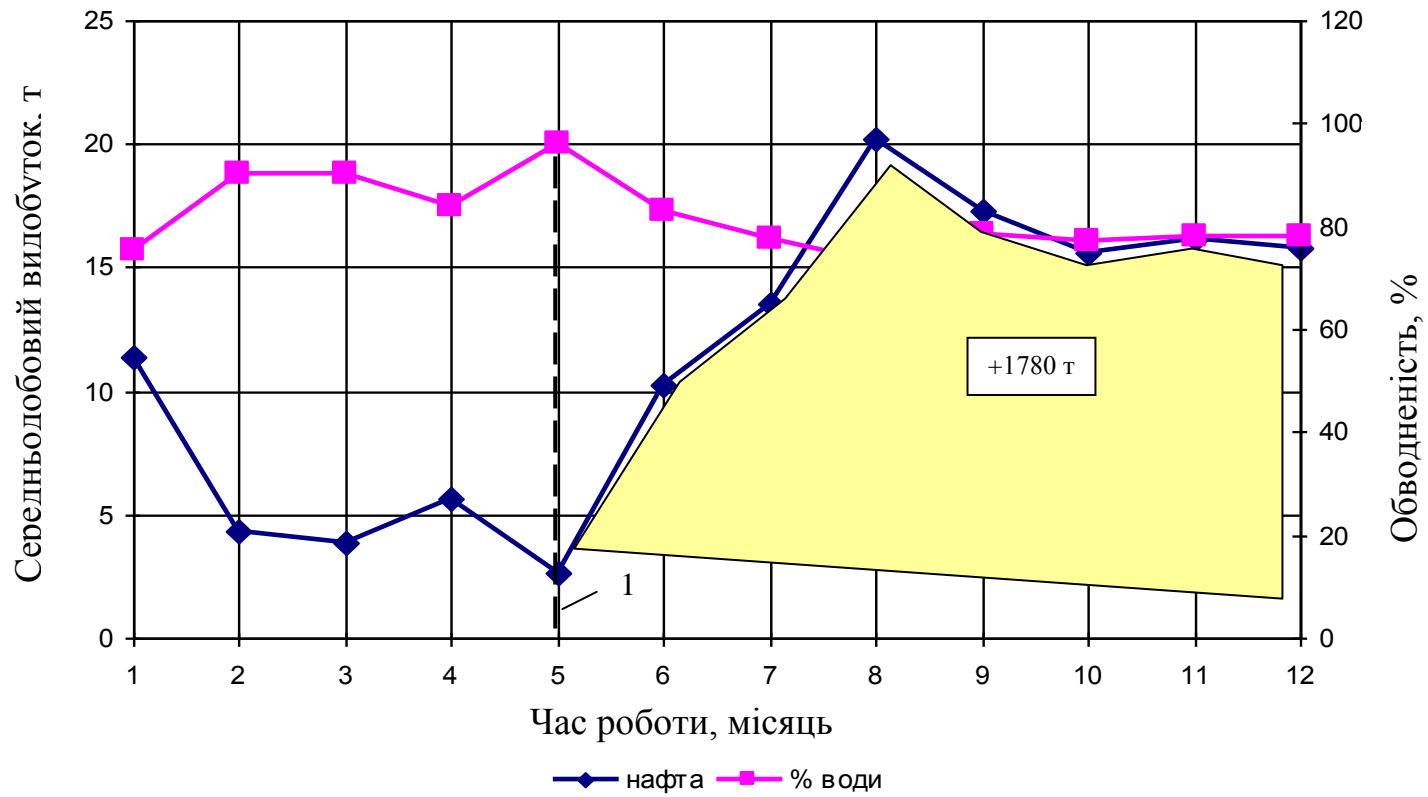


Рисунок 4.6 – Графік роботи свердловини 281 Долинського родовища
1 - впровадження технології

Висновки до четвертого розділу

1. Після нагнітання важкого побічного продукту (ВПП) у водонагнітальну свердловину 981 Муравленківського родовища в умовах неоднорідного продуктивного розрізу з метою покращення процесу витіснення нафти водою додатковий видобуток нафти за 8 місяців роботи навколишніх видобувних свердловин першого оточення склав 29320 тонн нафти, або 244 тонни додаткової нафти на 1 тонну запомпованого ВПП, що підтверджено динамікою поточного видобутку нафти і характеристикою витіснення $\Sigma Q_n - \ln Q_p$.

2. Термохімічні оброблення привибійної зони пласта з використанням лужних (аміачна вода, гідроксид натрію) та кислотних (соляна кислота), або альдегідних (формалін) розчинів здійснено у 35 видобувних свердловинах Долинського, Бориславського, Надвірнянського, Полтавського та Охтирського нафтопромислових районів. Це забезпечило додатково видобути 15686,9 тонн нафти.

3. Солянокислотне оброблення привибійних зон пласта із попереднім створенням тимчасових ізоляційних бар'єрів на основі кристалосольватів здійснено у 21 свердловині Долинського, Надвірнянського та Полтавського нафто-промислових районів. За рахунок їх проведення додатково видобуто 9193,3 тонни нафти.

4. Загалом запропоновані технології термохімічного діяння на поклад та привибійну зону пласта здійснено у водонагнітальній свердловині на одній ділянці нафтового покладу та в 52 видобувних свердловинах, що дало змогу додатково отримати понад 54000 тонн нафти.

5. Хімічні реагенти є великотонажними продуктами хімічного виробництва, не дефіцитні та порівняно дешеві, а розроблені технології не зумовлювали труднощів та ускладнень під час їх реалізації, що забезпечило отримати значний економічний ефект від їх впровадження там, де цей ефект підприємства підраховували.

ВИСНОВКИ

Дисертація є закінченою науково–дослідною роботою, в якій на основі виконаних лабораторних, теоретичних та промислових досліджень удосконалено технології діяння на привибійну зону пласта і нафтовий поклад в цілому з використанням порівняно дешевих хімічних речовин для підвищення нафтовилучення з заводнених зон покладу і продуктивності свердловин на пізній стадії розробки.

За результатами виконаних досліджень і практичних впроваджень отримано такі наукові та практичні результати.

1. Аналіз сучасного стану вивченості проблеми підвищення ефективності видобування нафти діянням на поклад і привибійну зону пласта на пізніх стадіях розробки нафтових родовищ, що характерно для умов видобування нафти в Україні, свідчать, що найбільш доцільними є фізико-хімічні методи підвищення коефіцієнта нафтовилучення із уже заводнених зон покладу і поточних дебітів видобувних свердловин, тобто методи з використанням термохімічних процесів, які ґрунтуються на екзотермічних реакціях.

2. Вперше запропоновано для підвищення нафтовилучення з заводненої зони покладу використовувати вітчизняний нафторозчинний реагент флотаксид під умовною назвою ВПП (важкий побічний продукт), що є побічним продуктом виробництва технічного оцтового ангідриду (ацетангідриду), основними складниками якого є етилендіацетат (30–50%), який добре розчиняє вуглеводні, і оцтовий ангідрид (20–40%), який екзотермічно внутрішньопластово може взаємодіяти з послідовно запомповуваними водними розчинами лугів (гідроксидів натрію, амонію, калію), що уможливорює використання їх для підвищення нафтовилучення з заводнених зон покладу з комплексним поєднанням ефектів термохімічного (тепловий ефект реакції) і змішаного (внаслідок розчинення в нафті) витіснення нафти, а також зменшення ймовірності в'язкісної нестійкості руху межі поділу (за рахунок

підвищеної в'язкості витіснювального агента та їх суміші, особливо при співвідношенні об'ємів 1:1).

3. За результатами фізичного моделювання процесів витіснення нафти ВПП і окремо основним складником ВПП – оцтовим ангідридом, з дотриманням критеріїв подібності, встановлено збільшення температури в тепловій облямівці на моделі пласта на 32–46°C за рахунок взаємодії оцтового ангідриду і луку, а зростання коефіцієнта витіснення залишкової нафти на 7–19% – за рахунок змішаного витіснення нафти ВПП.

4. На основі раціонального планування експерименту проведено дослідження і шляхом статистичного аналізу підібрано рівняння регресії коефіцієнта нафтовилучення від об'ємів ацетангідриду та аміаку.

