

ФИЦ «ЯКУТСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»  
ОБОСОБЛЕННОЕ ПОДРАЗДЕЛЕНИЕ  
ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ НЕФТИ И ГАЗА СО РАН

*На правах рукописи*

**Портнягин Альберт Серафимович**

**ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ ПРИ ДОБЫЧЕ НЕФТИ  
МЕТОДОМ ПОЛИМЕРНОГО ЗАВОДНЕНИЯ НА МЕСТОРОЖДЕНИЯХ ЮГО-  
ЗАПАДНОЙ ЯКУТИИ**

Специальность 1.6.7. - инженерная геология,  
мерзлотоведение и грунтоведение

ДИССЕРТАЦИЯ  
на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
д.х.н., доцент Иванова И.К.

Якутск - 2025

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b>	<b>5</b>
<b>ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР</b>	<b>11</b>
1.1. <i>Краткая характеристика месторождений нефти Непско-Ботуобинской нефтегазоносной области</i>	11
1.1.1. <i>Литолого-стратиграфическая характеристика разреза осадочных пород месторождений нефти юго-западной Якутии</i>	13
1.1.2. <i>Геокриологические и гидрогеологические условия месторождений нефти юго-западной Якутии</i>	17
1.1.3. <i>Нефтегазоносность и особенности строения и пластовых условий месторождений нефти юго-западной Якутии</i>	21
1.2. <i>Краткая характеристика методов увеличения нефтеотдачи пластов</i>	29
1.2.1. <i>Основные методы увеличения извлекаемых запасов нефти</i>	30
1.2.1.1. <i>Водогазовое воздействие на пласт</i>	33
1.2.1.2. <i>Методы, основанные на применении растворов полимеров</i>	35
1.2.1.2.1. <i>Современные физико-химические методы повышения коэффициента извлечения нефти на основе водорастворимых полимеров и их модификаций</i>	38
1.2.1.3. <i>Закачка в пласт растворов поверхностно-активных веществ</i>	41
1.2.1.4. <i>Применение растворов кислот и щелочей для интенсификации нефтепротока</i>	43
1.2.1.5. <i>Закачка в пласт мицеллярных растворов</i>	43
1.3. <i>Общие сведения о газовых гидратах</i>	45
1.3.1. <i>Распространение газовых гидратов углеводородных газов в земной коре и методы их изучения</i>	49
<b>ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ</b>	<b>55</b>
2.1. <i>Объекты исследования</i>	55
2.2. <i>Методы исследования</i>	62
2.2.1. <i>Определение химического состава пластовой воды и высокоминерализованного раствора поддержания пластового давления</i>	62
2.2.1.1. <i>Определение качественного состава пластовой воды и высокоминерализованного раствора поддержания пластового давления</i>	62

2.2.1.2.	<i>Определение количественного состава пластовой воды и высокоминерализованного раствора поддержания пластового давления</i>	64
2.2.2.	<i>Методы исследования реологических характеристик высокоминерализованных растворов, растворов полимеров и нефти</i>	65
2.2.3.	<i>Методы определения фильтрационно - емкостных характеристик пористых сред и нефте вытесняющей способности растворов</i>	68
2.2.3.1.	<i>Метод определения проницаемости образцов керна</i>	68
2.2.3.2.	<i>Метод определения вытесняющей способности растворов полимеров и высокоминерализованного раствора поддержания пластового давления</i>	72
2.2.4.	<i>Исследование процессов образования и разложения гидратов природного газа в пористой среде</i>	74
2.2.4.1.	<i>Исследование процессов образования и разложения гидратов природного газа в пористой среде методом термического анализа</i>	74
2.2.4.2.	<i>Определение компонентного состава газа в гидрате</i>	78
2.2.4.3.	<i>Определение температур закачиваемых растворов в призабойной зоне нагнетательных скважин и добываемой водонефтяной эмульсии на устье добывающих скважин с учетом влияния распространения многолетнемерзлых пород с применением формулы А.Ю. Намиота</i>	82

<b>ГЛАВА 3. ВЫБОР НЕФТЕВЫТЕСНЯЮЩИХ АГЕНТОВ С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ ИХ СОВМЕСТИМОСТИ С ПЛАСТОВЫМИ ФЛЮИДАМИ</b>	86	
3.1.	<i>Определение состава пластовой воды и высокоминерализованного раствора поддержания пластового давления и их совместимости</i>	86
3.2.	<i>Исследование совместимости растворов полимеров с пластовыми флюидами</i>	92
3.3.	<i>Исследование нефте вытесняющих свойств растворов полимеров и высокоминерализованного раствора поддержания пластового давления</i>	101

<b>ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРАТОВ ПРИРОДНОГО ГАЗА В ПОРИСТОЙ СРЕДЕ С РАСТВОРАМИ ПОЛИМЕРОВ</b>	103	
4.1.	<i>Изучение образования гидратов природного газа Средневилюйского ГКМ в пористой среде, насыщенной водой и растворами полимеров</i>	103
4.2.	<i>Определение компонентного состава газа в гидрате природного газа Средневилюйского ГКМ, полученного в пористой среде, насыщенной</i>	111

	<i>водой и растворами полимеров</i>	
4.3.	<i>Исследование влияния пластовой воды на образование гидратов природного газа в пористой среде, насыщенной растворами хлорида кальция и его смесями с растворами полимеров</i>	117
4.4.	<i>Расчет температуры закачиваемых растворов в призабойной зоне нагнетательных скважин нефтяных месторождений юго-западной Якутии и оценка возможности образования гидратов природного газа</i>	122
<b>ГЛАВА 5. ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ НЕФТИ НА ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРАТОВ ПРИРОДНОГО ГАЗА В ПОРИСТОЙ СРЕДЕ, НАСЫЩЕННОЙ РАСТВОРАМИ ПОЛИМЕРОВ И ХЛОРИДА КАЛЬЦИЯ</b>		129
5.1.	<i>Расчет температуры добываемой водонефтяной эмульсии на устье добывающих скважин нефтяных месторождений юго-западной Якутии и оценка возможности образования гидратов природного газа</i>	136
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b>		141
<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ</b>		143

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность работы

Месторождения нефти Республики Саха (Якутия) территориально отнесены к её юго-западной части. По геологическому строению месторождения представляют собой многопластовые изолированные друг от друга структуры, приуроченные к терригенному комплексу венда и нижнего кембрия. Эти месторождения характеризуются не только своим сложным горно-геологическим строением, но и аномально низкими пластовыми температурой и давлением, расположением в зоне распространения многолетнемерзлых пород (ММП), а также большой минерализацией (М) пластовых вод (М более 400 г/л).

В настоящее время действующие схемы разработки рассматриваемых месторождений, предполагающие вытеснение нефти высокоминерализованными растворами (М до 320 г/л), малоэффективны, так как могут негативно отразиться на фильтрационно-емкостных свойствах (ФЕС) продуктивных коллекторов, вследствие риска выпадения галита и сульфата кальция при смешении закачиваемых растворов с пластовой водой. Однако, существующие схемы разработки месторождений нефти Якутии не противоречат применению вторичных и третичных методов увеличения нефтеотдачи, таких как закачка поверхностно-активных веществ (ПАВ) и растворов полимеров, а также их комбинации с закачкой попутных нефтяных газов (ПНГ). Применение методов водогазового воздействия на пласт на месторождениях нефти, расположенных в зоне распространения ММП, может привести к образованию газовых гидратов в призабойной зоне нагнетательных и на устье добывающих скважин, вследствие локального снижения минерализации пластовых флюидов при их смешении с закачиваемыми растворами. При этом растворы ПАВ зачастую обладают свойствами кинетических промоторов гидратообразования, что осложняет их применение. Тогда как применяющиеся в нефтедобывающей отрасли растворы полимеров в основном проявляют свойства кинетических ингибиторов гидратообразования, что делает возможным их использование в качестве агентов вытеснения нефти на месторождениях нефти с аномально низкими пластовыми температурами.

Таким образом, для оценки рисков применения водорастворимых полимеров, в части ухудшения фильтрационно-емкостных свойств продуктивных коллекторов из-за выпадения минеральных осадков, а также образования гидратов углеводородных газов в добывающем оборудовании и призабойной зоне нагнетательных скважин, возникает необходимость комплексного изучения протекания процессов образования гидратов природного газа в пористой среде, насыщенной пластовыми флюидами в условиях,

характерных для нефтяных месторождений юго-западной Якутии.

Исследования по теме диссертации выполнялись в рамках программ РАН, грантов РФФИ, а также хоздоговорных работ с предприятиями нефтегазодобывающего комплекса Якутии.

Цель диссертационной работы:

Выявление термобарических и кинетических закономерностей образования газовых гидратов при закачке растворов вытеснения нефти и её добычи на месторождениях юго-западной Якутии, расположенных в зоне распространения многолетнемерзлых пород.

Задачи:

1. Определить нефте вытесняющую способность растворов полиакриламида (ПАА), натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ), полиэтиленгликоля (ПЭГ) и высокоминерализованного раствора (ВМР), применяющегося в системе поддержания пластового давления на Иреляхском газонефтяном месторождении (ГНМ), а также их совместимость с пластовой водой нефтяных месторождений юго-западной Якутии.
2. Определить степень переохлаждения, термобарические условия и кинетические параметры образования гидратов природного газа в пористой среде, насыщенной растворами полимеров, хлоридом кальция ( $\text{CaCl}_2$ ) и их смесями с нефтью.
3. Изучить влияние многолетнемерзлых пород на термобарические условия в призабойной зоне нагнетательных и на устье добывающих скважин нефтяных месторождений юго-западной Якутии для оценки возможности образования газовых гидратов.
4. Дать практические рекомендации по выбору наиболее эффективного раствора полимера для вытеснения нефти с учетом его совместимости с пластовыми флюидами, нефте вытесняющих свойств, способности к образованию водонефтяных эмульсий и газогидратов в условиях месторождений юго-западной Якутии.

Объектом исследования являются гидраты природного газа, образованные в статических изохорических условиях в песчаных образцах, насыщенных водой, растворами водорастворимых полимеров (полиакриламид, натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы и полиэтиленгликоль), а также их смесями с растворами хлорида кальция и нефтью.

