

Борис Владимирович ГРИГОРЬЕВ¹
Игорь Романович ПОТОЧНЯК²

УДК 622.245.543

**ИЗУЧЕНИЕ ФИЛЬТРАЦИОННО-ЕМКОСТНЫХ
СВОЙСТВ ПОРОД ПРИ ФИЛЬТРАЦИИ
РАСТВОРА СЕЛИТРЫ В ТЕХНОЛОГИИ
ТЕРМОГАЗОХИМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ПЛАСТ***

¹ кандидат технических наук, заведующий
кафедрой экспериментальной физики и нанотехнологий,
Тюменский государственный университет
b.v.grigorev@utmn.ru

² магистрант кафедры механики многофазных систем,
Тюменский государственный университет
i.r.potochnyak@utmn.ru

Аннотация

В работе исследовано влияние бинарного раствора аммиачной селитры на фильтрационно-емкостные свойства образцов кернового материала. Последовательно выполнены несколько серий экспериментов. Каждая серия проведена при заданных пластовых условиях по методу стационарной двухфазной фильтрации. В первой серии получены кривые относительной фазовой проницаемости (ОФП) при фильтрации модели пластовой воды и нефти; на следующем этапе проводилась закачка в пласт одного из двух компонентов бинарной смеси — концентрированного раствора аммиачной селитры,

* Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках реализации проекта по Постановлению Правительства № 218 от 9 апреля 2010 г., по договору № 02. G 25.31.0180 АО «Сибнефтемаш» совместно с ФГАОУ ВО «Тюменский государственный университет».

Цитирование: Григорьев Б. В. Изучение фильтрационно-емкостных свойств пород при фильтрации раствора селитры в технологии термогазохимического воздействия на пласт / Б. В. Григорьев, И. Р. Поточняк // Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. 2017. Том 3. № 4. С. 99-109. DOI: 10.21684/2411-7978-2017-3-4-99-109

то есть производилось изменение физико-химических свойств коллектора, после чего повторялся эксперимент двухфазной фильтрации «модель пластовой воды — нефть». В качестве объекта исследования были взяты терригенные и карбонатные образцы керна материала. Каждой серии экспериментов для одних и тех же образцов предшествовали экстракция, сушка, насыщение пластовой водой, центрифугирование при идентичных условиях, термодинамические условия проведения экспериментов были одинаковыми. Установлено, что 60%-ый раствор аммиачной селитры оказывает различное влияние на относительную фазовую проницаемость пород в зависимости от их литологического состава. Так, для карбонатных пород проницаемость по воде выросла, а по нефти незначительно понизилась, в то время как для терригенных существенно понизилась для обеих фаз. Объяснение указанного явления могло состоять в образовании новых минералов на контакте селитры с минеральным скелетом в первую очередь карбонатной породы, при высоких давлении и температуре. Методом рентгеноструктурного анализа определены минеральный состав пробы, полученной длительным выпариванием при температуре 75-105 °С раствора селитры с основным породообразующим минералом карбонатных пород — карбонатом кальция. Результаты расшифровки дифрактограмм показали отсутствие новых кристаллических структур кроме исходных, что исключает химические факторы влияния селитры на минералы карбонатных пород.

Ключевые слова

Бинарные растворы, селитра, фильтрационно-емкостные свойства, относительные фазовые проницаемости, керна исследования.

DOI: 10.21684/2411-7978-2017-3-4-99-109

Введение

В настоящее время тепловые методы увеличения коэффициента нефтеотдачи играют большую роль в нефтедобывающей промышленности и не имеют альтернативы в случае, когда речь заходит о разработке месторождения, которое содержит высоковязкую нефть. Среди тепловых методов выделяется метод термогазохимического воздействия на основе бинарных смесей (БС), который, как утверждают его разработчики, не заводняют пласт. Применение данного метода не требует развитой инфраструктуры и является более ресурсосберегающим по сравнению с другими тепловыми методами на водной основе.