5. Дослідженнями використання рідинних лужнокислотних розчинів, придатних для термохімічного діяння на поклад або привибійну зону пласта, встановлено: зростання проникності порового колектора, можливість утворення теплової облямівки як солянокислотним, так і лужним розчинами; приріст пластової температури в межах 12 – 23 °С; необхідні технологічні прийоми і концентрації реагентів для досягнення високої дифузії між розчинами і максимального теплового ефекту.

6. Експериментальними дослідженнями з використання кристалогідратів та кристалосольватів для проведення ізоляційних робіт у свердловинах вперше встановлено: можливість створення тимчасових ізоляційних бар'єрів (корків) виключно кристалосольватами на основі кристалічного хлориду кальцію і діетиленгліколю; технологічні прийоми здійснення і концентрації реагентів для утворення термотривких, механічно міцних і непроникних сольватних структур; термотривкість ізоляційних композицій до 110 °С у пластових умовах; збільшення композиції в об'ємі на 16–25 % у процесі затвердіння; швидкість руйнування композиції шляхом циркуляції води.

7. Розроблено ряд удосконалених технологій (із модифікаціями) підвищення нафтовилучення та інтенсифікації роботи видобувних і водонагнітальних свердловин на основі термохімічних процесів і використання:

- флотаксиду і водного розчину лугу (гідроксидів амонію, натрію, калію);

- комплексу соляної кислоти і лугу в одній технології (кислотолужне оброблення привибіїної зони), аміачної води і соляної кислоти, аміачної води і формаліну, гідроксиду натрію і соляної кислоти (за п'ятьма технологічними схемами);

- кристалічного хлористого кальцію і водного розчину діетиленгліколю (3 технології).

8. Розроблена технологія підвищення нафтовилучення шляхом нагнітання ВПП реалізовано на свердловині 981 Муравленківського родовища. В результаті цього додатковий видобуток нафти за 8 місяців роботи навколишніх свердловин склав 29320 тонн, або 244 тонни додаткової нафти на 1 тонну запомпованого ВПП.

9. Реалізація технології оброблення привибіїної зони пласта з використанням лужних (аміачна вода, гідроксид натрію) та кислотних (соляна кислота, формалін) розчинів здійснена у 35 видобувних свердловинах Долинського, Бориславського, Надвірнянського, Полтавського та Охтирського нафтопромислових районів. За рахунок їх проведення додатково видобуто понад 15000 тонн нафти.

10. Впровадження технології з використанням кристалосольватів здійснено у 21 свердловині Долинського, Надвірнянського та Полтавського нафтопромислових районів. За рахунок її проведення додатково видобуто понад 9000 тонн нафти.

Загалом, за розробленими технологіями термохімічного впливу на поклад та привибіїну зону пласта, здійсненими на одній ділянці покладу та 52 свердловинах, додатково отримано понад 54000 тонн нафти.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. СТП 320.00135390.093-2001 Технологія спрямованої термохімічної обробки з використанням потоковідхилюючих термостійких в'язких рідин на основі полімеру Полікар. Автори: Акульшин О.О., Кушнір Ю.Б. Наказ по ВАТ „Укрнафта” № від 28.12.2001 р.
2. КД-39-0135391-048-93. Інструкція по проведенню технологічного процесу декольматації привибійної зони пласта з внутрішньо свердловинним нагрівом розчинника. Укладачі: Зарубін Ю.О., Бантуш В.В., Кушнір Ю.Б. Івано-Франківськ. 1993. 18 с.
3. КД-39-0135391-047-93. Інструкція на проведення технологічного процесу підвищення продуктивності видобувних і нагнітальних свердловин на основі термокислотолужних реакцій. Укладачі: Акульшин О.І., Зарубін Ю.О., Бантуш В.В., Кушнір Ю.Б.. Івано-Франківськ. 1993. 15 с.
4. РД 39-2070855-238-88Р. Инструкция по созданию временных изоляционных барьеров из кристаллосольватов в трещинах пласта и скважинах. /А.И.Акульшин, Ю.А.Зарубин, Ю.Кушнір и др./ - Івано-Франковск, 1988, 22 с.
5. СТП 320.00135390.034-2002. Технологія ізоляції водоприпливу у видобувні свердловини з використанням водонабрякаючих полімерів. Автори: Яцків М.П., Акульшин О.О., Патра В.Д. Наказ по ВАТ „Укрнафта” № 169 від 18.06.2003 р.
6. Бойко В.С. Технологія розробки нафтових родовищ. Івано-Франківськ: Нова Зоря, 2011. 509 с.
7. Желтов Ю.П. Разработка нефтяных месторождений. Москва: Недра, 1986. 332 с.
8. Сургучев М.Л. Вторичные и третичные методы увеличения нефтеотдачи пластов. Москва: Недра, 1985. 308 с.
9. Оганов К.О. Нові методи підвищення нафтовилучення пластів. Київ: Вид-во «Наукова думка», 2005. 352 с.

10. Карп І.М. Стан і перспективи розвитку нафтогазового комплексу України. Київ: Вид-во «Наукова думка», 2005. 311 с.
11. Бойко В.С. Розробка та експлуатація нафтових родовищ. Київ: «Міжнародна економічна фундація», 2008. 488 с.
12. Чугунов В.Д., Салехов Г.С., Мухаметзянов Ф.М. О максимальном отборе нефти с месторождения при фонтанном способе эксплуатации. Москва: «Известия вузов», сер. «Нефть и газ», 1961. № 12.
13. Баишев Б.Т., Исайчев В.В., Карпова Т.И. Исследование эффективности методов регулирования процесса разработки. Москва: НТС по добыче нефти ВНИИ, вып. 40, 1971.
14. Акульшин О.О., Патра В.Д. До питання про об'єднання двох пластів в один об'єкт розробки нафтового родовища. /Розвідка і розробка нафтових і газових родовищ. (Серія „Розробка та експлуатація нафтових і газових родовищ” : Державний міжвідомчий науково-технічний збірник). Івано-Франківськ, 1998. Вип. 35. (Том 3). С. 39-46.
15. Патент України № 67393 А. Спосіб гідрофобізуючої обробки неоднорідних за проникністю пластів. Акульшин О.О., Гнип М.П., Петриняк В.А., Пилипець І.А., Немировська Л.В., Патра В.Д., Ровенчак В.А. ВАТ «Укрнафта». Зареєстр. 16.10.2006. Бюл. № 10.
16. Рудий М.І., Патра В.Д. Загущені кислоти. Загусники на основі полімерів та сополімерів акриламідру // Проблеми нафтогазової промисловості: Зб. наук. праць. Вип. 4. Київ.: 2006. С. 178 – 186.
17. Рудий М.І., Патра В.Д. Лужно-кислотні розчини як реагенти комбінованого впливу на привибійну зону пласта // Науковий вісник. ІФНТУНГ. 2007.: № 1 (15). С. 52 – 57.
18. Патент України № 71930. Спосіб заводнення неоднорідних за проникністю пластів. Гнип М.П., Акульшин О.О., Петриняк В.А., Босяк О.В., Патра В.Д., Рудий М.І., Пилипець І.А. ВАТ «Укрнафта». Зареєстр. 17.01.2005. Бюл. № 1.

19. Акульшин О.І., Патра В.Д., Акульшин О.О. Визначення гідродинамічного зв'язку між водонагнітальною свердловиною і нафтовидобувними. //Збірник науково-технічної конференції професорсько-викладацького складу Івано-Франківського державного технічного університету нафти і газу (2 частина). Івано-Франківськ, 1997. С. 14.

20. Акульшин О.О., Патра В.Д. Індикаторний метод дослідження процесу розробки нафтонасичених пластів. // Нафтова і газова промисловість. Київ: 1999. № 1. С. 34-36.

21. Акульшин О.О., Зарубін Ю.О., Височанський З.М., Патра В.Д., Кукуєв А.Г. Впровадження технології визначення гідродинамічного зв'язку і швидкості фільтрації між водонагнітальними і нафтовидобувними свердловинами Чижівського нафтового родовища НГВУ „Полтаванафтогаз”. /Матеріали науково-практичної конференції „Стан і перспективи розробки нафти і газу України”. Івано-Франківськ, 2003. С. 175–177.