*Предметом исследования являются процессы образования и разложения гидратов природного газа в пористой среде в зависимости от таких природных и техногенных факторов, как мощность ММП, минерализация пластовых вод, продолжительность закачки водополимерных растворов и извлечения нефти.*

*Научная новизна работы:*

1. Выявлены термобарические и кинетические особенности образования, а также состав газовых гидратов, полученных в песчаных образцах, насыщенных пластовыми флюидами в условиях, характерных для нефтяных месторождений юго-западной Якутии.
2. Обнаружены закономерности образования гидратов в призабойной зоне нагнетательных и на устье добывающих скважин для месторождений юго-западной Якутии при закачке в пласт растворов полимеров и добыче нефти в зависимости от таких природных и техногенных факторов, как мощность ММП, минерализация пластовых вод, продолжительность закачки водополимерных растворов и извлечения нефти.
3. Экспериментально обоснован выбор растворов Na-КМЦ с концентрацией 5 г/л для его применения на месторождениях, расположенных в зоне распространения ММП и характеризующихся аномально низкими пластовыми температурами и высокой минерализацией пластовых вод, на основе таких критериев, как: совместимость с пластовыми флюидами, стабильность реологических свойств при смешении с высокоминерализованной пластовой водой, высокие нефте вытесняющие свойства, низкая способность к образованию водонефтяных эмульсий и газогидратов.

*Теоретическая и практическая значимость* работы состоит в следующем:

1. Полученные результаты способствуют более глубокому пониманию процессов, происходящих при образовании гидратов природного газа в песчаном грунте, насыщенном водой, растворами полимеров, раствором хлорида кальция и их смесями с нефтью.
2. Исследовано влияние ММП на образование газогидратов в призабойной зоне нагнетательных и на устье добывающих скважин месторождений юго-западной Якутии с учетом минерализации пластовых вод и продолжительности закачки растворов вытеснения и добычи нефти.
3. Выполненные экспериментальные исследования позволяют рекомендовать раствор Na-КМЦ с концентрацией 5,0 г/л в качестве агента вытеснения нефти на месторождениях, расположенных в зоне распространения ММП, характеризующихся низкими пластовыми температурами и высокой минерализацией пластовых вод, на основании его совместимости с пластовыми флюидами, эффективности вытеснения нефти и способности к образованию водонефтяных эмульсий и гидратов углеводородных газов.

Положения, выносимые на защиту:

1. Высокоминерализованный раствор поддержания пластового давления (ППД), применяемый на Иреляхском ГНМ, и растворы ПАА не совместимы с пластовой водой этого месторождения, так как при их фильтрации через образцы керна, насыщенные пластовой водой при температурных условиях пласта, происходит значительное ухудшение их ФЕС вследствие выпадения в осадок сульфата кальция и кальциевой соли акриламида, соответственно;
2. Установлено, что природный газ в песчаных образцах, насыщенных водой, растворами полимеров и их смесями с растворами  $\text{CaCl}_2$  и нефтью, образует смесь гидратов метана с кубической структурой КС-І и гидратов переменного состава с кубической структурой КС-ІІ, обогащенного углеводородами С2-С4. При этом растворы ПАА обладают свойствами промоторов гидратообразования, а растворы Na-КМЦ и ПЭГ – ингибиторов этого процесса. Внесение в систему раствора  $\text{CaCl}_2$  приводит к смещению экспериментальных равновесных условий гидратообразования в область низких температур, однако величина смещения меньше по сравнению с рассчитанными равновесными условиями для растворов  $\text{CaCl}_2$  соответствующих концентраций. Нефть по сравнению с раствором  $\text{CaCl}_2$  является сильным кинетическим ингибитором гидратообразования.
3. Наличие ММП способствует образованию гидратов из-за возникновения благоприятных термобарических условий как при закачке растворов вытеснения, так и при добыче нефти. Показано, что вероятность образования газовых гидратов выше на устье скважины при добыче нефти, чем в призабойной зоне при закачке растворов вытеснения в пласт, вследствие уменьшения степени переохлаждения пористой среды.

Степень достоверности обеспечивается: современными физико-химическими методами исследования образования и диссоциации газогидратов в пористых средах на аттестованном и поверенном измерительном оборудовании; применением проверенных программных продуктов для расчета равновесных условий образования и состава газа в гидратах; использованием для расчета температуры закачиваемой и добываемой жидкости с учетом влияния ММП формулы А.Ю. Намиота, которая хорошо согласуется с данными промысловых замеров температуры пласта; воспроизводимостью полученных результатов и их согласованием с литературными данными.

Личный вклад автора состоит в: подборе и анализе современной отечественной и зарубежной литературы; обосновании, планировании и проведении экспериментальных работ; анализе и интерпретации полученных данных; оценке погрешностей измерений; формулировке заключений, послуживших основой выводов диссертации; подготовке и написании публикаций. Представление изложенных в диссертации и выносимых на защиту результатов, полученных в совместных исследованиях, согласовано с соавторами.

#### Апробация результатов

Основные результаты исследований докладывались и обсуждались на Международной конференции «Современные исследования трансформации криосферы и вопросы геотехнической безопасности сооружений в Арктике» (Салехард, 2021), Всероссийской (международной) научно-практической конференции «Геология и минерально-сырьевые ресурсы северо-востока России» (Якутск, 2017, 2020, 2021, 2023, 2024, 2025), Всероссийской конференции «Физико-технические проблемы добычи, транспорта и переработки органического сырья в условиях холодного климата» (Якутск, 2019, 2024), Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Теплофизика и энергетика арктических и субарктических территорий» (Якутск, 2019), Евразийском симпозиуме по проблемам прочности материалов и машин для регионов холодного климата «EURASTRENCOLD» (Якутск, 2018, 2021, 2023), VII Всероссийской научно-практической конференции, посвященной 60-летию Института геологии алмаза и благородных металлов СО РАН (Якутск, 2017), X Международной научно-практической конференции «Нефтепромысловая химия» (Москва, 2023), X Международной научно-практической конференции «Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа» (Томск, 2023), Первой российской газогидратной конференции (Листвянка, 2024).

#### Публикации

Основное содержание диссертации опубликовано в 11 научных работах, среди которых 6 статей в журналах, входящих в перечень ВАК РФ, и 5 статей в журналах, входящих в международные реферативные базы данных и системы цитирования.

#### Специальность, которой соответствует диссертация

Согласно сформулированной цели работы, её научной новизне, установленной практической значимости, диссертация соответствует пункту 6 «Тепломассоперенос в грунтах, закономерности образования и существования в них льда, газовых и газогидратных компонентов» паспорта специальности 1.6.7 – «Инженерная геология, мерзлотоведение и грунтоведение».

### Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения и библиографического списка из 208 наименований. Работа изложена на 160 страницах текста, содержит 45 рисунков и 17 таблиц.

### Благодарности

Автор выражает благодарность и признательность своему научному руководителю – доктору хим. наук Изабелле Карловне Ивановой, всем коллегам, с которыми имел удовольствие работать в лаборатории техногенных газовых гидратов Института проблем нефти и газа СО РАН за полезные советы, помощь и поддержку на всех этапах выполнения диссертационной работы.

# ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

## 1.1. Краткая характеристика месторождений нефти Непско-Ботуобинской нефтегазоносной области

Основные разведанные запасы углеводородного сырья на территории Республики Саха (Якутия) сосредоточены в пределах Вилуйской и Непско-Ботуобинской нефтегазоносных областей (НГО), относящихся к Лено-Вилуйской и Лено-Тунгусской нефтегазоносным провинциям (НГП). Вилуйская нефтегазоносная область пролегает вдоль поймы среднего и нижнего течения реки Вилуй [1-4]. Месторождения Вилуйской нефтегазоносной области в составе Усть-Вилуйской, Неджилинской, Соболохской, Толонской, Махстахской, Средневилуйской и Среднетунгской залежей приурочены к пермо-триасовым отложениям Хапчагайского мегавала и Среднетунгского выступа [5]. Запасы углеводородов в основном представлены в виде природного газа и газоконденсата, сосредоточенные в пермских терригенных отложениях [6] и нижнетриасовых вулканогенных породах [7]. Особенностью вулканогенных пород, в основном состоящих из вулканического стекла, является образование вмещающих коллекторов путем их вторичного преобразования под действием механических напряжений из-за слабой прочности, поэтому данные коллекторы относятся к порово-кавернозно-трещиноватому типу [7].



Рисунок 1 – Обзорная карта месторождений углеводородов Республики Саха (Якутия) и Непско-Ботуобинской нефтегазоносной области [8]

Основные запасы нефти Республики Саха (Якутия) расположены в юго-западной ее части и приурочены к Непско-Ботуобинской нефтегазоносной области (НБ НГО), которая выделяется в пределах одноименной антеклизы [9]. Запасы нефти Непско-Ботуобинской НГО оцениваются в 9,86 млрд. т. начальных геологических ресурсов, из которых 2,84 млрд. т. относятся к извлекаемым запасам. В основном залежи нефти сосредоточены в вендинском терригенном и кембрийском карбонатном комплексах [4].

Непско-Ботуобинская НГО открыта в 1974 году А.А. Трофимуком, А.Э. Конторовичем, В. С. Сурковым, М.М. Мандельбаумом, Н.В. Мельниковым, В.В. Самсоновым, В.С. Старосельцевым, [1]. В дальнейшем ее изучением занимались: Г.П. Косачук, Е.Н. Кузнецова, А.Е. Рыжов, В.С. Ситников, А.Ф. Сафонов, В.А. Каширцев, А.М Фомин и др.

В настоящее время в пределах Непско-Ботубинской НГО открыто 34 месторождения нефти и газа, из которых 20 располагаются на территории Республики Саха (Якутия), из них два нефтяных, 17 нефтегазоконденсатных и одно нефтегазовое месторождение. Наиболее крупными месторождениями нефти юго-западной Якутии являются Среднеботубинское (с суммарными извлекаемыми запасами нефти более 120 млн. т), Талаканское (140 млн. т) и Чаяндинское (32 млн. т) нефтегазоконденсатные месторождения (НГКМ) [10].