Водные растворы реагентов БС (селитра и инициатор реакции разложения – нитрит натрия) закачивают в скважину по разным каналам. Они вступают в контакт в призабойной зоне пласта и реагируют, выделяя тепло и газ, уходящие в пласт под давлением, создаваемым реакцией. При этом, при протекании реакции в неблагоприятных условиях — в смеси с жидкими компонентами коллектора (нефтью и водой) реакция замедляется и становится возможным проникновение селитры вглубь коллектора через микротрещины и поры. Вследствие этого концентрация селитры в бинарной смеси уменьшается и часть селитры может остаться без окислителя, заполнив поровое пространство коллектора. В

связи с этим возникает потребность в проведении ряда экспериментов по определению относительных фазовых проницаемостей образцов породы до насыщения селитрой и после, с целью исследования влияния раствора селитры на фильтрационно-емкостные свойства образцов керна.

Экспериментальная часть

Проекстратированные и высушенные до постоянной массы образцы песчаника и известняка насыщались моделью пластовой воды под давлением 200 атмосфер в течение 3 часов, после чего определялась пористость исследуемых образцов. Затем, с помощью метода центрифугирования, из исследуемых образцов керна была вытеснена свободная вода – тем самым была создана остаточная водонасыщенность.

В ходе исследований было проведено четыре эксперимента по определению относительной фазовой проницаемости: 1) на образцах песчаника; 2) на образцах известняка; 3) на образцах песчаника после воздействия на керн 60%-ого раствора аммиачной селитры; 4) на образцах известняка после воздействия на керн 60%-ого раствора аммиачной селитры.

В каждом эксперименте для избегания краевого эффекта участвовало 3 керновых образца соответствующего литологического состава, расположенные последовательно в порядке уменьшения проницаемости (по направлению движения флюида). В качестве рабочих жидкостей при выполнении экспериментов использовались приготовленный ранее раствор поваренной соли с минерализацией 20г/л и нефть.

Насыщение кернового образца раствором селитры, как и совместное течение рабочих жидкостей (нефти и воды), происходило на установке ПИК-ОФП за счет прокачки той или иной жидкости через керн в кернодержателе при условиях, имитирующих пластовые: температура пласта (температура в кернодержателе) составила 75 °С, горное давление (давление обжима кернодержателя) — 200 атм., пластовое давление — 40 атм. На рис. 1 приведены результаты определения относительной фазовой проницаемости на образцах песчаников.

Сравнивая кривые ОФП видно, что в присутствии селитры проницаемость по нефти при остаточной водонасыщенности значительно снизилась примерно в 14,5 раз (с 99,89 мД до 6,85 мД), проницаемость по воде при остаточной нефтенасыщенности снизилась примерно в 2,5 раза (с 24,99 мД до 9,86 мД). Кроме того, различия касаются положения точек, отвечающих остаточной нефте- и водонасыщенности, кривые ОФП для нефти и воды в присутствии селитры смещаются вправо относительно исходного положения кривых. Вид кривых ОФП в присутствии селитры напоминает вид ОФП для гидрофобных коллекторов. Для таких коллекторов характерна высокая подвижность фаз на ранних этапах обводнения породы, большие значения ОФП по воде в сравнении с нефтью при остаточной фазовой насыщенности породы и постоянная подвижность обеих фаз в процессе заводнения.