22. Акульшин О.О., Зарубін Ю.О., Височанський З.М., Патра В.Д., Лилак М.М. Регулювання процесу витіснення нафти Бугруватівського родовища, з метою підвищення нафтогазовидобутку при використанні полімерної композиції Полікар. /Матеріали науково-практичної конференції „Стан і перспективи розробки нафти і газу України”. Івано-Франківськ, 2003. С. 177–180.

23. Максимов М.И. Геологические основы разработки нефтяных месторождений. Москва: “Недра”, 1975. 534 с.

24. Котяхов Ф.И., Мельникова Ю.С., Серебрянников С.А. О некоторых методах определения коэффициента нефтеотдачи пласта при вытеснении нефти водой. // Тр. ВНИИ, вып. 24. Москва: Гостоптехиздат, 1959. с. 37-63.

25. Крейг Ф.Ф. Разработка нефтяных месторождений при заводнении. Москва: «Недра», 1974. 192 с.

26. Галлямов М.Н., Рахимкулов Р.Ш. Повышение эффективности эксплуатации нефтяных скважин на поздней стадии разработки месторождений. Москва: «Недра», 1978. 207 с.

27. Патент України № 52041 А. Спосіб обмеження водопритливу у свердловину. Копач І.В., Акульшин О.О., Манюк С.В., Рудий М.І., Мачужак М.І., Патра В.Д., Кукуєв А.Г. ВАТ „Укрнафта” НГВУ „Полтаванафтогаз”. Зареєстр. 16.12.2002 р. Бюл. № 12.

28. Патент України № 72444. Спосіб обмеження водопритливу у газових та газоконденсатних свердловинах. Манюк С.В., Рудий М.І., Садов А.М., Мачужак М.І., Акульшин О.О., Грушко Є.А., Патра В.Д. ВАТ «Укрнафта». Зареєстр. 15.03.2005. Бюл. № 3.

29. Патра В.Д., Акульшин А.А. Энергосберегающая технология разработки трещиновато-пористых нефтенасыщенных пластов. /Актуальные проблемы устойчивого развития. Под общей редакцией И.В.Недина, Е.И.Сухина. Киев: О-во «Знание» Украины, 2003. С. 310-331.

30. Гуревич А.Е. Процессы миграции подземных вод, нефтей и газов. Москва: «Недра», 1969. 112 с.

31. Гунька Н.Н., Бучковская М.И. Регулирование выработки запасов нефти из многопластовых залежей. Нефтяная и газовая промышленность. Киев: 1987. № 2. С.37–39.

32. Оганов К.А. Основы теплового воздействия на нефтяной пласт. Москва: «Недра», 1967. 200 с.

33. Оганов К.А. Комбинированный метод теплового воздействия на пласт, содержащий маловязкую нефть. // В сб. Тепловые методы добычи нефти. Москва: «Наука», 1975. С. 26–32.

34. Оганов К.А., Ковтуненко В.Л., Ковбасенко Б.Б. Проблемы применения теплоносителей для повышения нефтеотдачи глубинных залежей. // Особенности разработки глубокозалегающих месторождений Украины и Белоруссии. Киев. 1988. С. 132–137.

35. Шейнман А.В., Малофеев Г.Е., Толстов Л.А. Исследование в области геотермического воздействия на пласт. // В кн. Тепловые методы добычи нефти. Москва: Наука, 1975. С. 100–106.

36. Абасов М.Т., Таиров Н.Д. Влияние температуры на проявление молекулярно-поверхностных сил в процессе теплового воздействия на пласт. //В кн. Тепловые методы добычи нефти. Москва: Наука, 1975. С. 135-142.

37. Зарубин Ю.А. Физические и технологические основы использования внутрипластовых химических реакций для извлечения нефти из недр. //Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук. Москва. 1992. 300 с.

38. Дорошенко В.М., Савенков Г.Д. О температурных процессах при внутрипластовой термохимической обработке. /Разведка и разработка нефтяных и газовых месторождений. 1977. Вып. 14. С. 64-66.

39. К вопросу определения оптимальных величин тепловых оторочек и суммарного расхода рабочих агентов при паротепловом воздействии на пласт. / Б.П.Горбиков, Р.Т.Дрампов, Н.В.Зубов и др.// В сб. Проблемы комплексного изучения и опытно-промышленного внедрения термических методов повышения нефтеотдачи пластов. Москва: ВНИИОЭНГ, 1983. С. 15–20.

40. Байбаков Н.К., Гарушев А.Р. Тепловые методы разработки нефтяных месторождений. Москва: «Наука», 1977. 288 с.

41. Бурже Ж., Сурио П., Комбану М. Термические методы повышения нефтеотдачи пластов. Москва: «Недра», 1989. 422 с.

42. Бурцев И.Б. Экспериментальные исследования нефтеотдачи при вытеснении нефти водой. // Тр. ВНИИ.1959. Вып. 24. С.11–21.

43. Вартгафик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. Москва: «Наука», 1972. 420 с.

44. Вахитов Г.Г., Кузнецов О.Л., Симкин Э.М. Термодинамика призабойной зоны нефтяного пласта. Москва: «Недра», 1978. 216 с.

45. Желтов Ю.П., Боксерман А.А., Оноприенко А.В. Исследование оптимальной технологии паротеплового воздействия на пласт по

энергетическому и экономическому критериям. Труды МИНХ и ГП, вып. 181, 1985. С. 3–15.

46. Шейнман А.В., Малофеев Г.Е., Сергеев А.А. Воздействие на пласт теплом при добыче нефти. Москва: «Недра», 1969. 255 с.

47. Чекалюк Э.Б., Оганов К.А. Тепловые методы повышения отдачи нефтяных залежей. Киев: «Наукова думка», 1979. 208 с.

48. Амелин И.Д. Внутрипластовое горение. Москва: «Недра», 1988. 230 с.

49. Панферова А.А. О температурном поле пласта при наличии в нем движущегося очага горения. // Изв. АН ЛатССР, сер. физ. и техн. наук. 1977. №6. С. 70–75.

50. Боксерман А.А. Внутрипластовое горение с заводнением при разработке нефтяных месторождений. Москва: «Недра», 1974. 168 с.

51. Желтов Ю.П. О вытеснении нефти из пластов движущимся фронтом горения. // Теория и практика добычи нефти. Ежегодник ВНИИ. Москва: Недр, 1968. С. 212–220.

52. Боксерман А.А. Исследование в области методов повышения нефтеотдачи путем сочетания заводнения с тепловым воздействием на пласт. / В кн. «Тепловые методы добычи нефти» Москва: «Наука», 1975. С. 110–116.

53. Еременко Н.В., Маслеева Н.В. Температурное поле пласта при внутрипластовом горении. // В сб. Вопросы разработки нефтяных месторождений термическими методами. Москва: ВНИИОЭНГ, 1980. С. 75–81.

54. Ефимов А.С. Экспериментальные исследования нефтеотдачи. // Уч. записки Казанского ун-та. Вопросы подземной гидромеханики, т. 124, кн. 9. Казань, 1965. С. 48–52.

55. Желтов Ю.П., Золотухин А.Б. Термогидродинамические задачи внутрипластового горения. // Проблемы теории фильтрации и механизма повышения нефтеотдачи. Москва: «Наука», 1987. С. 88–98.

56. Смолоник Л.Р. Дослідження і вдосконалення теплових методів підвищення продуктивності нафтових свердловин в різних геолого–промислових умовах.// Дисертація на здобуття наукового ступеня к.т.н. Фонди ІФДТУНГ. Івано-Франківськ. 1996. 189 с.

57. Желтов Ю.П., Коробков Е.И. Исследование начальной стадии процесса внутрипластового горения. // В сб. Исследование в области разработки нефтяных месторождений и гидродинамики пласта./ Тр. ВНИИ, вып. 47 Москва: 1973. С. 195–206.

58. Зарубин Ю.А. О конвективном переносе тепла при внутрипластовом горении нефти. Деп. в ВИНТИ 15.10.1986, № 7218-В.: Реферат статьи. // Инженерно–физический журнал, 1987. Т. 52. № 3. Минск, 1986. 508 с.

59. Зарубин Ю.А. Самовоспламенение нефти и устойчивость внутрипластового горения. // Нефтяное хозяйство, 1987. № 6. С. 38–41.

60. Рудий М.І. Нові технології кислотної дії на привибійну зону пласта. Івано-Франківськ: ПП «Галицька друкарня плюс», 2010. 296 с.