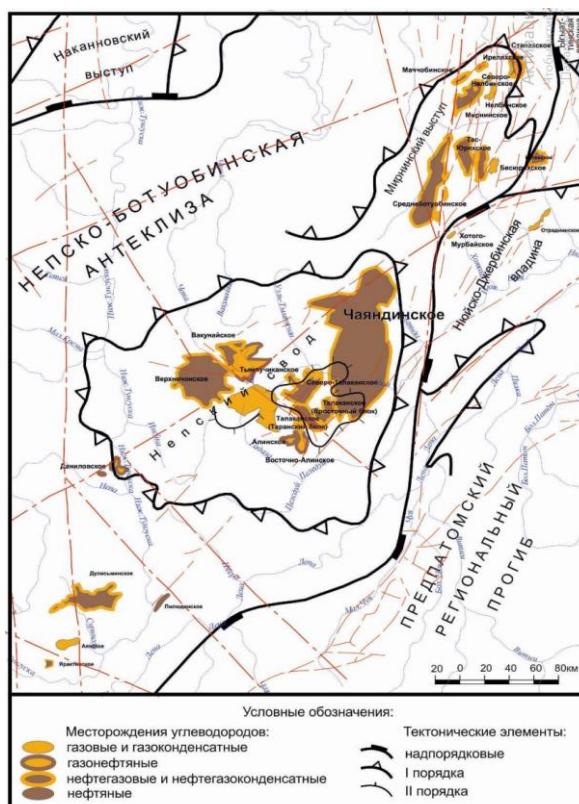


Рисунок 2 – Обзорная карта Непско-Ботубинской нефтегазоносной области [11]

В настоящей работе, для удобства восприятия были рассмотрены 5 наиболее крупных месторождений Непско-Ботуобинской НГО: Иреляхское газонефтяное месторождение (ГНМ), Среднеботуобинское, Чаяндинское и Талаканское нефтегазоконденсатные месторождения, расположенные в юго-западной Якутии, а также Верхнечонское нефтяное месторождение (НМ) территориально относящееся к Иркутской области (рис. 3).



Рисунок 3 – Обзорная карта наиболее крупных месторождений нефти Непско-Ботуобинской нефтегазоносной области

Рассматриваемые месторождения нефти простираются с северо-востока в юго-западном направлении. Данные месторождения нефти расположены в зоне сплошного и островного распространения многолетнемерзлых пород (ММП), мощность которых варьируется от 50 до 700 метров, где в предложенном ряду месторождений мощность ММП снижается.

#### *1.1.1. Литолого-стратиграфическая характеристика разреза осадочных пород месторождений нефти юго-западной Якутии*

В геологическом строении осадочный комплекс Непско-Ботуобинской антеклизы состоит из венских, кембрийских, юрских и четвертичных отложений. В целом на рассматриваемом участке структура осадочного чехла по разрезу выдержана. Общая толщина пород осадочного комплекса, сложенного терригенными, карбонатными, сульфатно-карбонатными и галогенными породами, изменяется с северо-востока в юго-

западном направлении от 2200 м в пределах Иреляхского ГНМ до 1720 м в пределах Верхнечонского НМ (рис.4).

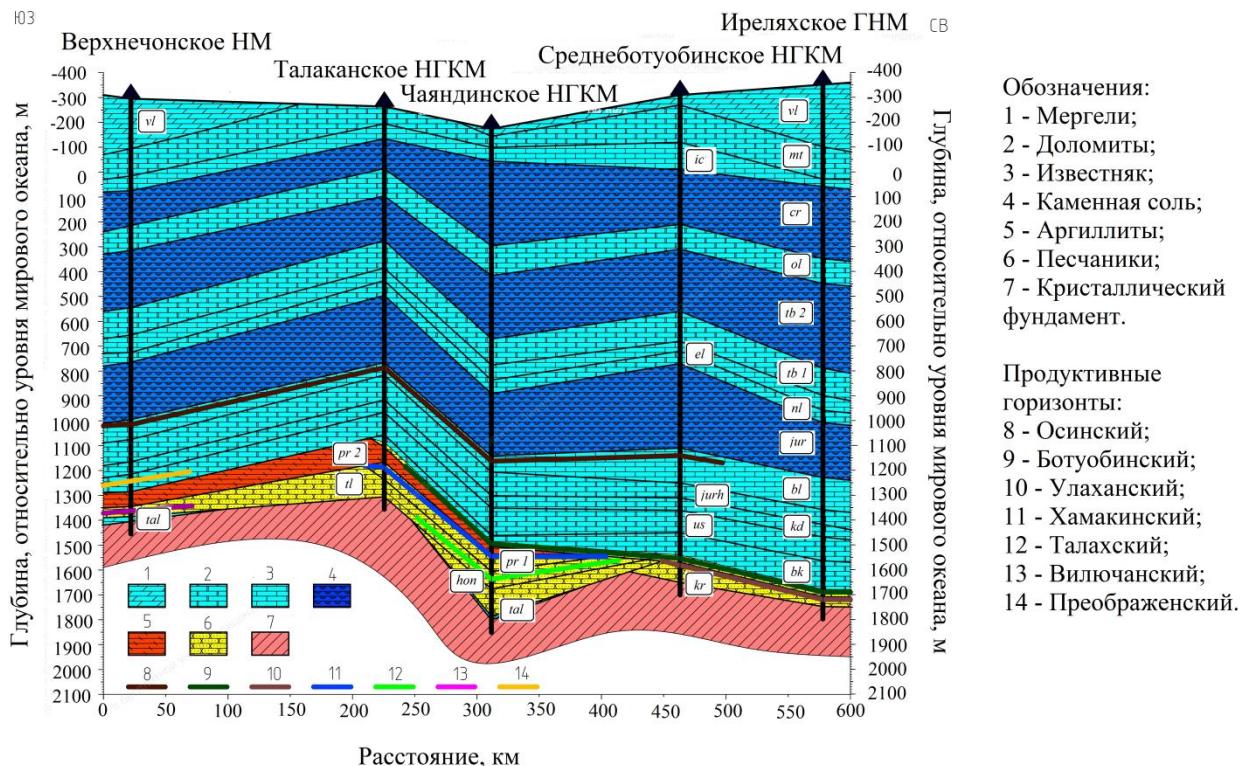


Рисунок 4 – Обобщенный разрез осадочного чехла Непско-Ботубинской нефтегазоносной области

Кристаллический фундамент на рассматриваемой территории представлен различными по составу интрузионными и метаморфическими образованиями, верхняя часть которых подвергнута выветриванию, образуя тем самым кору выветривания толщиной до 30 м [12]. Например, в пределах Иреляхского ГНМ кристаллический фундамент состоит из гранито – гнейсов и калиевых гранитов, тогда как на Талаканском НГКМ, кристаллический фундамент представлен хлорит-биотитовыми сланцами [12].

Наибольшие площадные изменения в осадочном чехле Непско-Ботубинской антеклизы претерпевают отложения терригенного комплекса венда, где с поднятием кристаллического фундамента в северо-западном направлении происходит выклинивание талахской свиты, а также в районе Чаяндинского НГКМ вышележащей паршинской и подстилающих хоронихской и талаканской свит [13, 14, 15].

Талаканская свита залегает с перерывом на кристаллическом фундаменте и состоит из прослоев песчаников, алевролитов и аргиллитов. Талахская и хоронихская свиты сложены преимущественно песчаниками с прослойями алевролитов и аргиллитов. Паршинская свита делится на две пачки - нижнюю и верхнюю, где в нижней пачке залегают песчаники, а выше по разрезу находится толща аргиллитов и алевролитов [16].

Песчаники талахской и паршинской свит характеризуются наличием углеводородных залежей талахского и хамакинского продуктивных горизонтов, соответственно [17].

Вследствие выклинивания нижней части комплекса, курсовская свита лежит на кристаллическом фундаменте в центральной и северо-западной части антеклизы [13]. Вышележащая бюкская свита разделена на две неравноценные по мощности подсвиты, где верхняя – карбонатная, а нижняя – терригенная, состоящая из среднезернистых песчаников. Бюкская свита представлена на южном, восточном и северо-восточном склонах антеклизы, с выклиниванием ее в центральной части. В песчаниках курсовской и бюкской свит залегают улаханский и ботубинский продуктивные горизонты, имеющие максимальное площадное распространение в границах Непско-Ботубинской антеклизы [18]. Далее вверх по разрезу осадочного чехла залегают успунская и кудалахская свиты венда, которые преимущественно состоят из карбонатных пород с прослойями аргиллитов и мергелей.

К венд-кембрийскому переходному периоду относится юряхская свита, состоящая из известняков и доломитов с тонкими прослойками глинистых пород.

Наиболее представительной в разрезе осадочных пород является кембрийская система, отложения которой представлены всеми тремя отделами: нижним, средним и верхним [19].

Нижний отдел кембрийской системы включает в себя билирскую, юрегинскую, нелбинскую, эльгянскую, толбачанскую, олекминскую и чарскую свиты. Мощность отдела в направлении с северо-востока на юго-запад снижается и составляет от 1300м в пределах Иреляхского ГНМ до 1010м на Верхнечонском НМ.

Билирская свита, сложена известняками и доломитами с прослойми мергелей и аргиллитов. В ее отложениях выделен наиболее распространенный в карбонатных коллекторах нижнего кембрия - осинский продуктивный горизонт [20].

Верхним флюидоупором залежей билирской свиты служит юрегинская свита, состоящая из мощных пластов каменной соли (толщиной до 20 м) переслаивающимися доломитами, мергелями и аргиллитами. Вышележащие нелбинская и эльгянская свиты сложены преимущественно доломитами и известняками с прослойми мергелей и реже аргиллитов.

Толбачанская свита подразделяется на две подсвиты: нижнюю – бессолевую, состоящую из доломитов и известняков с прослойми аргиллитов и мергелей; и верхнюю – соленосную, преимущественно сложенную каменными солями.

Олекминская свита, представлена доломитами и известняками. Следующая по разрезу чарская свита, состоит из неравномерно чередующихся пластов каменной соли с прослойями доломитов [21].

Средний отдел кембрийской системы представлен ичерской и метегерской свитами. Мощность среднего отдела составляет от 110м в районе Чаяндинского НГКМ до 250м на Среднеботубинском НГКМ. Ичерская свита сложена чередованием известняков и доломитов. Метегерская свита представлена преимущественно переслаиванием доломитов и известняков с прослойями мергелей и аргиллитов.

Верхоленская серия с перерывом залегает на отложениях метегерской свиты. В ее состав входят майский и аюсоканский ярусы, которые представлены бордонской, джуктинской и чарголской свитами.

Бордонская свита майского яруса сложена мергелями, аргиллитами, доломитами и известняками.

Джуктинская свита аюсоканского яруса, относящегося к верхнему отделу кембрийской системы разреза сложена переслаиванием мергелей и аргиллитов с доломитами и известняками. Так как джуктинская свита является кровельной частью разреза, то ее мощность изменяется от 56 до 291 м.

Отложения Юрской системы в основном слагают верхние части склонов и водоразделы. Отложения представлены аргиллитами и алевролитами глинисто-аргиллитовой фации озерно-болотного генезиса. Мощность системы варьируется от 0 до 100м.

Четвертичные отложения залегают со стратиграфическим несогласием на породах бордонской свиты и представлены суглинками, глинами, песками, галькой различного петрографического состава. Толщина четвертичных отложений составляет 0-15 м.