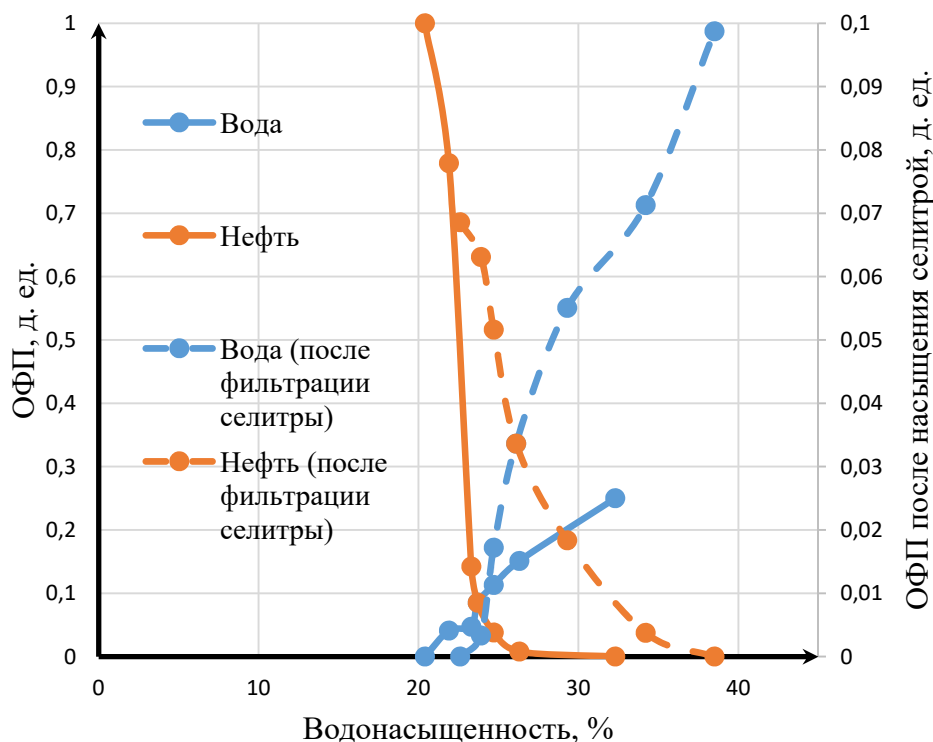


Рис. 1. Сравнение кривых ОФП для песчаника до и после насыщения селитрой

Fig. 1. Comparison of the RPT curves for sandstone before and after saturation with nitrate

Ниже, на рис. 2 представлены результаты определения ОФП на образцах известняков. Сравнивая кривые ОФП по нефти при остаточной водонасыщенности можно сказать, что проницаемость по нефти в присутствии селитры изменилась незначительно (с 7,38 мД до 6,23 мД), тогда как проницаемость по воде при остаточной нефтенасыщенности выросла более чем в 2 раза (с 1,14 мД до 2,6 мД). Также различия касаются положения точек, отвечающих остаточной водонасыщенности (смещение влево примерно на 5%).

В виду изменения фильтрационно-емкостных свойств карбонатных пород после воздействия на них раствором селитры было высказано предположение об изменении минерального состава приповерхностной породы, непосредственно соприкасающейся с подвижным флюидом, состоящим из 60% раствора аммиачной селитры. Если предположить, что на микроуровне происходит катионный обмен групп NH_4^+ и Ca^{2+} с образованием соединений типа $(\text{NH}_4)_2(\text{CO}_3)$ — карбонат аммония, CaNO_3 — кальция нитрат, их водных модификаций и иных соединений, то вполне закономерно ожидать иного коэффициента поверхностного натяжения между поверхностью порового пространства и нефтью. Для этого, методом рентгеноструктурного анализа в интервале углов 10° — $40^\circ 2\theta$, был определен минеральный состав используемой в экспериментах селитры,