61. Мальцев Н.А., Путилов М.Ф., Чазов Г.А. О методах воздействия на призабойную зону скважин // Тр. ПермНИПИнефть. 1972. Вып. 7. С. 4–13.

62. Попов И.П., Червак Б.А. Об интенсификации притока в трещинных коллекторах // Нефтепромысловое дело и транспорт нефти. Москва: 1985. № 7. С. 20–21.

63. Рудий М.І. Кислотне діяння на нафтогазовий пласт. Том II. Кислотні системи. Івано-Франківськ: ПП «Галицька друкарня плюс», 2011. 576 с.

64. А.с. 1028837 СССР. МКИ E21B 43/27. Способ термохимической обработки призабойной зоны скважины /Алиджанов Г.А., Христенко Н.Н., Далиев И.Д., Бам С.М./ № 3300729/22–3. Заявл. 22.04.81; Опубл. 15.07.83, Бюл. № 26.

65. Азимов П.К., Чарьев О.М., Тургунов Х.М. Пути повышения эффективности термокислотных обработок скважин // Нефтепромысловое дело. Москва: 1980. №11. С.16–18.

66. А.с. 1794181 СССР. МКИ E21B 43/27. Способ термической обработки пласта /Шевченко А.К., Молчан И.А., Афанасьев Н.А. и др./ № 4866278/03. Заявл. 9.07.90; Оpubл. 7.02.93, Бюл. № 5.

67. А.с. 1427911 СССР. МКИ E21B 43/27. Способ термохимической обработки призабойной зоны пласта /Чернышева Т.Л., Гнитко В.П., Строгий А.Я., Тимашев Г.В./ № 4145799/22–03. Заявл. 20.08.86.

68. Логинов Б.Г. Интенсификация добычи нефти методом кислотной обработки. М.–Л.: Гостоптехиздат, 1951. 160 с.

69. Макеев Г.А., Санников В.А. Увеличение дебитов скважин в карбонатных коллекторах с отложением смолопарафинистых веществ // Нефтепромысловое дело. 1984. № 8. С. 21–23.

70. Балакиров Ю.А., Кроль В.С. Развитие методов воздействия на призабойную зону нефтяных скважин. Киев: Нефтяное хозяйство, 1964. №11. С. 9–12.

71. Бойко В.С., Дорошенко В.М., Савенков Г.Д. Ликвидация пробок магния и его гидрооксида в скважине и пласте. Нефтепромысловое дело. 1982. № 1. С. 16–17.

72. А.с. 787621 СССР. МКИ E21B 43/27. Способ термохимической обработки призабойной зоны скважин /Савенков Г.Д., Дорошенко В.М., Гринкевич Л.П., Бойко В.С./ № 2725759/22-3. Заявл. 6.02.79; Оpubл. 15.12.80, Бюл. № 46.

73. А.с. 562639 СССР. МКИ E21B 43/27. Способ термохимической обработки призабойной зоны скважины /Джамалов И.М., Салимов Т.И., Мамедов Н.Д./ № 171254/03. Заявл. 24.11.71; Оpubл. 25.06.77, Бюл. № 23.

74. Джамалов И.М., Салимов Т.И., Мамедов Н.Д. Повышение эффективности термохимической обработки призабойной зон скважин. Нефтепромысловое дело. 1974. №2. С. 25–27.

75. А.с. 977735 СССР. МКИ E21B 43/27. Способ терморегентной обработки скважин /Гребенников В.Т., Хлистунов В.В./ № 3276830/22–3. Заявл. 16.04.81; Оpubл. 30.11.82, Бюл. № 44.

76. А.с. 1668645 СССР. МКИ E21B 43/27. Способ термокислотной обработки зоны пласта /Сулейманов А.Б., Мамедов К.К., Ширинов А.М. и др. / № 4448074/03. Заявл. 13.04.88; Оpubл. 7.08.91, Бюл. № 29.

77. Абдулин Ф.С., Пустогов В.И., Грабилин В.Г. Изменение теплового поля в призабойной зоне пласта при взаимодействии гранулированного магния с соляной кислотой. /Разведка и разработка нефтяных и газовых месторождений. 1978. Вып. 15. С. 92–96.

78. А.с. 73628 СССР. МКИ E21B 43/27. Способ обработки нефтяных скважин /Часовников А.С./ №377304. Заявл. 12.05.47; Оpubл. 17.07.64. Бюл. №18.

79. Сулейманов Э.И. Применение термокислотной обработки для ликвидации выноса песка на месторождениях НГДУ «Ямашнефть». /Экс. –инф. ВНИИОЭНГ, сер. Нефтепромысловое дело. Вып. 18). Москва: 1977. С. 5–8.

80. А.с. 968355 СССР. МКИ E21B 43/27. Способ термохимической обработки пласта /Шафран С.Б., Шарманов А.П., Серебринников Н.В., Шафран Л.С./ № 3278853/22–3. Заявл. 23.04.81; Оpubл. 23.10.82, Бюл. № 39.

81. А.с. 442288 СССР. МКИ E21B 43/27. Способ термохимической обработки призабойной зоны скважин. /Савенков Г.Д., Бойко В.С., Сухан В.С./ № 1755205/22-3. Заявл. 6.03.72; Оpubл. 15.09.85, Бюл. № 34.

82. А.с. 1501604 СССР. МКИ E21B 43/27. Способ термохимической обработки пласта /Тарко Я.Б., Бантуш В.В., Луцик В.Г., Гринь В.С./ № 4274081/22–03. Заявл. 01.05.87.

83. Светлицкий В. М., Демченко П.Н., Зарицкий Б.В. Проблемы увеличения производительности скважин. Киев.: Вид. Паливода А.В., 2002. 228 с.

84. Патент № 25155А Україна, МКВ E21B 43/22. Спосіб термохімічної обробки привибійної зони пласта /Дочірнє підприємство „Бориславнафтогаз” ВАТ „Укрнафта”: Рудий М.І., Копач І.В., Іванов В.Ю. № 96062174. Заявл. 04.06.96; Оpubл. 25.12.98, Бюл. № 6.

85. Патент № 20551А Україна, МКВ E21B 43/27. Спосіб спиртокислотної обробки продуктивних шарів /Підприємство „Чернігівнафтогаз” ВАТ

„Укрнафта”: Рудий М.І., Гаркот В.С., Назарук С.К., Гушул В.В. № 96093670. Заявл. 24.09.96; Опубл. 15.07.97.

86. А.с. 1220405 СССР. МКИ E21B 43/27. Способ разработки залежи высоковязких углеводородов /Хаимов Р.И., Баш С.М., Новокшенов А.М./ № 3812702/22–03. Заявл. 15.11.84.

87. Бойко В.С. Обводнення газових і нафтових свердловин: у 3т. Т.2, кн.1 Особливості експлуатації свердловин. Івано-Франківськ:Нова зоря, 2011. 713 с.

88. Бойко В.С. Підземний ремонт свердловин. У 4 частинах. Частина 3. Івано-Франківськ: ІФНТУНГ, 2011. 809 с.

89. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия Москва: “Химия”, 1981. С.156–158.

90. Макогон Ю.Ф. Гидраты природных газов. Москва: Недра, 1974. 208 с.

91. Дмитренко В.І. Підвищення надійності експлуатації газоконденсатних родовищ в умовах вуглекислої корозії з застосуванням комплексного інгібітору на основі бішофіту: Автореф. Дисертації, к.т.н. – 05.15.06. Івано-Франківськ, ІФНТУНГ, 2009. 19 с.

92. Романов Б.А., Шотиди К.Х. Выбор способа термического воздействия и определения его параметров путем анализа энергетических и технологических показателей. Науч. тр. МИНХ и ГП им. И.М.Губкина, вып. 114. Москва: «Недра», 1975. С. 132–139.

93. А.с. по заявке № 4765979 (СССР). Реагент для удаления остаточной нефти из пласта./ ИФИНГ: Ю.А.Зарубин, А.И.Акульшин, В.В.Бантуш и др. Заявл. 17.10.1989, № 4765979:(Не подлежит опубликованию в открытой печати).