Таким образом, геологический срез осадочного комплекса Непско-Ботубинской антеклизы состоит из вендских, кембрийских, юрских и четвертичных отложений, где лежащие на кристаллическом фундаменте вендские отложения непостоянны, ввиду регулярного проявления внутриседиментационных перерывов и размывом ранее образовавшихся осадков. Наибольшую часть разреза занимают отложения нижнего кембрия, образованные по большей части карбонатными породами, перемежающимися пластами каменной соли. Кровельную часть разреза формируют отложения верхнего кембрия и преимущественно в поймах рек и на склонах рельефа отложения юрского и четвертичного периода.

## 1.1.2. Геокриологические и гидрогеологические условия месторождений нефти юго-западной Якутии

Месторождения нефти юго-западной Якутии расположены в зоне распространения многолетнемерзлых пород (ММП). В рассматриваемом ряду месторождений нефти протянувшихся с северо-востока в юго-западном направлении (Иреляхское ГНМ, Среднеботуобинское, Чаяндинское, Талаканское НГКМ и Верхнечонское НМ) мощность зоны распространения горных пород с отрицательными температурами снижается с 750 до 50 м, а область сплошного распространения ММП сменяется на массивно-островную (рис. 5) [22]. В области массивно-островного распространения ММП мерзлые грунты в основном, распределены в долинах рек, реже на склонах и водоразделах.

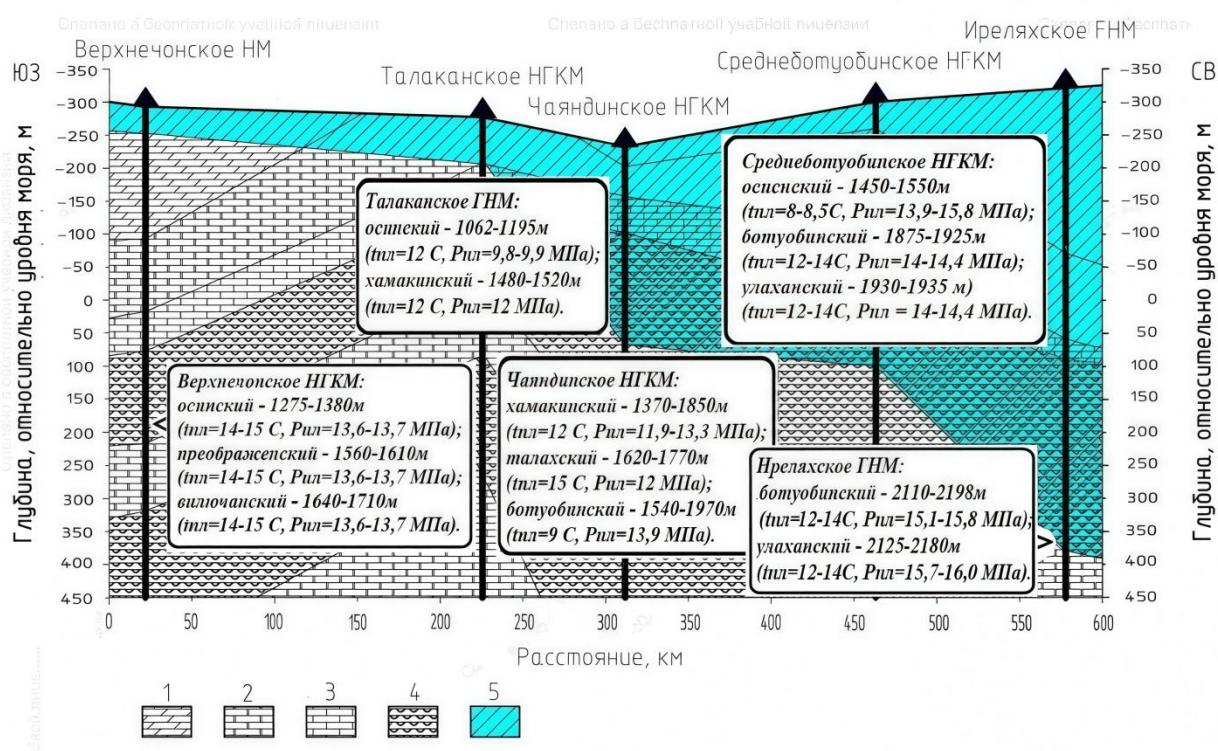


Рисунок 5 – Распределение многолетнемерзлых пород в осадочном чехле Непско-Ботуобинской нефтегазоносной области, где 1 – мергели; 2 – доломиты; 3 – известняк; 4 – каменная соль; 5 – многолетнемерзлые породы

Величина геотермического градиента на рассматриваемой площади в верхней части разреза, характеризуемой распространением ММП может принимать как положительные, так отрицательные значения, что отражается на средних значениях геотермического градиента, в сторону его снижения. Далее следует безградиентная зона, являющаяся переходным звеном от отрицательных значений температуры пласта к

положительным [23]. В области распространения пород с положительной температурой геотермический градиент принимает положительные значения.

Так, на территории Иреляхского ГНМ выделяется два интервала глубин: один 200-800 м, где средняя величина геотермического градиента составляет  $0,3^{\circ}\text{-}0,4^{\circ}\text{C}/100\text{ м}$ , второй – на глубинах более 800 м с градиентом  $0,7^{\circ}\text{C}/100\text{ м}$ . Внутри этих интервалов отмечаются колебания величины градиента, обусловленные различной теплопроводностью пород.

Зона распространения горных пород с отрицательными температурами на этом месторождении составляет 500-750 м, и делится на три яруса. Первый ярус включает область залегания ММП (210-412 м), характеризуемая наличием льда, который исполняет роль связующего породу вещества. Следующие ярусы с отрицательной температурой горных пород, разделяются по наличию незамерзшей жидкости на криопэги и морозные грунты. Наличие криопэгов обусловлено присутствием большого скопления залежей каменной соли в подмерзлотном пространстве и наличием подземных минеральных источников воды, температура замерзания которых ниже температуры занимаемого ими пласта. Морозные породы, характеризуются отсутствием воды, как в жидким, так и в твердом состоянии [24].

Такое многоярусное строение области залегания пород с отрицательной температурой характерно для территории района Мирнинского выступа, где обнаружена зона аномального низкого теплового потока [47]. Мощность пород с отрицательной температурой в этой зоне может достигать 1000-1500 м. Так, если для месторождений Западной Сибири величина теплового потока осадочного чехла составляет  $80\text{-}120\text{ мВт}/\text{м}^2$ , то для Иреляхского ГНМ уровень теплового потока равен  $20\text{-}30\text{ мВт}/\text{м}^2$ . При этом, средний суммарный тепловой поток на территории Непско-Ботуобинской антеклизы составляет  $20\text{-}40\text{ мВт}/\text{м}^2$ , что объясняет наличие аномально низких пластовых температур в терригенном комплексе венда и карбонатном комплексе нижнего кембрия, которые на  $50^{\circ}\text{C}$  ниже температуры, определенной по усредненному геотермическому градиенту [25]. Так, температура пород Иреляхского ГНМ на глубинах порядка 2 км составляет около  $+10^{\circ}\text{C}$ . Такие низкие (аномальные) пластовые температуры характерны для значительной территории рассматриваемого бассейна. Это означает, что в целом для осадочного чехла региона имеет место низкая величина геотермического градиента, что характерно для древних платформ [40].

При смещении месторождений в юго-западном направлении, со снижением мощности ММП, также меняется среднегодовая температура мерзлых пород с  $-3^{\circ}\text{C}$  для Иреляхского ГНМ до  $-0,7^{\circ}\text{C}$  на Талаканском НГКМ. При этом криотекстура ММП не

претерпевает больших изменений. В зависимости от степени влажности выделяются три градации льдистости пород: слабольдистые, среднельдистые, сильнольдистые.

В границах Непско-Ботубинской антеклизы к слабо-среднельдистым породам отнесены элювиальные глины и суглинки. Средняя и сильная льдистость определена в элювиально-делювиальных отложениях, для которых характерны слоистые, поясковые и массивные криотекстуры. В делювиально-солифлюкционных отложениях преобладает сильная льдистость, криоструктуры пород линзовидные, слоистые. Для аллювиальных отложений свойственны среднельдистые пески и супеси с массивной криоструктурой, а также сильнольдистые глины и суглинки с линзовидной криоструктурой.

Из криогенных форм на площади наиболее распространены сезонные торфяные бугры и многолетние бугры пучения, реже - термокарст.

В гидрогеологическом плане юго-западная Якутия входит в Среднеленский артезианский бассейн II-го порядка, а именно в его юго-западную часть – Нюйско-Джербинский артезианский бассейн [26]. В разрезе осадочных пород выделяются следующие водоносные комплексы: (снизу вверх) вендский терригенный, венд-нижнекембрийский подсолевой, нижнекембрийский межсолевой, нижне-среднекембрийский надсолевой, верхнекембрийский и четвертичный приповерхностные комплексы [27].

Вендский комплекс расположен в песчаниках талаканской, талахской и паршинской свит, а также в нижней части бюкской свиты. В составе представленных геологических структур выделяются талахский, хамакинский, улаханский и ботубинский продуктивные горизонты. Глубина залегания изменяется от 1650 до 2360м. Пластовая вода по классификации минеральных вод Сулина относится к высокоминерализованным водам хлоркальциевого типа с минерализацией 320 – 420 г/л [28].

Венд-нижнекембрийский водоносный комплекс приурочен к билирской свите, где выделяется осинский продуктивный горизонт. Глубина залегания варьируется от 1300 до 1600 м. Пластовая вода этого комплекса, также как воды вендского комплекса относится к водам хлоркальциевого типа с минерализацией 361 – 437 г/л [29].

Оба рассмотренных водоносных комплекса маловодные и низкодебитные. В гидродинамическом плане пассивны, упругоемкость гидрогеологической системы этих комплексов слабая вследствие изолированности залежи от законтурных вод литологическими и тектоническими нарушениями, а также незначительных эффективных водонасыщенных толщин в пределах рассмотренной площади.

Нижнекембрийский межсолевой водоносный комплекс залегает в толбачанской и олекминской свитах. Снизу и сверху комплекс ограничен флюидоупорами, которыми

служат галогенно-карбонатные отложения чарской и юрегинской свит. Водонасыщенные коллекторы данного комплекса установлены в интервале глубин 185 – 824 м. Комплекс распространен по всей площади Непско-Ботубинской антеклизы.

Воды данного комплекса преимущественно хлорнатриевого типа, с минерализацией 28,8 – 45,8 г/л. Также встречаются пресные и слабоминерализованные воды гидрокарбонатномагниево-кальциевые, с минерализацией находящейся в интервале 0,85 – 1,3 г/л.