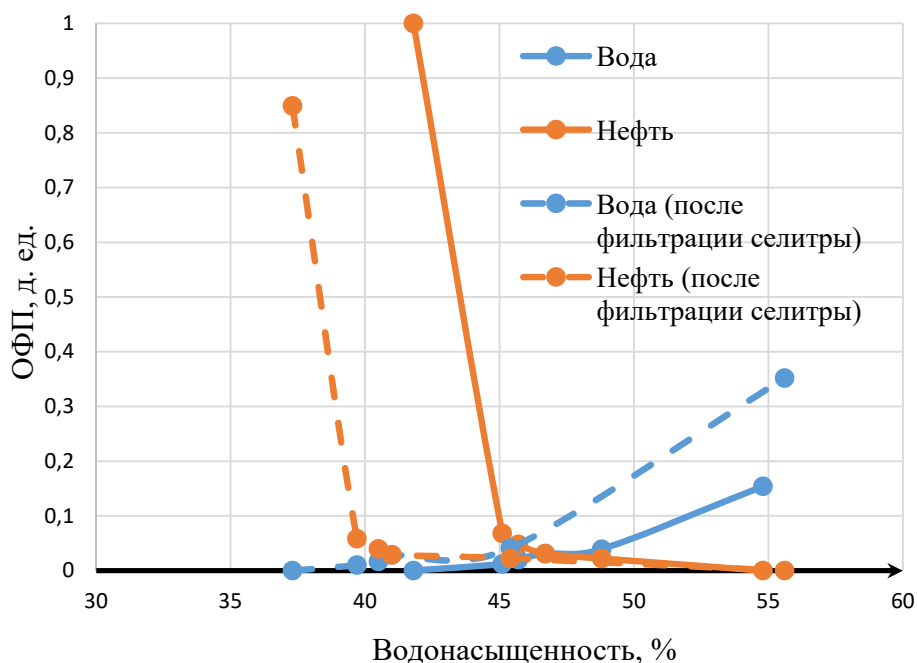


Рис. 2. Сравнение кривых ОФП для известняка до и после насыщения селитрой

Fig. 2. Comparison of the RPC curves for limestone before and after saturation with nitrate

порошкового карбоната кальция — как основного минерала карбонатных пород, и смеси этих минералов, после предварительной обработки, состоящей в длительной выдержке жидкой смеси мелкодисперсных фракций этих минералов при температуре 75-105 °С более 3 суток, что имитирует пластовую температуру, которая рассматривалась как катализатор реакции обмена. В результате были подготовлены 3 образца, в виде мелкодисперсного порошка для последующей съемки на дифрактометре.

На рис. 3, 4, 5 представлены дифрактограммы карбоната кальция, аммиачной селитры и смеси минералов.

В результате анализа дифрактограммы смеси и сравнения с исходными рентгенограммами не удалось установить наличия новых минеральных образований, даже на уровне следов. Это доказывает, что полученный после выпаривания раствора состав представляет собой только механическую смесь исходных минералов без возникновения иных кристаллических структур. Однако это не исключает формирования структур таких как $(\text{NH}_4)_2(\text{CO}_3)$ — крайне неустойчивого соединения, который разлагается при контакте с воздухом, и гигроскопического соединения CaNO_3 , который плохо диагностируется на рентгенограммах. В любом случае, изучение структуры карбонатной породы при воздействии селитрой, пластовой водой с высокими температурой и давлением требует дальнейшего исследования для понимания природы изменения фильтрационно-емкостных свойств горных пород.