94. Патра В.Д., Акульшин О.І. Реагент ТПП, як ефективний інтенсифікатор нафтовидобутку. /Збірник доповідей науково–технічної конференції професорсько–викладацького складу Івано-Франківського державного технічного університету нафти і газу. (III частина Івано-Франківськ, 1996. С. 31.

95. Патра В.Д. Підвищення нафтовіддачі з використанням відходів виробництва оцтового ангідриду. /Розвідка і розробка нафтових і газових родовищ. (Серія „Розробка та експлуатація нафтових і газових родовищ”

: Державний міжвідомчий науково–технічний збірник. Івано-Франківськ, 1995. Вип. 32. С. 104–110.

96. А.с. 1297539 (СССР). Способ термохимической обработки призабойной зоны пласта. /ИФИНГ: А.И.Акульшин, В.В.Бантуш, Ю.О.Зарубин и др. Заявл. 16.07.1985, № 3928400: Зарегистр. 15.11.1986. (Не подлежит опубликованию в открытой печати).

97. А.с. 1475213 (СССР). Способ термохимической обработки призабойной зоны. /ИФИНГ: В.В.Бантуш, Ю.О.Зарубин, А.И.Акульшин, и др. – Заявл. 06.01.1987, № 4175421: Зарегистр. 22.12.1988. (Не подлежит опубликованию в открытой печати).

98. Патра В.Д., Акульшин О.І., Зарубін Ю.О. Деякі результати впровадження технології термохімічної обробки привибійної зони пласта. Київ: Нафтова і газова промисловість. 1998. № 3. С. 29–31.

99. Патра В.Д. Тимчасова ізоляція в багатопластовому об'єкті для кислотної обробки низькопроникних інтервалів пласта. /Розвідка і розробка нафтових і газових родовищ. (Серія „Розробка та експлуатація нафтових і газових родовищ” : Державний міжвідомчий науково–технічний збірник.) Івано-Франківськ, 1996. Вип. 33. С. 98–104.

100. А.с. 1215404 (СССР), МКИ³ Е 21 В 43/32, 33/138. Способ временной изоляции высокопроницаемых зон пласта. / Ю.А.Зарубин, А.И.Акульшин и др./ (Не подлежит опубликованию в открытой печати).

101. Бойко В. С. Технологія видобування нафти : підручник. Івано-Франківськ : Нова Зоря, 2012. 827 с.

102. Бойко В.С. Експлуатація свердловин у нестійких колекторах: Монографія. Київ: Книгодрук, 2004. 400 с.

103. Малофеев Г.Е. Применение термических методов воздействия на пласт. Москва: ВНИИОЭНГ, 1966. 105 с.

104. Мальцев Н.А., Путилов М.Ф., Чазов Г.А. Термогазохимическое воздействие на призабойную зону пласта. В кн. Тепловые методы добычи нефти. Москва: «Наука», 1975. С.47–53.

105. Бурдынь Т.А. Химия нефти, газа и пластовых вод : учебник для нефтяных техникумов. Москва : Недра, 1978. 278 с.

106. Желтов Ю. П. Разработка нефтяных месторождений: Учебник для вузов. Москва: Недра, 1986. 332 с.

107. Савенков Г.Д., Дорошенко В.М. Методика проектирования технологических параметров процесса внутрипластовой термохимической обработки. Изв. ВУЗ, Нефть и газ, Москва: 1978. №4. С. 35–37.

108. Гиматудинов Ш.К. Нефтеотдача коллекторов. Москва: Недра, 1970. 120 с.

109. Эфрос Д.А. Исследование фильтрации неоднородных систем. Москва: Гостоптезиздат, 1963. 351 с.

110. Бойко В.С. Обводнення газових і нафтових свердловин : монографія у 3 т. : Міжнар. екон. фундація, Т. 2 : Створення потоковідхилювальних бар'єрів і технології ізоляції. Київ. 2007. 771 с.

111. Забродин П.И. Вытеснение нефти из пласта растворителями. Москва: Недра, 1965. С.15–29.

112. Koch H.A. Miscible slug process / H.A.Koch, R.L.Slobod // J.of Petroleum Technology, № 2. 1957.

113. Slobod R.L. The effect of viscosity ratio and path length in miscible displacement in porous media /R.L.Slobod, E.J.Burcik, V.H.Cashdollar //Producers Monthly, № 8. 1959.

114. Везиров Д.Ш. Некоторые вопросы нефтеотдачи трещиновато–пористых коллекторов при заводнении. / Разработка нефтяных месторождений и гидродинамика. Тр. ВНИИНефть. Вып.13. Москва: Недра, 1965. С. 15–29.

115. Мислюк М.А., Зарубін Ю.А, Моделювання явищ і процесів у нафтогазовій промисловій справі. Навчальний підручник. Івано-Франківськ: Екор, 1999. 496 с.

116. Жданов С.А. Системная технология воздействия на пласт. Нефтяное хозяйство, 2006. №5. С. 84–86.

117. Копач І.В., Ковальський О.І., Пеленичка Л.Г. Стан і перспективи застосування теплових методів з метою підвищення видобувних можливостей свердловин в умовах Прикарпаття. Нафтова і газова промисловість. Київ: 1996. № 1.

118. Тронов В.П. Механизм образования смоло–парафиновых отложений и борьба с ними. Москва: «Недра», 1969. 192 с.

119. Шейнман А.В., Малофеев Г.Е., Сергеев А.А. Воздействие на пласт теплом при добычи нефти. Москва: «Недра», 1969. 255 с.

120. Дорошенко В.М., Савенков Г.Д. О температурных процессах при внутрипластовых термохимических обработках. //В сб. Разведка и разработка нефтяных и газовых месторождений. Вып. 14. Львов: Вища школа, 1977. С. 64–66.

121. Патра В.Д. Закачка индикатора, как один из эффективных методов контроля и управления разработкой нефтяных месторождений.// Prace Instytutu Nafty I Gazu nr 137. PL ISSN 0209-0724. Krakow, 2006. С. 813 – 820.

122. Alkaline Injection for Enhanced Oil Recovery – A status Report / E.M. Mayer, R.L.Berg, I.D.Carmichael et all. – I.P.T., Ian, 1983. p. 209–220.

123. Качмар Ю.Д., Світлицький В.М., Синюк Б.Б., Яремійчук Р.С. Інтенсифікація припливу вуглеводнів у свердловину. Львів: Центр Європи. Книга I. 2004. 352 с. Книга II. 2005. 414 с.

124. Бойко Р.В. Видобування газу і нафти із тріщинуватих колекторів. Івано-Франківськ: Вид-во «Нова зоря», 2016. 486 с.

125. Бойко В.С., Савенков Г.Д., Дорошенко В.М. Технологические основы и опыт применения внутрипластовых термохимических обработок. Нефтяная и газовая про–сть, Москва:1982. № 2. С. 35–38.

126. Усманова Ф.М. Механизм воздействия щелочи на нефть в процессе щелочного заводнения. РНТС. Нефтепромысловое дело, 1983. № 8. С.4–6.

127. Балепин А.А., Усманова Ф.М., Верес С.П. Влияние температур на расход щелочи в процессе термощелочного воздействия на пласт. РНТС. Нефтепромысловое дело. Москва: 1983. № 9. С.1–2.

128. Jennings A.V., Jr. A study of Caustic Solution – Gruid Oil intertueine Tensions. – SPEI., Iune, 1975. p. 197–202.

129. Зарубин Ю.О. Обменная модель вытеснения в пористой среде. // В сб. Разведка и разработка нефтяных и газовых месторождений. Львов: Свит, 1990. С. 99–102.

130. Зарубин Ю.А. Обменная модель вытеснения нефти водой. // В сб. Математическое и физическое моделирование процессов разработки нефтяных месторождений и методов повышения нефтеотдачи пластов / Тезисы докладов. Казань. 1990. С. 93-94.

131. А.с. 976040 (СССР). Способ термохимической обработки призабойной зоны пласта. /ИФИНГ: Н.А.Столяров, Г.Д.Савенков, Ю.О.Зарубин и др. – Заявл. 27.02.1981, № 3257933: Опубл. 23.11.1982, Б.И. № 43.

132. Светлицкий В.М., Демченко Г.Н., Зарицкий Б.В.. Проблемы увеличения производительности скважин. Киев: Изд. Паливода А.В. 2002. 228 с.

133. Кристиан М., Сокол С., Константинеску А. Увеличение продуктивности и приемистости скважин. Москва: Недра, 1985. 184 с.