Пресные и слабоминерализованные гидрокарбонатные воды сосредоточены в верхней, хорошо дренируемой части комплекса, а минерализованные растворы в более глубоких пластах. Минерализованные воды непригодны для хозяйствственно-питьевого употребления.

Нижне-среднекембрийский водоносный комплекс располагается в верхней части чарской свиты, а также в ичерской и метегерской свитах. В центральной и юго-западной части Непско-Ботубинской антеклизы распространение данного комплекса зависит от условий залегания толщи мерзлых пород, которая является верхним водоупором. Мощность комплекса 191 – 414 м. Глубина залегания уровня подземных вод от поверхности до 135 м. Воды комплекса имеют очаги разгрузки в виде многочисленных источников. По химическому составу воды хорошо дренируемой и промытой верхней части комплекса, гидрокарбонатные и хлоридно-гидрокарбонатные кальциево-магниевые с минерализацией 0,24 – 0,79 г/л. Воды нижней части имеют сульфатный состав, повышенную минерализацию (1,46 г/л) [29]. Данный водоносный комплекс достаточно водообилен для применения этого источника в качестве ресурсной базы системы поддержания пластового давления разрабатываемых нефтяных месторождений, однако по химическому составу воды этого комплекса несовместимы с пластовыми водами хлоркальциевого типа терригенных отложений венда и карбонатных залежей нижнего кембрия.

Верхнекембрийский водоносный залегает на глубине от 4,5 до 45 м. Воды сульфатно-гидрокарбонатные кальциево-магниевые и хлоридно-гидрокарбонатные, натриево-кальциевые с минерализацией 0,14 – 0,15 г/л.

Водоносный комплекс четвертичных отложений включает воды элювиально-делювиальных и солифлюкционных отложений с минерализацией, а также воды аллювиальных отложений существуют на ограниченных непромороженных участках речных долин. Вода этого комплекса по составу сульфатно-гидрокарбонатные магниево-кальциевые с минерализаций 0,09 – 0,2 и 0,13 г/л, соответственно.

Воды верхнекембрийского комплекса и четвертичных отложений по минерализации, общей жесткости, содержанию микроэлементов подходят для питьевых целей.

Таким образом, показано, что мощность промороженной толщи в ряду месторождений Непско-Ботуобинской антеклизы (Иреляхское ГНМ, Среднеботуобинское, Чаяндинское, Талаканское НГКМ и Верхнечонское НМ) снижается с 750 до 50 м, а область сплошного распространения ММП сменяется на массивно-островную. В северо-восточной части антеклизы наблюдается зона, характеризуемая аномально низким тепловым потоком, где наблюдается многоярусное распространение пород с отрицательными температурами. В геогидрологическом плане рассматриваемая территория представлена высокоминерализованными водами венда и венда-кембрия, слабоминерализованными водами нижнего и среднекембрийского комплексов, а также пресными водами верхнекембрийского комплекса и четвертичных отложений. При этом наиболее водообильным является комплекс нижне-среднекембрийский водоносный комплекс, однако его воды нельзя в необработанном виде применять в системе поддержания пластового давления нефтяных месторождений и в хозяйственных нуждах.

### *1.1.3. Нефтегазоносность и особенности строения и пластовых условий месторождений нефти юго-западной Якутии*

Нефтегазоносность юго-западной Якутии определяется наличием терригенного комплекса отложений венда, являющегося древнейшим продуктивным комплексом [30], а также галогено-кабронатными отложениями нижнего кембрия. По мнению авторов [31] нефтегазоматеринской толщей нефти рассматриваемых залежей является отложения юряхской свиты. Данное предположение подтверждается тем, что геохимическая характеристика интенсивности миграции жидких и генерации газообразных углеводородов (УВ) юряхского резервуара на два порядка выше этого показателя для рифейских нефтепроизводящих отложений [32]. Юряхские отложения находятся выше по гипсометрической шкале существующих нефтяных залежей Непско-Ботуобинской НГО. Нисходящая миграция нефти из нефтематеринских пород в терригенный комплекс венда и галогено-кабронатные отложения нижнего кембрия произошло под действием литостатического и внутриворового давления поровых флюидов [33]. Перемещению нефти по латерали способствовал региональный гидродинамический напор пластовых вод, имеющий направление с запада на северо-восток и юго-восток [34]. Избирательность заполнения углеводородами отдельных участков пласта-коллектора объясняется

неоднородностью фильтрационно-емкостных свойств (ФЕС), подстилающих пород отложений юрской свиты.

Наибольшим площадным распространением в пределах Непско-Ботуобинской НГО обладает ботуобинский продуктивный горизонт. Он прослеживается непрерывной полосой в границах Чаяндинского, Среднеботуобинского, Тас-Юрхского, Хотого-Мурбайского, Иктехского, Иреляхского, Маччобинского и Северо-Нелбинского месторождений. Ботуобинский горизонт приурочен к нижнебюкской подсвите венда. Наибольшие мощности горизонта (30-35 м) фиксируются в пределах Среднеботуобинского месторождения, мощность горизонта в пределах Чаяндинской площади достигает до 28 м. ФЕС пород-коллекторов ботуобинского горизонта высокие: проницаемость –  $0,2\div0,7$  Д, пористость –  $9\div16$  %. [35]. Высокие фильтрационно-емкостные свойства связаны с условиями формирования песчаников, так горизонт сложен преимущественно хорошо отсортированными кварцевыми песчаниками, содержащими на различных участках своего распространения прослои алевролитов и аргиллитов. В преобладающем объеме это пляжные пески, на отдельных участках баровые тела, переслаивающиеся на других участках с более глубоководными алеврито-глинистыми отложениями. Количество алеврито-глинистых пород в разрезе горизонта возрастает при движении на юго-восток.

В непосредственной близости от ботуобинского горизонта расположен улаханский нефтегазоносный горизонт, отделенный лишь тонкой аргиллитовой перемычкой, образуя с ним в ряде случаев единую гидродинамическую систему [30]. Общая мощность образуемой терригенной пачки от кровли ботуобинского горизонта до подошвы улаханского в пределах Иреляхского и Маччобинского месторождений равномерна и составляет 25-26 м. При этом фильтрационно-емкостные свойства и состав вмещающих пород этих горизонтов хорошо коррелируются [36].

Мощность улаханского горизонта изменяется от 7,4 до 12,7 м. Коллекторские свойства хорошие: проницаемость достигает 0,4 Д, пористость –  $5\div15$  %. [18] Горизонт распространен в пределах Маччобинского, Иреляхского, Северо Нелбинского и северной части Среднеботуобинского месторождений.

Помимо ботуобинского и улаханского горизонтов в геологическом разрезе рассматриваемой территории выделяются следующие терригенные продуктивные горизонты (снизу вверх): вилючанский, талахский, хамакинский, харыстанский [1, 4].

Широким площадным распространением в галогенно-карбонатном разрезе среднеусольской подсвиты подошвенной части нижнего кембрия обладает осинский продуктивный горизонт, который прослеживается на всей территории Непско-

Ботубинской НГО. Продуктивность осинского горизонта подтверждена на Марковском, Верхнечонском, Талаканском, Вакуайском, Игнялинском, Пилидинском и др. месторождениях [37], также установлены нефтегазопроявления в границах Чаяндинского и Верхневилючанского месторождений. Средние эффективные толщины коллектора составляют 2÷9 м, при этом для горизонта характерны значительные колебания мощности с ее увеличением в границах Талаканского месторождения до 20÷40 м [30].

Залежи осинского горизонта сложены органогенными известняками и вторичными доломитами обычно водорослевого и микрофитолитового происхождения. Коллектор представлен поровыми, каверново-поровыми и трещинно-каверново-поровыми типами. Вмещающие породы горизонта характеризуются большой анизотропией, как по вертикали, так и по латерали. Максимальные значения фильтрационно-емкостных свойств горизонта составляют: пористость – 10÷15 %, проницаемость – 0,01÷0,1 Д [37].

В галогенно-карбонатном разрезе венда – нижнего кембрия выделяются (снизу вверх): телгеспитская пачка, юряхский и осинский продуктивные горизонты.

Нефти карбонатных резервуаров по своему составу практически идентичны нефтям нижележащих терригенных коллекторов [38, 39]. Генетическое единство нефтей по разрезу указывает на единый источник их генерации при формировании нефтяных залежей.

Таким образом, открытые в юго-западной Якутии залежи нефти и газа, приуроченные к терригенно-карбонатным отложениям венда и галогенно-карбонатным отложениям нижнего кембрия, имеют единую нефтематеринскую структуру, расположенную в юрской свите. Однако по геологическому составу вмещающих пород эти отложения сильно отличаются. И если породы коллекторов терригенного комплекса в основном выдержаны по значениям ФЕС по всей площади залегания, то породы карбонатных залежей имеют сильную площадную и вертикальную анизотропию. Поэтому с точки зрения стабильности фильтрационно-емкостных свойств и распространения в границах Непско-Ботубинской НГО, для экспериментального моделирования процессов вытеснения нефти наибольший интерес вызывает продуктивные пласти ботубинского и приближенный к нему по значениям фильтрационных свойств улаханского горизонтов.

Нефтяные залежи юго-западной Якутии относятся к залежам с трудноизвлекаемыми запасами нефти, так как представлены в виде отдельных нефтяных оторочек с эффективной мощностью продуктивных коллекторов от 4 до 44 м. Образование оторочек во многом связано не с литологическим фактором, а с тектоническими нарушениями, которые сформировали отдельные изолированные блоки залежей УВ. Отсутствие гидродинамической связи между залежами, приуроченными к

одному и тому же продуктивному горизонту, а также расположение зон флюидных контактов на различных уровнях (зон газонефтяных (ГНК), газоводяных (ГВК) и водонефтяных (ВНК) контактов) подтверждают их блоковую структуру [40, 41, 42]. Так, в переделах распространения Мирнинского свода расположены 8 нефтегазовых месторождений, такие как Среднеботубинское, Тас-Юряхское, Иреляхское, Маччобинское, Иктехское и др. каждое из которых делится на ряд тектонических блоков. Крупнейшее из них – Среднеботубинское имеет 6 тектонических блоков с разными гипсометрическими отметками газожидкостных контактов. Тас-Юряхское нефтегазовое месторождение, разбито на десять блоков [43], Иреляхское и Маччобинское месторождения разбиты серией малоамплитудных разрывных нарушений.