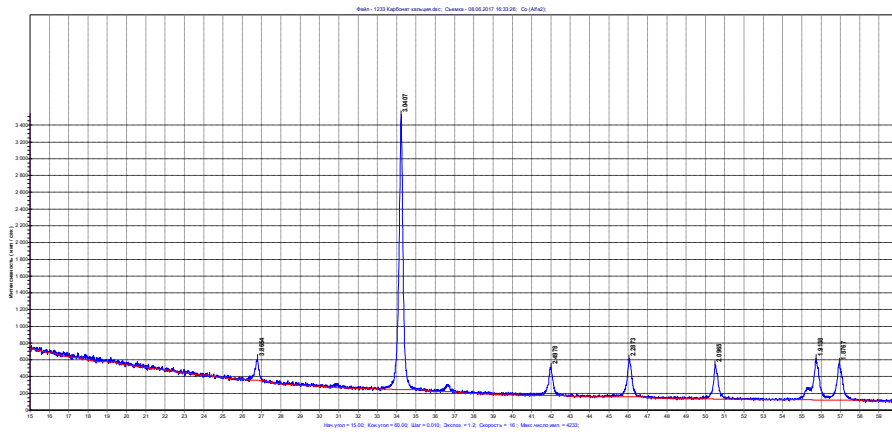


Рис. 3. Дифрактограмма карбоната кальция

Fig. 3. Diffractogram of calcium carbonate

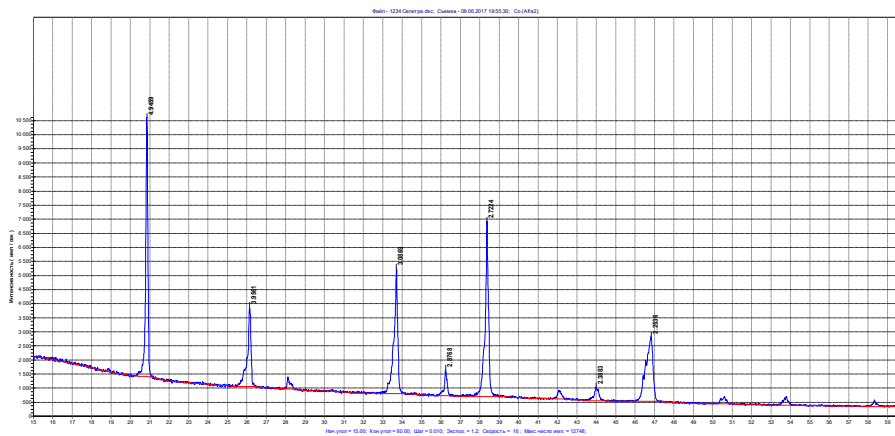


Рис. 4. Дифрактограмма аммиачной селитры

Fig. 4. Diffractogram of ammonium nitrate

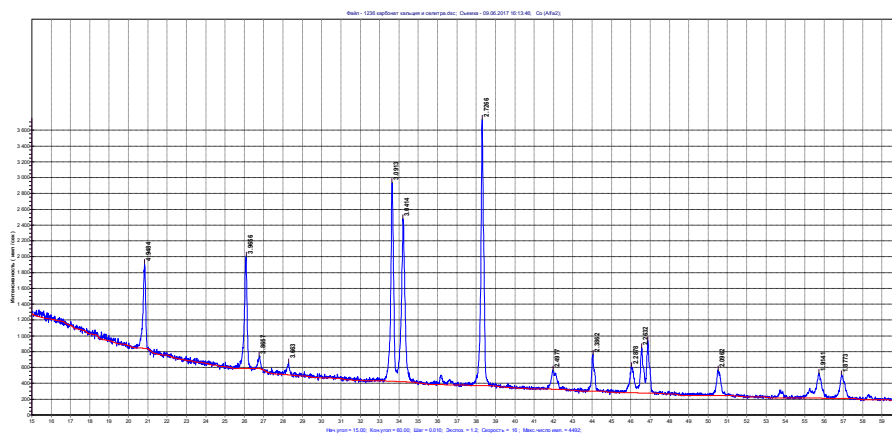


Рис. 5. Дифрактограмма смеси минералов

Fig. 5. Diffractogram of a mixture of minerals

Заключение

Показано влияние раствора селитры на фильтрационно-емкостные свойства образцов керна. В результате экспериментов было установлено, что раствор аммиачной селитры оказывает различное влияние на фильтрационно-емкостные свойства пород в зависимости от их литологического состава: для карбонатных пород проницаемость по воде выросла, а по нефти незначительно понизилась, в то время как для терригенных существенно понизилась для обеих фаз. Увеличение фазовой проницаемости для воды (при остаточной нефтенасыщенности) для образцов карбонатного типа не удалось объяснить разложением породы при контакте с 60% раствором селитры, поскольку пористость исследуемого образца в итоге не изменилась ($m \approx 12\%$). Также это не удалось объяснить результатами исследований рентгеноструктурного анализа. Можно предположить, что увеличение проницаемости связано с изменением смачиваемости поверхности породы, которая не является константой коллектора, а зависит от типа жидкости и химических свойств поверхности. Изменение смачиваемости породы может быть связано с процессом адсорбции компонентов раствора селитры на поверхность породообразующих минералов. Длительность контакта раствора селитры с породой может оказывать влияние на гидрофильность/фобность карбонатных пород.