134. Бурдынь Т.А., Горбунов А.Т., Лютин Л.В., Сургучев М.Л. и др. Методы увеличения нефтеотдачи пластов при заводнении. Москва: Недра, 1983. 192 с.

135. Сургучев М.Л., Колганов В.И., Гавура А.В., Михневич В.Г. и др. Извлечение нефти из карбонатных коллекторов. Москва: Недра, 1987. 230 с.

136. Патент України № 34745 А. Спосіб термохімічної обробки свердловин. Манюк С.В., Рудий М.І., Кукуєв А.Г., Патра В.Д., Козак К.Г., Лобойко Л.М., Акульшин О.О. ВАТ „Укрнафта” НГВУ „Полтаванафтогаз”. Зареєстр. 15.03.2001 р.

137. Гришаненко В.П., Зарубін Ю.О., Дорошенко В.М. та ін. Наукові основи вдосконалення систем розробки родовищ нафти і газу. Київ: ДП «Науканафтогаз» НАК «Нафтогаз України», 2014. 456 с.

138. Дорошенко В.М. Методологічні та технологічні основи комплексної інтенсифікуючої та ізолюючої дії на систему "свердловинопласт" дис. д-ра техн.

наук: 05.15.06 / Івано-Франківський держ. технічний ун-т нафти і газу. Івано-Франківськ, 1996. 250 с.

139. Малофеев Г.Е. Экспериментальные данные о теплообмене между пластом и окружающими породами. Нефтяное хозяйство, 1974. № 1. С. 42–46.

140. Гусейн-Заде А.М., Иванов В.И., Коробков Е.И. и др. Технология осуществления и методы расчета процесса термо–газохимического воздействия на призабойную зону скважин. //Тр. МИНГ им. И.М.Губкина, вып. 214. 1989. С. 57–63.

141. Гудок Н.С. Изучение физических свойств пористых сред. Москва: Недра, 1970. 208 с.

142. А.с. 1380334 СССР, МКИ E21B33/13. Способ тампонирования трещин в удаленной от скважины зоне пласта /А.с. В.С.Бойко, И.Н.Купер/. №4041560/22–3. Заявл. 24.03.86.

143. Яремійчук Р.С., Яремійчук Я.С. Освоєння свердловин. Львів: Центр Європи, 2007. 368 с.

144. Глинка Н.Л. Общая химия. 30-е изд., испр. Москва: 2003. 728 с.

145. Блажевич В.А., Умрихина Е.Н. Методы изоляции пластов при бурении и эксплуатации скважин. Москва: ВНИИОЭНГ, 1972. 64 с.

146. Блажевич В.А., Умрихина Е.Н. Новые методы ограничения притока воды в нефтяные скважины. Москва: «Недра», 1974. 163 с.

147. Поддубный Ю.А., Сазонова В.М., Сидоров И.А. и др. Применение новых водоизолирующих материалов для ограничения притока вод в нефтяные скважины. Москва: ВНИИОЭНГ, 1977. 163 с.

148. Юмадилов А.Ю. Изоляция пластовых вод. Москва: Недра, 1976. 11с.

149. Савенков Г.Д., Бойко В.С. Расчет процессов интенсификации притока, освоения и эксплуатации скважин. Львов: «Вища школа», 1986. 160 с.

150. Зезекало І.Г. Хіміко-технологічні проблеми підвищення надійності видобутку вуглеводнів шляхом застосування аміаку та його похідних: Автореф. дисертації – 05.15.06. Київ: ВАТ «УкрНГІ», 1996. 39 с.

151. Амиров А.Д., Карапетов К.А., Лемберанский Ф.Д. и др. Справочная книга по текущему и капитальному ремонту нефтяных и газовых скважин. Москва: «Недра», 1979. С. 282–298.
152. Сидоров И.А. Некоторые направления совершенствования изоляционных работ в скважинах. Нефтяное хозяйство, 1977. № 12. С. 41–43.
153. Зарубин Ю.А. Оценка качества изоляционных работ. РНТС Нефтепромысловое дело, 1982. № 2. С. 24–26.
154. Умрихина Е.Н., Блажевич В.А. Изоляция притока пластовых вод в нефтяных скважинах. Москва: «Недра», 1966. 164 с.
155. Вахитов Г.Г., Кузнецов О.Л., Симкин Э.М. Термодинамика призабойной зоны нефтяного пласта. Москва: «Недра», 1978. 216 с.
156. Булатов А.И., Кочмар Ю.Д., Маляренко П.П. и др. Освоение скважины. Москва: ООО «Недра-Бизнесцентр», 1999. 472 с.
157. Мислюк М.А. Рибчич І.Й., Яремійчук Р.С. Буріння свердловин: Довідник, АТ «Агронафта». Київ: Інтерпрес ЛТД, 2002. т. 4.
158. Мирзаджанзаде А.Х., Минцевич В.И., Титков Н.И. Повышение качества цементирования нефтяных и газовых скважин. Москва: Недрра, 1975. 232 с.
159. Бойко В.С., Бойко Р.В. Підземна гідрогазомеханіка. Львів: Апріорі, 2007. С.452.
160. А.с. 601396 (СССР). Способ внутрислоевого термохимической обработки скважин. /ИФИНГ: Г.Д.Савенков, В.М.Дорошенко, В.С.Сухан, В.С.Бойко, Ю.О.Зарубин, В.Е.Янив. Заявл. 17.07.1975, № 2157347: Опубл. 30.03.1978, Б.И. № 3.
161. А.с. 978966 (СССР). Способ внутрислоевого термохимической обработки. /ИФИНГ: Г.Д.Савенков, В.М.Дорошенко, Н.А.Столяров, В.С.Бойко, Ю.О.Зарубин. Заявл. 13.03.1981, № 325988: Зарегистр. 09.08.1982. (Не подлежит опубликованию в открытой печати).
162. Зарубін Ю.О., Єгер Д.О., Патра В.Д. Декольматація привибійної зони пласта з внутрішньосвердловинним нагрівом розчинника. /Збірник статей науково-технічної конференції професорсько-викладацького складу Івано-

Франківського державного технічного університету нафти і газу. Івано-Франківськ, 1995. С. 57.

163. Акульшин О.І., Патра В.Д. Технологія термохімічної обробки свердловин. / Матеріали 5-ої Міжнародної конференції „Нафта–Газ України–98”, Полтава, 1998. С. 142.

164. Бойко В.С., Бойко Р.В., Грибовський Р.В. та ін. Видобування нафти в ускладнених умовах. За ред. В.С.Бойка. Івано-Франківськ: Нова Зоря, 2013. 771с.

165. Соколовский Э.В., Соловьев Г.В., Тренчинов Ю.А. Индикаторные методы изучения нефтегазоносности пластов. Москва: Недра, 1978. 157 с.

166. Рудий М.І., Патра В.Д. Нові технології термохімічної дії на продуктивний пласт для інтенсифікації видобування вуглеводнів на родовищах України. /Нафтогазова енергетика. Всеукраїнський науково–технічний журнал. Київ: 2008. № 1(6). С. 14 – 22.

167. Гужновский Л.П., Балашова Т.В. Экономическая оценка тепловых методов повышения нефтеотдачи пластов. // В кн. Тепловые методы добычи нефти. Москва: «Наука», 1975. С. 79–82.

168. Желтов Ю.П. Обзор результатов опытно–промышленных работ в области тепловых методов повышения нефтеотдачи пластов. / В сб. Тепловые методы добычи нефти. Москва: «Наука», 1975. С. 11–21.

169. Патент України № 84839. Спосіб обмеження водоприпливу у свердловину. Патра В.Д., Рудий М.І., Височанський З.М., Зазуляк О.М., Здольник Г.П., Верба Ю.В. Зареєстр. 11.11.2013. Бюл. № 21.

170. Патент України № 96360. Індикаторний спосіб вибору свердловин для проведення методів інтенсифікації на родовищі чи її ділянці. Патра В.Д., Рудий М.І., Зазуляк О.М., Здольник Г.П., Верба Ю.В., Нікітін В.О. Зареєстр. 10.02.2015. Бюл. № 3.