Также наряду с вертикальными тектоническими нарушениями, геологическое строение коллекторов осложняется вклиниваниями магматических пород, представляющие собой трапповые интрузивные тела (силлы) [44, 45]. Магматические интрузии негативно влияют на ФЕС коллекторов. В работе [44] показано, что в точке контакта траппов с песчаниками, пористость песчаников уменьшается в 2–4 раза. В подтверждение этому, авторы [42] установили, что на месторождениях, содержащих интрузии, величина уплотнения вмещающих пород составляет до 20 % их толщины без изменения стратиграфического объема. При этом толщина уплотненных пород в 2–3 раза превышает толщину интрузии.

Наличие соли в поровом пространстве, также ведет к деградации фильтрационно-емкостных свойств вмещающих пород посредством закупорки пор солевыми отложениями. Месторождения нефти юго-западной Якутии характеризуются высокой минерализацией пластовых вод хлоркальциевого типа [46, 47, 48], а также наличием прослоек галита в породе коллектора [49, 50]. Существует несколько гипотез появления соли в поровом пространстве: эндогенная, инфильтрогенная и седиментогенная гипотеза.

Эндогенная гипотеза образования пластовых вод предполагает поступление рассолов в земную кору из мантии. Однако подобный механизм подразумевает образование разнообразных по химическому составу слабоминерализованных пластовых вод, так как магматогенные воды представляют собой пароводяные смеси, обогащение минеральными солями которых происходит в результате взаимодействия с горными породами. Поэтому такой механизм образования высокоминерализованных пластовых вод месторождений нефти юго-западной Якутии, маловероятен.

Инфильтрогенная концепция предполагает образование рассолов в результате растворения и выщелачивания солей из вышележащих галогенных комплексов.

Исходя из седиментационно-эпигенетической (литогенетической) концепции, рассолы образуются из древних морских (талассогенных) и лагунных вод седиментационных бассейнов путем их вовлечения в процесс преобразования осадочных пород, которые выступают основным источником растворенных в образовавшихся рассолах веществ.

Высокоминерализованные пластовые воды хлоркальциевого типа терригенных коллекторов месторождений нефти юго-западной Якутии являются седиментационно-эпигенетическими рассолами. По мнению авторов [51, 52] хлориднокальциевые рассолы формируются в результате выщелачивания соленосных отложений и последующего катионного обмена между натрием рассолов и адсорбированным кальцием пород [53]. Так, расположение галогенных залежей чарской свиты в пределах распространения Непско-Ботуобинской НГО, является показателем формирования мощной зоны рассолов не только в результате выщелачивания соленосного комплекса, но и в результате преобразования ниже залегающих пород, и ее распространения вплоть до фундамента. [54, 55, 56].

Помимо высокоминерализованных пластовых вод хлоркальциевого типа минерализация которых превышает 400 г/л, в поровом пространстве присутствуют соли хлорида натрия в виде прослоек галита. Источником галита для вендских отложений являлись рассолы, поступавшие из вышележащего сульфатно-галогенно-карбонатного комплекса кембрия. Рассолы просачивались в ниже лежащие отложения по ослабленным тектоническими нарушениями зонам, далее из этих рассолов в поровом пространстве кристаллизовался и выпадал в осадок галит. При этом главной причиной кристаллизации соли является термобарический метаморфизм, связанный со снижением пластовых температур [57].

Таким образом, наличие соли в коллекторе в форме высокоминерализованных пластовых вод и прослоек галита негативно влияет на фильтрационно-емкостные свойства вмещающих пород и осложняет добычу нефти за счет снижения вариабельности методов извлечения углеводородного сырья из нефтяных залежей и негативного воздействия на добывающее оборудование.

Основными энергетическими характеристиками нефтегазовых месторождений, оказывающими влияние на притоки нефти и газа к забоям добывающих скважин, являются пластовые температура и давление. Они также определяют способы добычи нефти, фазовое состояние углеводородов в пласте, возможность образования газогидратов и многое другое. Поэтому переоценить влияние пластовых температуры и давления на технологические и экономические показатели добычи нефти очень сложно. Чем выше

пластовое давление относительно абсолютно гидростатического, а пластовая температура относительно термического градиента, тем меньше возникает издержек при добыче углеводородного сырья за счет возможности долгосрочного использования энергии пласта для поднятия добываемых жидкостей на поверхность, что обусловлено низкими вязкостными характеристиками нефти и меньшими затратами на предупреждение гидратообразования в призабойной зоне добывающих скважин и технологическом оборудовании. Низкие значения пластовых температур и давлений наоборот, являются отягощающими добычу нефти факторами. Поэтому нефти месторождений юго-западной Якутии являются труднодоступными, так как пластовые температура и давление на них являются аномально низкими. Так, пластовые температуры месторождений нефти юго-западной Якутии варьируются от 8 до 15°C, а пластовые давления от 9,9-17,6 МПа в зависимости от глубины залегания и состава вмещающих пород (табл. 1), что значительно ниже условных геотермических температур и условных гидростатических давлений, кроме Талаканской залежи, где в пределах осинского продуктивного горизонта пластовое давление равно гидростатическому [58].

Таблица 1 – Пластовые условия месторождений нефти юго-западной Якутии

Месторождение	Продуктивные горизонты	Глубина, м	Пластовая температура ( $T_{пл}$ ), °C	Пластовое давление ( $P_{пл}$ ), МПа	Минерализация пластовых вод (M), г/л
Среднеботубинское НГКМ	осинский ботубинский улаханский	1450-1550 1875-1925	8 12-14	13,9-15,8 14-14,4	399,1
Тас-Юряхское НГМ	ботубинский	1914-1984	9-11,2	13,9-14,6	383,9
Верхневилючанское ГМ	юряхский	1560-2670	6-17,3	16-17,6	317,6
Вилойско-Джербинское НГМ	юряхский вилючанский	1388-1532 2386-2578	7 22	16,1-16,3 17,3-17,7	365,3
Иреляхское ГМ	ботубинский улаханский	2110-2198 2125-2180	12-14 12-14	15,1-15,8 15,7-16	394,5
Северо-Неблинское ГМ	ботубинский	2031-2083	10	14,7	350-400
Мачобинское НГМ	ботубинский улаханский	2104-2155 2154-2190	11 11	15,4 15,3	350-400
Иктехское НГМ	юряхский	-	11	15,1-15,3	350-400
Чаяндинское НГКМ	хамакинский талахский ботубинский	1370-1850 1620-1770 1540-1970	13 15 9	11,9-13,3 12 13,9	384,5
Талаканское ГМ	хамакинский осинский	- 1062-1195	12 12	12 9,8-9,9	350-400
Алинское ГМ	хамакинский талахский	1370-1850 1620-1770	13 15	11,2 11,5	350-400
Тымпучиканское НГМ	хамакинский талахский	1220-1370 1250-1340	11 12	12,2 12,2	350-400

Месторождения нефти юго-западной Якутии расположены в зоне сплошного и прерывистого распространения многолетнемерзлых пород (ММП), мощность которых варьируется от первых десятков до 450 метров. Среднегодовые температуры в толще ММП изменяются от  $-0,2$  до  $-3,0^{\circ}\text{C}$  [59]. Для подмерзлотного разреза данной области характерна высокая теплопроводность горных пород, обусловленная распространением галогенно-карбонатными породами кембрия и терригенно-карбонатными породами венда, насыщенными высокоминерализованными рассолами. Небольшой тепловой поток в сочетании с эрозией значительных толщ осадочного разреза (рифей-венда и кембрия) формирует по региону тепловое поле, характеризуемое очень низкими температурами.

Для месторождений нефти восточной части Непско-Ботуобинской антеклизы, на глубинах порядка 2 км температура пород составляет около  $+10^{\circ}\text{C}$ . Такие низкие (аномальные) пластовые температуры характерны для значительной территории рассматриваемого бассейна.

Однако на Среднеботуобинском НГКМ установлены зоны с повышенным уровнем теплового потока, сосредоточенные на крыльях геологической структуры и в области субмеридианального и субширотного разломов месторождения. Такая положительная аномалия теплового потока объясняется перераспределением пластовых флюидов между продуктивными коллекторами и нефтегазоматеринской породой, где в процессе катагенеза происходит преобразование рассеянного органического вещества [60].

Месторождения нефти юго-западной Якутии также характеризуются аномально низкими пластовыми давлениями в терригенных коллекторах венда. Так, в докембрийском терригенном комплексе (глубина 1900-2400 м) пластовые давления меньше условных гидростатических на 5,1 – 5,8 МПа и варьируются от 14,6 до 17,6 МПа, тогда как в нижнекембрийском карбонатном комплексе (глубина 1550 м.) пластовое давление равно гидростатическому и составляет 15,8 МПа [58].

Существует несколько гипотез возникновения аномально низких пластовых давлений (АНПД). Основной версией их возникновения считается гипотеза образования аномально низких пластовых давлений за счет снижения пластовой температуры [61]. Так, палеотермические расчеты, приведенные в работе [22] показывают, что пластовые температуры ботуобинского горизонта на рубеже неогена и антропогена составляли 26,5-27,3 $^{\circ}\text{C}$ , что на 13-16 $^{\circ}$  выше современных значений. При этом изменение пластовой температуры на 13 $^{\circ}$  с учетом коэффициентов термического расширения воды и песчаника может привести к снижению пластового давления на 9,6 МПа [61, 22].

Данная гипотеза имеет право на существование только в том случае, если рассматриваемые пластовые системы изолированы и не имеют связи с внешней средой,

так как передача гидростатического давления происходит только по сообщающимся между собой порам или трещинам. Согласно исследованиям [62], породы терригенного коллектора месторождений нефти юго-западной Якутии расположенные между пластовыми системами имеют минимальные граничные значения открытой пористости меньше на 6–8 %, т.е. ниже нижнего предела коллектора [62]. Так, граничные величины коэффициентов пористости ( $K_p$ ) и проницаемости ( $K_{pr}$ ) породы коллектора хамакинского горизонта составляют  $K_p = 3,2 \%$  и  $K_{pr} = 0,7 \text{ мД}$ , соответственно, и поэтому могут считаться достаточно надежными изолирующими границами [58].

По другой теории причиной возникновения аномально низких пластовых давлений послужили изолирующие свойства многолетнемерзлых пород (ММП) [63]. Показано, что ММП препятствуют взаимодействию поверхностных вод с пластовыми водами и тем самым снижают уровень гидростатического напора на величину, пропорциональную их мощности. Однако в работе [58] показана несостоятельность этой теории, где на примере Чаяндинского ГНМ показано, что с увеличением толщины ММП в границах месторождения прослеживается тенденция к увеличению пластового давления, что противоречит данной теории.