Высокая проницаемость по воде (при остаточной нефтенасыщенности) в сравнении с проницаемостью по нефти (при остаточной водонасыщенности) и необычное расположение фазовых кривых для образцов песчаников может быть связано с гидрофобизацией поверхности пор и соединяющих их каналов. Кроме того, для образцов обоих типов в присутствии селитры наблюдается снижение коэффициента остаточной нефтенасыщенности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александров Е. Н. Оценка возможностей термохимической технологии повышения нефтеотдачи и минимизации обводнения недр на основе реакции бинарных смесей / Е. Н. Александров, Н. М. Кузнецов, В. В. Лунин, Д. А. Леменовский, А. Г. Мержанов, А. Л. Петров, В. Ю. Лиджи-Горяев // *Сверхкритические флюиды: теория и практика*. 2012. № 3. С. 56-66.
2. Александров Е. Н. Технология термохимического стимулирования добычи нефти и битумов с уменьшением количества воды в нефтяном пласте / Е. Н. Александров, Н. М. Кузнецов, А. Л. Петров, В. Ю. Лиджи-Горяев // *Георесурсы*. 2009. № 1. С. 2-7 с.
3. Бузова О. В. Перспективные методы в добыче высоковязкой нефти / О. В. Бузова, К. А. Жубанова // *Вестник КазНТУ*. 2010. № 5. С. 28-33.
4. Петрофизические методы исследования керна: учебное пособие в 2 кн. Кн. 2 / сост. М. К. Иванов, Г. А. Калмыков, В. С. Белохин, Д. В. Корост, Р. А. Хамидуллин. М.: Издательство Московского ун-та. 2008. 115 с.
5. Петрофизические методы исследования керна: учебное пособие в 2 кн. Кн. 1 / сост. М. К. Иванов, Ю. К. Бурлин,

- Г. А. Калмыков, Е. Е. Карнюшина, Н. И. Коробова. М.: Издательство Московского ун-та. 2008. 107 с.
6. Сургучев М. Л. Вторичные и третичные методы увеличения нефтеотдачи пластов / М. Л. Сургучев. М.: Недра, 1985. 308 с.
 7. Фазовые проницаемости коллекторов нефти и газа: учебное пособие / сост. В. М. Добрынин, А. Г. Ковалев, А. М. Кузнецов, В. Н. Черноглазов. М.: ВНИИОЭНГ, 1988. 53 с.

Boris V. GRIGORIEV¹
Igor R. POTOCHNYAK²

**THE STUDY OF FILTRATION AND CAPACITIVE
PROPERTIES OF ROCKS DURING FILTRATION
OF THE SALTPETER SOLUTION IN THE TECHNOLOGY
OF THERMO-GAS-CHEMICAL IMPACT ON THE RESERVOIR***

¹ Cand. Sci. (Tech.), Head of the Department
of Experimental Physics and Nanotechnology,
University of Tyumen
b.v.grigorev@utmn.ru

² Master Student, Department of Mechanics
of Multiphase Systems, University of Tyumen
i.r.potochnyak@utmn.ru

Abstract

The influence of a binary solution of ammonium nitrate on the filtration-capacitive properties of core samples has been investigated. Several series of experiments have been consecutively performed. Each series has been carried out under given reservoir conditions using the method of stationary two-phase filtration. In the first series, the relative phase permeability curves (RPT) were obtained during the filtration of the formation water and oil model; in the next stage, one of the two components of the binary mixture, a concentrated solution of ammonium nitrate, was injected into the reservoir, that is, the physic-chemical properties of the reservoir were changed, after which the experiment of two-phase filtration "the model of formation water-oil" was repeated. As a research object, terrigenous and carbonate samples of core material were taken. Each series of experiments for the same samples was preceded

* The work was supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation within the project by Government Order no 218 dd 9 April 2010, by contract no 02. G 25.31.0180 JSC "Sibneftemash" in collaboration with University of Tyumen.