ДОДАТКИ

ДОДАТОК А

**Акт про впровадження технології по термохімічній обробці
привибійної зони свердловин на родовищах ВАТ «Укрнафта»**

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Заступник Голови Правління
ВАТ «Укрнафта»
Гнип М.П.
2009 р.



А К Т

про впровадження результатів дисертаційної роботи
**Патри Володимира Даниловича «УДОСКОНАЛЕННЯ МЕТОДІВ
РЕГУЛЮВАННЯ РОЗРОБКИ НАФТОВИХ РОДОВИЩ ШЛЯХОМ
ЗАСТОСУВАННЯ ТЕРМОХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ»**

Ми, що нижче підписались, начальник управління видобутку нафти і газу ВАТ «Укрнафта» Красько В.І., начальник технічного управління ВАТ «Укрнафта» Лігоцький М.В., склали даний акт про те, що дійсно на родовищах ВАТ «Укрнафта» протягом 1990 – 2008 років впроваджено технологію по термохімічній обробці привибійної зони свердловини, яка розроблена у дисертаційній роботі Патри В.Д. та відображена в таблиці А1 даного акту.

Термохімічну обробку свердловин здійснено у 35 видобувних свердловинах Долинського, Бориславського, Надвірнянського, Охтирського та Полтавського нафтопромислових районів. За рахунок їх проведення додатково видобуто понад 15000,0 тонн нафти.

Начальник управління видобутку нафти і газу ВАТ «Укрнафта»


Красько В.І.

Начальник технічного управління
ВАТ «Укрнафта»


Лігоцький М.В.

Таблиця А1

Результати впровадження промислових робіт по термохімічній обробці
привибійної зони свердловин на родовищах ВАТ «Укрнафта».

НГВУ	Свердловина, родовище	Дебіт нафти до впроваджен ня, $Q_{нв}$ т/доб	Дебіт нафти після впровадження, $Q_{нв}$ т/доб	Додатковий видобуток, тонн
«Надвірнанафтогаз»	56 – Луква	3,0	3,6	190,0
	565 – Битків	0,7	1,6	159,0
	222 – Гвізд	4,8	6,5	120,0
	226 – Гвізд	5,0	5,8	97,5
«Долинанфтогаз»	60 – Струтень	5,2	8,2	1349,9
	37 – Спас	0,6	0,9	147,1
	44 – Спас	4,3	6,1	146,0
	315 – Долина	0,5	1,7	349,0
	105 – Струтень	3,4	3,7	4,29
	90 – Струтень	0,3	0,5	265,7
	68 – Струтень	0,2	1,3	381,2
	56 – Струтень	2,0	2,0	4,33
	54 – Струтень	2,4	4,0	777,7
	83 – Струтень	1,3	2,95	375,4
	85 – Струтень	1,8	2,2	376,4
	62 – Струтень	3,1	4,9	209,3
	92 – Струтень	2,8	6,5	109,7
	41 – Струтень	3,8	5,6	18,2
	85 – Струтень	2,5	6,5	703,3
	«Бориславнафтогаз»	1570-Борислав	0,2	0,5
1 – Коханівка		0,5	0,63	746,8
28 – Попелі		3,0	4,5	864,1
1604 – Борислав		0,7	1,3	4106
24 – Попелі		1,6	4,2	195,7
«Охтирканафтогаз»	95 – Бугри	3,4	4,8	-
	94 – Бугри	1,2	3,1	-
	68 – Бугри	11,0	18,0	-
«Полтаванафтогаз»	65 – Н.Григорів.	0,42	1,5	688,0
	55 – Решетняки	0,47	4,81	268,0
	58 – Решетняки	0,94	1,4	32,0
	7 – Решетняки	1,74	3,0	65,0
	6 – Юрівка	6,9	8,7	193,0
	69 – Н.Григорів.	3,57	5,17	2160,0
	66 – Радченки	0,77	2,5	355,0
	61 – Н.Григорів.	5,77	6,5	133,0

Перший заступник з наукової роботи НДПІ ВАТ «Укрнафта» І.М.Купер

Начальник відділу техніко-економічних досліджень НДПІ

Т.А.Бабій



ДОДАТОК Б

**Акт про впровадження технології по утворенні тимчасових
ізоляційних бар'єрів із кристалосольватів на родовищах ВАТ «Укрнафта»**

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Заступник Голови Правління
ВАТ «Укрнафта»
Грип М.П.
«_____» _____ 2009 р.



А К Т

про впровадження результатів дисертаційної роботи
**Патри Володимира Даниловича «УДОСКОНАЛЕННЯ МЕТОДІВ
РЕГУЛЮВАННЯ РОЗРОБКИ НАФТОВИХ РОДОВИЩ ШЛЯХОМ
ЗАСТОСУВАННЯ ТЕРМОХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ»**

Ми, що нижче підписались, начальник управління видобутку нафти і газу ВАТ «Укрнафта» Красько В.І., начальник технічного управління ВАТ «Укрнафта» Лігоцький М.В., склали даний акт про те, що дійсно на родовищах ВАТ «Укрнафта» протягом 1988 – 2008 років впроваджено технологію по утворенні тимчасових ізоляційних бар'єрів із кристалосольватів, яка розроблена у дисертаційній роботі Патри В.Д. та відображена в таблиці А2 даного акту.

Обробки свердловин з використанням кристалосольватів здійснені у 21 свердловинах Долинського, Надвірнянського та Полтавського нафтопромислових районів. За рахунок їх проведення додатково видобуто понад 9000,0 тонн нафти.

Начальник управління видобутку нафти і
газу ВАТ «Укрнафта»

Красько В.І.

Начальник технічного управління
ВАТ «Укрнафта»

Лігоцький М.В.

Таблиця А2

Деякі результати впровадження технології по утворенні тимчасових ізоляційних бар'єрів із кристалосольватів

№ св-ни	Середньодобовий дебіт по нафті, т/доб.		Обводненість, %		Число місяців проявлення ефекту	Додатковий видобуток нафти, т
	до обробки	після обробки	до обробки	після обробки		
244 - Д	7,0	12,3	81,8	68,7	5	357,2
87- Пн.Д	6,5	8,0	90,8	83,7	2	не визначено
222-Гв.	11,3	13,5	87,4	85,6	8	322,0
226-Гв.	9,4	9,7	76,2	80,6	5	100,0
92-Стр.	7,4	11,6	45,9	45,0	4	237,3
210 - Д	13,7	14,6	64,2	60,1	3	96,4
351 - Д	2,1	4,8	87,3	71,2	5	599,6
263 - Д	0,4	1,1	95,3	90,4	3	68,7
100-Пн.Д	4,1	8,6	98,4	92,5	5	533,1
281-Д	3,9	10,2	98,0	77,0	7	1780,0
106-Стр.	2,9	6,8	72,4	64,8	2	не визначено
51-Н-Гр.	0,8	1,4	85,6	74,3	3	537,0
55-Н-Гр.	1,2	1,3	91,3	87,4	4	770,0
157-Глинс	0,5	2,7	93,4	88,2	7	523,0
29-Глинск	3,0	12,8	88,3	69,8	6	1199,0
74-Глинск	3,6	7,7	81,4	70,2	4	914,0
79-Н-Гр.	0,5	1,3	92,2	88,3	5	300,0
50-Н-Гр.	0,5	1,1	97,3	90,3	4	380,0
66-Н-Гр.	0,1	0,1	98,4	98,3	-	-
52-Н-Гр.	2,29	6,46	74,7	67,3	19	201,0
60-Н-Гр.	1,1	2,7	81,6	73,2	7	275,0

Перший заступник з наукової роботи НДПІ ВАТ «Укрнафта»  І.М.Купер

Начальник відділу техніко-економічних досліджень НДПІ  Ф.А.Бабій



ДОДАТОК В

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

Публікації в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. **Патра В.Д.** Закачка индикатора, как один из эффективных методов контроля и управления разработкой нефтяных месторождений. //Prace Instytutu Nafty i Gazu nr 137. PL ISSN 0209–0724, Krakow, 2006. С. 813 – 820.

2. **Патра В.Д.** Підвищення нафтовіддачі з використанням відходів виробництва оцтового ангідриду /*Розвідка і розробка нафтових і газових родовищ.* (Серія „Розробка та експлуатація нафтових і газових родовищ” : Державний міжвідомчий науково-технічний збірник.) Івано-Франківськ. 1995. Вип. 32. С. 104–110.