Также причиной существования аномально низких пластовых давлений принято считать изменение объемов жидкости в поровом пространстве вследствие «засасывания» пластовых вод докембрийских отложений в разломные зоны фундамента [64, 25, 65]. Однако эта теория не объясняет, отсутствие рассматриваемой аномалии в нижнекембрийском карбонатном комплексе, где пластовое давление равно гидростатическому.

## 1.2. Краткая характеристика методов увеличения нефтеотдачи пластов

В мировой практике отсутствует опыт разработки нефтяных залежей с аномальными термобарическими параметрами присущими для месторождений нефти Непско-Ботубинской НГО. С позиций экономической эффективности добычи нефти, когда термобарические условия залегания нефти существенно отличаются от общепринятых мировых значений, большую роль играют условия и методы разработки, внедрение и применение новых технологий и материалов.

В практике извлекаемая часть от геологических запасов нефти при разработке нефтяных месторождений методом заводнения редко превышает 30 %, даже на месторождениях с простыми горно-геологическими условиями.

На данный момент, добыча нефти на месторождениях Непско-Ботубинской НГО сосредоточена на двух крупных месторождениях: Талаканском (108 млн.т извлекаемых запасов) и Среднеботубинском (120 млн.т извлекаемых запасов) НГКМ, также готовятся к интенсивной разработке Тас-Юряхское и Чаяндинское НГКМ [66].

Годовая добыча на Талаканском месторождении достигла своего пика, тогда как разработка Среднеботубинского месторождения находится на начальном этапе, и пика годовой добычи нефти на нем предполагается достичь в 2027 году. При этом, тенденция к увеличению темпов добычи нефти на месторождениях юго-западной Якутии продолжится до 2025 года, где планируется выход на пиковую величину годовой добычи нефти, которая составит 12,5 млн.т. В дальнейшем ожидается снижение добычи нефти до 4,5 млн.т/год к 2050 г. Столь скорое снижение темпов добычи нефти во многом связано с истощением Талаканского месторождения на котором накопленная добыча нефти сейчас составляет более 50% от извлекаемых запасов. Таким образом, оставшихся запасов нефти в Якутии хватит для обеспечения текущей добычи еще на 13 лет [67].

Быстрый спад добычи нефти в Якутии обусловлен низким значением коэффициента извлечения нефти, который прогнозируется на уровне 28,7%, что является одним из самых низких коэффициентов извлечения нефти (КИН) среди субъектов Российской Федерации [68]. Низкое значение этого параметра во многом связано с объективными причинами, такими как: сложные горно-геологические условия залегания нефти, большая доля карбонатных продуктивных коллекторов, низкие пластовые температуры (8-13°C) и давления (кроме Талаканского НГКМ), а также высокая минерализация пластовых вод (>400 г/л). Вследствие чего, работы направленные на увеличение коэффициента извлечения нефти в условиях характерных для месторождений нефти юго-западной Якутии не теряют своей актуальности, так как даже при увеличении

проектного значения этого коэффициента с 28,7% до средних значений по регионам РФ (37%), можно продлить период максимальной добычи нефти на 8 лет.

Кроме этого, низкая эффективность добычи нефти на месторождениях Непско-Ботуобинской НГО, может быть связана с применением минеральных растворов в системе поддержания пластового давления (ППД). Например, на Иреляхском газонефтяном месторождении опытно-промышленная эксплуатация ведется с 1992 г. Технологической схемой разработки месторождения предусмотрено 100% компенсации отбора нефти закачкой искусственного рассола в рамках реализации плана мероприятий по поддержанию пластового давления. Закачиваемый рассол планировалось получать методом выщелачивания из каменных солей Чарской свиты (скважина № 1 РЭ) водой из отстойника хвостохранилищ обогатительной фабрики №2 АК «АЛРОСА».

Применение рассолов для поддержания пластового давления в условиях аномально низких пластовых температур и высокой минерализации пластовых вод может негативно повлиять на ФЕС вмещающих пород. Низкие пластовые температуры определяют повышенную вязкость нефти, способствуют кристаллизации минеральных солей из смеси закачиваемого рассола с пластовой водой, а также коагуляции и выпадению в осадок асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) непосредственно в пласте и в призабойной зоне добывающих скважин.

Таким образом, можно сделать вывод о невысокой, на данный момент, эффективности принятой схемы поддержания пластового давления посредством закачки высокоминерализованного раствора. Все это свидетельствует о необходимости постановки задачи по выбору эффективных агентов для закачки в пласт на нефтяных месторождениях Непско-Ботуобинской НГО.

#### 1.2.1. Основные методы увеличения извлекаемых запасов нефти

Основным методом добычи нефти на сегодняшний день является метод воздействия на пластины при помощи нагнетания воды. Повсеместное применение этого метода позволило увеличить интенсивность разработки нефтяных месторождений, посредством возросших темпов отбора нефти. Однако данная технология разработки нефтяных залежей приводит к быстрому росту обводненности добываемой продукции, и как следствие недостаточному уровню коэффициента извлечения нефти, где нефтеотдача при многократной промывке пласта водой не превышает 60-65%, даже в залежах с оптимальными физико-геологическими условиями.

Увеличение степени извлечения нефти из недр – основополагающая цель модернизации методов извлечения нефти. Для достижения этой цели необходимо устраниить следующие основные причины снижения нефтеотдачи при нефтедобыче:

- негативное проявление ионно-молекулярных поверхностных сил на межфазных границах в системе нефть-вода-порода, которые препятствуют вытеснению нефти из части пор неоднородной капиллярно-пористой среды пласта, что приводит к невозможности извлечения из недр капиллярно-удерживаемой и пленочной нефти;
- неблагоприятное соотношение вязкостей нефти и закачиваемой воды, что приводит к уменьшению объема пласта, охваченного процессом вытеснения;
- геолого-физическая неоднородность строения и свойств породы-коллектора на макро-и -микроуровнях, которая, в конечном счете, приводит к опережающему обводнению высокопроницаемых пропластков и образованию обширных промытых зон [69].

Суммарный негативный эффект от этих факторов приводит к низкой эффективности извлечения нефти из недр, уровень которого находится в интервале от 30 до 50% от геологических запасов ископаемой нефти [70, 71, 72].

Месторождения нефти юго-западной Якутии обладают запасами трудноизвлекаемой нефти, так как являются многофазными системами, в которых нефтяные залежи сосредоточены виде тонких нефтяных оторочек, ограниченных с одной стороны «газовой шапкой», а с другой высокоминерализованными пластовыми водами. Разработка таких месторождений требует особого подхода к планированию способов и методов разработки. Так, первостепенный отбор газа из газовой части месторождения может привести к расформированию нефтяной залежи, вызванной снижением пластового давления в газовой залежи и миграцией нефти в газовую часть месторождения за счет высвободившегося из нефти растворенного газа. Изолированность таких систем и соответственно отсутствие активного подпора нефтяной оторочки пластовыми водами увеличивают вероятность расформирования нефтяной залежи. В связи с чем, при разработке нефтяных месторождений Якутии особую роль играет система поддержания пластового давления, необходимая для компенсации градиента давления возникающего при отборе газа и газового конденсата из газовой шапки, а также для нивелирования отсутствия активного подпора нефтяной залежи пластовыми водами.

Как уже приводилось выше, в настоящее время мероприятия по поддержанию пластового давления на разрабатываемых месторождениях нефти Якутии проводятся путем закачки в продуктивный коллектор высокоминерализованных растворов, получаемых путем выщелачивания залежей соли чарской свиты. Такой метод добычи

нефти в условиях сложных горно-геологических условий подразумевает низкие значения коэффициента извлечения нефти, величина которых значительно ниже средних по стране [68].

Таким образом, для увеличения эффективности добычи нефти на месторождениях юго-западной Якутии, необходим поиск методов увеличения нефтеотдачи пластов с учетом геологического строения нефтяных залежей и действующих технологических схем их разработки.

Известно более сотни различных методов увеличения нефтеотдачи (МУН) или их модификаций. Из них около 30 методов в той, или иной мере задействованы в нефедобывающей отрасли в России и в зарубежных странах.

Все современные методы воздействия на пласт с целью увеличения нефтеотдачи делятся на три основные группы – первичные, вторичные и третичные МУН.

Первичные МУН предполагают добычу нефти с использованием только естественной энергии пласта и рационального размещения добывающих и нагнетательных скважин. Данные методы добычи нефти применимы только на начальном этапе разработки месторождений. Максимальные значения коэффициента извлечения нефти при таком методе добычи нефти составляет не более 20–30 %.

Вторичные МУН обеспечивают добычу нефти с использованием системы поддержания или увеличения начального пластового давления, которые заключаются в закачке в продуктивные пласти воды или газа. Вторичные МУН преимущественно применяют с целью поддержания темпов добычи нефти на основном этапе разработки месторождения.

Третичные МУН основаны на приемах, которые позволяют изменять первоначальные свойства пластовых флюидов. Эти методы применяют на поздних стадиях разработки месторождения, с целью уменьшения влияния накопленных негативных факторов на уровень добычи нефти. К таким факторам относятся увеличение газового фактора и большая обводненность получаемой продукции. Третичные методы позволяют интенсифицировать приток нефти и обеспечить повышение нефтеотдачи месторождения до 30- 60 %.

К третичным МУН относят следующие методы воздействия на продуктивные пласти: тепловое воздействие на пласт; физико-химические методы, основанные на использовании химических реагентов типа поверхностно-активных веществ (ПАВ), полимеров, кислот, щелочей и т. д.; газовые методы, основанные на использовании азота, диоксида углерода, дымовых газов, метана, природного газа и других подобных веществ;

а также комбинации третичных методов, сочетающих одновременно различные принципы воздействия на пласт [73].

На месторождениях нефти юго-западной Якутии использование первичных и вторичных методов МУН ограничено сложными горно-геологическими условиями. В первую очередь эти ограничения связаны с аномально низкими пластовыми давлениями и изолированностью нефтеносных систем. Низкие пластовые давления, вкупе с неактивными пластовыми водами сокращают время эксплуатации месторождения в водонапорном и газонапорном режимах. В связи, с чем актуальность приобретает подбор третичных методов увеличения нефтеотдачи уже на начальных этапах разработки месторождений нефти Якутии.

Для определения мероприятий по дальнейшему развитию системы добычи нефти и совершенствованию процесса разработки с целью интенсификации нефтедобычи, необходим выбор методов наиболее подходящих к условиям месторождений юго-западной Якутии. Поэтому рассмотрим особенности третичных методов повышения нефтеотдачи, на основании чего можно будет определить соответствие возможностей того или иного метода конкретным особенностям геологического строения месторождений нефти Якутии.