Citation: Grigoriev B. V., Potochnyak I. R. 2017. "The Study of Filtration and Capacitive Properties of Rocks during Filtration of the Saltpeter Solution in the Technology of Thermo-Gas-Chemical Impact on the Reservoir". Tyumen State University Herald. Physical and Mathematical Modeling. Oil, Gas, Energy, vol. 3, no 4, pp. 99-109.
DOI: 10.21684/2411-7978-2017-3-4-99-109

by extraction, drying, saturation with formation water, centrifugation under identical conditions; the thermodynamic conditions for the experiments were the same. It has been established that a 60% solution of ammonium nitrate has a different effect on the relative phase permeability of rocks, depending on their lithological composition. So, for carbonate rocks water permeability has increased, and for oil it has slightly decreased, while for terrigenous rocks it has significantly decreased for both phases. This phenomenon could be explained by the formation of new minerals at the contact of saltpeter with the mineral skeleton, primarily carbonate rock, at high pressure and temperature. The mineral composition of the sample obtained by prolonged evaporation at the temperatures of 75-105 °C of a saltpeter solution with the main rock-forming mineral of carbonate rocks, calcium carbonate, was determined by X-ray diffraction analysis. The results of decoding the diffractograms showed the absence of new crystalline structures besides the initial ones, which excludes the chemical factors of the influence of saltpeter on the minerals of carbonate rocks.

Keywords

Binary solutions, saltpeter, filtration-capacitive properties, relative phase permeabilities, core studies.

DOI: 10.21684/2411-7978-2017-3-4-99-109

REFERENCES

1. Aleksandrov E. N., Kuznetsov N. M., Lunin V. V., Lemenovskiy D. A., Merzhanov A. G., Petrov A. L., Lidzhi-Goryaev V. Yu. 2012. "Otsenka vozmozhnostey termokhimicheskoy tekhnologii povysheniya nefteotdachi i minimizatsii obvodneniya neдр na osnove reaktsii binarnykh smesey" [Estimation of the Possibilities of Thermochemical Technology for Increasing Oil Recovery and Minimizing the Watering of Subsurface Basins Based on the Reaction of Binary Mixtures]. *Sverkhkriticheskie flyuidy: teoriya i praktika*, no 3, pp. 56-66.
2. Aleksandrov E. N., Kuznetsov N. M., Petrov A. L., Lidzhi-Goryaev V. Yu. 2009. "Tekhnologiya termokhimicheskogo stimulirovaniya dobychi nefi i bitumov s umen'sheniem kolichestva vody v neftyanom plaste" [Technology of Thermochemical Stimulation of Oil and Bitumen Production with a Decrease for Water in the Oil Reservoir]. *Georesursy*, no 1, pp. 2-7.
3. Buzova O. V., Zhubanova K. A. 2010. "Perspektivnye metody v dobyche vysokovyzkoy nefi" [Perspective Methods in the Extraction of High-Viscosity Oil]. *Vestnik KazNTU*, no 5, pp. 28-33.
4. Ivanov M. K., Kalmykov G. A., Belokhin V. S., Korost D. V., Khamidullin R. A. (eds.). 2008. *Petrofizicheskie metody issledovaniya kernovogo materiala: Uchebnoe posobie* [Petrophysical Methods of Studying Core Material: A Tutorial] in 2 vols. Vol. 2. Moscow: Izdate'l'stvo Moskovskogo universiteta.
5. Ivanov M. K., Burlin Yu. K., Kalmykov G. A., Karnyushina E. E., Korobova N. I. (eds.). 2008. *Petrofizicheskie metody issledovaniya kernovogo materiala (terrigennye otlozheniya): Uchebnoe posobie* [Petrophysical Methods of Studying Core Material

- (Terrigenous Deposits): A Tutorial] in 2 vols. Vol. 1. Moscow: Izdatel'stvo Moskovskogo universiteta.
6. Surguchev M. L. 1985. Vtorichnye i tretichnye metody uvelicheniya nefteotdachi plastov [Secondary and Tertiary Methods of Enhanced Oil Recovery].-Moscow: Nedra.
 7. Dobrynin V. M., Kovalev A. G., Kuznetsov A. M., Chernoglazov V. N. (eds.). 1988. Fazovye pronitsaemosti kollektorov nefi i gaza: Uchebnoe posobie [Phase Permeabilities of Oil and Gas Reservoirs: Textbook]. Moscow: VNIIOENG.