3. **Патра В.Д.** Тимчасова ізоляція в багатопластовому об’єкті для кислотної обробки низькопроникних інтервалів пласта /*Розвідка і розробка нафтових і газових родовищ.* (Серія „Розробка та експлуатація нафтових і газових родовищ” : Державний міжвідомчий науково–технічний збірник.) Івано-Франківськ. 1996. Вип. 33. С. 98–104.

4. Акульшин О.О., **Патра В.Д.** До питання про об’єднання двох пластів в один об’єкт розробки нафтового родовища /*Розвідка і розробка нафтових і газових родовищ.* (Серія „Розробка та експлуатація нафтових і газових родовищ”: Державний міжвідомчий науково-технічний збірник.) Івано-Франківськ. 1998. Вип. 35. (Том 3) С. 39–46.

5. **Патра В.Д.**, Акульшин О.І., Зарубін Ю.О. Деякі результати впровадження технології термохімічної обробки привибійної зони пласта // *Нафтова і газова промисловість.* 1998. № 3. С. 29–31.

6. Акульшин О.О., **Патра В.Д.** Індикаторний метод дослідження процесу розробки нафтонасичених пластів /*Нафтова і газова промисловість.* 1999. № 1. С. 34–36.

7. **Патра В.Д.** Використання відходів виробництва оцтового ангідриду для підвищення ефективності нафтовилучення /*Енергетика: економіка, технології, екологія.* 2001. №2. С. 51–54.

8. **Патра В.Д.**, Акульшин А.А. Энергосберегающая технология разработки трещиновато–пористых нефтенасыщенных пластов /*Актуальные проблемы устойчивого развития*. Под общей редакцией И.В.Недина, Е.И.Сухина. К.: О–во «Знание» Украины. 2003. С. 310–331.

9. Височанський З.М., **Патра В.Д.**, Бандура В.В. Водонабрякаючий полімерний матеріал ПОЛКАР, як один з ефективних хімічних реагентів з обмеження водоприпливу у видобувних свердловинах. /*Розвідка і розробка нафтових і газових родовищ*. (Серія „Розробка та експлуатація нафтових і газових родовищ” : Державний міжвідомчий науково-технічний збірник.) Івано-Франківськ. 2005. № 1 (14) С. 108–112.

10. Рудий М.І., **Патра В.Д.** Загущені кислоти. Загусники на основі полімерів та сополімерів акриламідру // *Проблеми нафтогазової промисловості*: Зб. наук. праць. Вип. 4. Київ. 2006. С.178 – 186.

11. Рудий М.І., **Патра В.Д.** Лужно–кислотні розчини як реагенти комбінованого впливу на привибійну зону пласта // *Науковий вісник ІФНТУНГ*. Івано-Франківськ. 2007. №1 (15). С.52–57.

12. Рудий М.І., **Патра В.Д.** Нові технології термохімічної дії на продуктивний пласт для інтенсифікації видобування вуглеводнів на родовищах України. // *Нафтогазова енергетика*. Всеукраїнський науково–технічний журнал. Київ. 2008. № 1(6). С. 14 – 22.

Публікації, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

13. Зарубін Ю.О., Єгер Д.О., **Патра В.Д.** Декольматація привибійної зони пласта з внутрішньосвердловинним нагрівом розчинника /*Збірник статей науково-технічної конференції професорсько-викладацького складу Івано-Франківського державного технічного університету нафти і газу*. Івано-Франківськ. 1995. с. 57.

14. **Патра В.Д.**, Акульшин О.І. Реагент ТПП, як ефективний інтенсифікатор нафтовидобутку /*Збірник доповідей науково-технічної конференції професорсько-викладацького складу Івано-Франківського*

державного технічного університету нафти і газу. (III частина) Івано-Франківськ. 1996. с 31.

15. Акульшин О.І., **Патра В.Д.**, Акульшин О.О. Визначення гідродинамічного зв'язку між водонагнітальною свердловиною і нафтовидобувними / *Збірник науково-технічної конференції професорсько-викладацького складу Івано-Франківського державного технічного університету нафти і газу (2 частина)*. Івано-Франківськ. 1997. с. 14.

16. Акульшин О.І., **Патра В.Д.** Технологія термохімічної обробки свердловин. / *Матеріали 5-ої Міжнародної конференції „Нафта–Газ України–98”*. Полтава. 1998. С. 142.

17. Акульшин О.О., Зарубін Ю.О., Височанський З.М., **Патра В.Д.**, Лилак М.М. Регулювання процесу витіснення нафти Бугруватівського родовища, з метою підвищення нафтогазовидобутку при використанні полімерної композиції Полікар. / *Матеріали науково-практичної конференції „Стан і перспективи розробки нафти і газу України”*. Івано-Франківськ. 2003. С. 177 – 180.

18. Акульшин О.О., Зарубін Ю.О., Височанський З.М., **Патра В.Д.**, Кукуєв А.Г. Впровадження технології визначення гідродинамічного зв'язку і швидкості фільтрації між водонагнітальними і нафтовидобувними свердловинами Чижівського нафтового родовища НГВУ „Полтаванафтогаз”. / *Матеріали науково-практичної конференції „Стан і перспективи розробки нафти і газу України”*. Івано-Франківськ. 2003. С. 175–177.

Авторські свідоцтва і патенти:

19. Патент України № 34745 А. Спосіб термохімічної обробки свердловин. Манюк С.В., Рудий М.І., Кукуєв А.Г., **Патра В.Д.**, Козак К.Г., Лобойко Л.М., Акульшин О.О. ВАТ „Укрнафта” НГВУ „Полтаванафтогаз”. Зареєстр. 15.03.2001 р.

20. Патент України № 52041 А. Спосіб обмеження водоприпливу у свердловину. Копач І.В., Акульшин О.О., Манюк С.В., Рудий М.І.,

Мачужак М.І., **Патра В.Д.**, Кукуєв А.Г. ВАТ „Укрнафта” НГВУ „Полтаванафтогаз”. Зареєстр. 16.12.2002 р. Бюл. № 12.

21. Патент України № 71930. Спосіб заводнення неоднорідних за проникністю пластів. Гнип М.П., Акульшин О.О., Петриняк В.А., Босяк О.В., **Патра В.Д.**, Рудий М.І., Пилипець І.А. ВАТ «Укрнафта». Зареєстр. 17.01.2005. Бюл. № 1.

22. Патент України № 72444. Спосіб обмеження водопрпливу у газових та газоконденсатних свердловинах. Манюк С.В., Рудий М.І., Садов А.М., Мачужак М.І., Акульшин О.О., Грушко Є.А., **Патра В.Д.** ВАТ «Укрнафта». Зареєстр. 15.03.2005. Бюл. № 3.

23. Патент України № 67393 А. Спосіб гідрофобізуючої обробки неоднорідних за проникністю пластів. Акульшин О.О., Гнип М.П., Петриняк В.А., Пилипець І.А., Немировська Л.В., **Патра В.Д.**, Ровенчак В.А., ВАТ «Укрнафта», Зареєстр. 16.10.2006. Бюл. № 10.

24. Позитивне рішення на винахід „Спосіб дослідження газового пласта” Височанський З.М., **Патра В.Д.**, Зарубін Ю.О., Синюк Б.Б. КП НВФ „Нафтовик-1”. Індекс МПК 7E21B49/00.

25. Патент України № 84839. Спосіб обмеження водопрпливу у свердловину. **Патра В.Д.**, Рудий М.І., Височанський З.М., Зазуляк О.М., Здольник Г.П., Верба Ю.В. Зареєстр. 11.11.2013. Бюл. № 21.

26. Патент України № 96360. Індикаторний спосіб вибору свердловин для проведення методів інтенсифікації на родовищі чи її ділянці. **Патра В.Д.**, Рудий М.І., Зазуляк О.М., Здольник Г.П., Верба Ю.В., Нікітін В.О. Зареєстр. 10.02.2015. Бюл. № 3.

Керівні документи на розроблені технологічні процеси:

27. СТП 320.00135390.034-2002. Технологія ізоляції водопрпливу у видобувні свердловини з використанням водонабрякаючих полімерів. Автори: Яцків М.П., Акульшин О.О., **Патра В.Д.** Наказ по ВАТ „Укрнафта” № 169 від 18.06.2003 р.