Применение третичных МУН в большинстве случаев связано с комбинированным принципом воздействия на пластовую систему, так как любое воздействие на пласт должно сочетаться с рациональным размещением добывающих и нагнетательных скважин, при этом для каждого предполагаемого метода схема оптимального размещения скважин может варьироваться от метода к методу.

Физико-химические методы МУН, можно условно разделить на две категории: одни направлены на увеличение коэффициента вытеснения нефти, другие на увеличение охвата пласта заводнением. Для месторождений юго-западной Якутии более актуальными являются методы увеличения коэффициента вытеснения нефти, так как уровень разработки большинства нефтяных месторождений находится на начальной стадии, кроме Талаканского месторождения, где уровень выработанности приближается к 50% от начальных извлекаемых запасов нефти.

#### 1.2.1.1. Водогазовое воздействие на пласт

Принцип действия водогазовых методов основан на увеличении подвижности нефти в поровом пространстве за счет снижения ее вязкостных характеристик вследствие растворения в нефти газообразных веществ. Применение газовых методов воздействия на пласт чаще всего комбинируется с закачкой жидких химических реагентов. Наиболее

распространёнными применяющимися для закачки в пласт газами являются диоксид углерода, азот, природный или нефтяной газы, а также дымовые и пороховые газы.

Одним из наиболее распространённых газообразных агентов для закачки в пласт в мировой практике является углекислый газ. Закачка углекислого газа в сжиженном или растворенном в воде виде благоприятно воздействует на физико-химические свойства нефти и воды и тем самым способствует увеличению нефтеотдачи пластов. Углекислый газ, растворяясь в нефти, снижает ее вязкость и увеличивает ее объем, а также в некоторых случаях значительно снижает поверхностное натяжение на границе нефти с водой [73].

Применение углекислого газа показало свою эффективность, как в терригенных, так и в карбонатных типах коллектора. Однако в карбонатном коллекторе углекислый газ способен воздействовать не только на нефть, но и на породу коллектора, путем ее растворения, что положительно влияет на фильтрационно-емкостные свойства данного типа коллектора. Так, например, в экспериментах, проведенных Н.С. Гудок, проницаемость образца (известняка) по воде после воздействия углекислым газом возросла в 2 раза [74].

При этом для реализации закачки углекислого газа в пласт необходим источник его получения в промышленных масштабах, чаще всего такими источниками являются крупные промышленные предприятия, где углекислый газ ( $\text{CO}_2$ ) выделяют из дымовых газов и отходов производства. Также, в последнее время развиваются технологии выделения  $\text{CO}_2$  из воздуха, предназначенные для сокращения его эмиссии в атмосфере. Однако пока эти технологии не получили широкого распространения, вследствие большой их энергоемкости. Исходя из этого, применение метода закачки  $\text{CO}_2$  на месторождениях нефти юго-западной Якутии маловероятно из-за их отдаленности от промышленно развитых регионов страны.

Наиболее предпочтительным с этой точки зрения для применения на месторождениях юго-западной Якутии является закачка в нефтяные пласты азота и углеводородных газов, которые можно производить непосредственно из воздуха (азот) или в процессе комплексной подготовки нефти.

Например, большое распространение получила технология с использованием попутного нефтяного газа путем обратной закачки его в пласт в составе водогазовой смеси. Такие технологии особенно актуальны для месторождений районов Крайнего Севера, удаленных от индустриальных центров, так как одновременно с увеличением нефтеотдачи пластов решается проблема утилизации нефтяного газа. Эта технология проста по исполнению и не требует значительных изменений в технологической схеме

разработки нефтяных месторождений. Эффективность применения этой технологии многократно подтверждена по результатам опытно-промышленного применения в акционерном обществе «Томскнефть» [75, 76].

Однако, в условиях высокой вязкости нефти и небольших пластовых давлений, характерных для месторождений юго-западной Якутии, применение водогазового воздействия может способствовать прорывам газообразных флюидов к забоям нефтяных скважин. Также, закачка газа может привести к расформированию тонких нефтяных оторочек. В связи с этим, на месторождениях нефти Якутии наиболее предпочтительно использование физико-химических МУН, наиболее распространенными из которых являются применение водорастворимых полимеров и ПАВ.

#### *1.2.1.2. Методы, основанные на применении растворов полимеров*

Полимерное заводнение является наиболее распространенным МУН в мире. Сотни успешных проектов применения этого метода и миллионы тонн дополнительно добываемой нефти подтверждают его эффективность. Впервые метод был применен на месторождениях соединенных штатов Америки на рубеже 50 и 60 годов прошлого века, откуда опыт его успешного применения распространился по всему миру, в том числе в Союзе Советских Социалистических Республик. Первые опытно-промышленные испытания метода полимерного заводнения проводились на Орлянском месторождении уже в 1964 году [77, 78]. С того времени советские, а позже российские нефтяники приобрели огромный опыт разработки и применения технологий добычи нефти на основе метода полимерного заводнения [79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86].

Идея использования полимеров для повышения эффективности заводнения основана на способности их водных растворов, даже при низкой концентрации полимера, значительно снижать соотношение вязкостей нефти и воды, что способствует более полному вытеснению нефти из пор вмещающих пород. Растворы полимеров способны снижать подвижность нагнетаемых и пластовых флюидов в высокопроницаемых зонах коллектора, выравнивая профиль продвижения фронта водонефтяного контакта. [77, 78, 77, 78]. Данное свойство растворов полимеров связано с адсорбцией полимера на стенках пор, что приводит к снижению их эффективного радиуса и, как следствие, проницаемости, обработанных растворами полимера зон породы коллектора, вследствие чего происходит перераспределение потоков агента вытеснения из высокопроницаемых зон в низкопроницаемые, что приводит к выравниванию фронта вытеснения нефти [87, 88, 89, 90, 91, 92].

Поэтому применение водополимерного заводнения предпочтительно на месторождениях со сложными горно-геологическими условиями залегания нефти, вызванными большой анизотропией вмещающих пород.

Обработку порового пространства растворами полимеров осуществляют путем последовательной закачки полимерной оторочки, подпираемой водой или минеральными растворами. Величина вводимой полимерной оторочки и количество последовательных обработок рассчитывается с учетом количества полимера, адсорбированного на поверхности порового пространства в процессе фильтрации [92, 93]. В качестве загустителей используют высокомолекулярные соединения со сложным строением молекул в виде длинных цепочек, клубков и спиралей, например, полиакриламид (ПАА) - сополимер акриламида, акриловой кислоты и ее солей, поливинилпирролидон, полиэтиленгликоль, полимерные добавки на основе целлюлозы, крахмала.

Наиболее распространенным загущающим реагентом для использования в полимерном заводнении является полиакриламид, обладающий сильными загущающими свойствами. Однако применение ПАА ограничивается его восприимчивостью к высоким температурам и содержанию солей в водах, предназначенных для приготовления растворов не его основе, а также в пластовых водах обрабатываемых месторождений. В связи с чем, разрабатываются составы на основе ПАА с заданным комплексом свойств. Например, коллективом ученых под руководством проф. Швецова О.К. разработан ряд универсальных акриловых полимерных агентов (торговая марка ТЕРМОПАК) для осложненных условий бурения и добычи нефти [71, 94]. Синтезированные полимеры представляют собой анионные сополимеры акриламида, характеризуемые стабильностью вязкостных свойств в агрессивных условиях высоких температур и минерализации пластовых вод [95].

Метод полимерного заводнения показал свою эффективность на нефтяных залежах с разными типами коллекторов [90, 96, 97] и на различных этапах их разработки [98, 99, 100], что характеризует универсальность этого метода. При этом наиболее эффективное применение этого метода наблюдалось на нефтяных месторождениях, находящихся на начальной стадии разработки.

Однако, несмотря на свою универсальность, метод полимерного заводнения имеет ряд факторов, ограничивающих эффективность его применения. Наиболее важными из которых являются: вязкость нефти, пластовая температура, минерализация пластовых вод, наличие вблизи месторождения больших ресурсов пресных вод и т.д. Так, рассматриваемый метод применяется для вытеснения нефти с вязкостью в пластовых условиях не превышающей 100 мПа·с, иногда 125 мПа·с. Данное ограничение связано с

необходимостью увеличения эффективной концентрации полимера в закачиваемых в пласт растворах для извлечения более вязких нефти, что ведет к удорожанию процесса добычи нефти и может привести к выходу его стоимости за рамки рентабельности. Помимо этого, большую роль в оценке применимости водополимерного заводнения на том или ином месторождении играет минерализация пластовых флюидов, а также наличие источников пресной воды, применяющейся для приготовления растворов полимеров и закачивания в пласт для продвижения полимерной оторочки. Высокие значения минерализации технических и пластовых вод, могут негативно влиять на реологические свойства полимеров, вследствие их химической деструкции или перехода в нерастворимые в воде формы [96, 101]. Немаловажным фактором является пластовая температура, высокие показатели которой (более 90°C) способствуют термической деструкции полимеров [101, 102]. К факторам, снижающим эффективность полимерного заводнения, также относят наличие скоплений газа в верхней части нефтяной залежи, которые способствуют преждевременному увеличению загазованности добываемой продукции при использовании для ее вытеснения высоковязких растворов полимеров, что ведет к необходимости применения барьерного заводнения.

Метод полимерного заводнения ввиду своей универсальности является базовым для многих комбинированных методов разработки нефтяных месторождений. Так, этот метод применяется совместно с закачкой ПАВ [103, 104, 105, 106, 107, 108, 109], кислот [96, 109], щелочей [110, 111, 112], мицеллярных растворов [69, 113, 114]. Также применение растворов полимеров нашло широкое применение при обработках призабойных зон добывающих скважин для изолирования наиболее проницаемых участков коллектора [115, 116, 117, 118].

Метод полимерного заводнения полностью вписывается в общую схему разработки месторождений нефти юго-западной Якутии, не требует больших расходов полимера и применения дорогостоящего и сложного оборудования. К существенным ограничениям его применения на рассматриваемых месторождениях может служить высокая минерализация пластовых флюидов, наличие газовой шапки и низкая пластовая температура. Наличие данных ограничивающих факторов может вызвать снижение вязкостных характеристик закачиваемых растворов вследствие выпадения в осадок загустителя, а также может способствовать образованию гидратов углеводородных газов. Таким образом, применение водополимерного заводнения предусматривает подбор наиболее подходящих загустителей способных работать в данных условиях и изучения процессов образования гидратов углеводородных газов в растворах полимеров.

#### 1.2.1.2.1. Современные физико-химическими методы повышения коэффициента извлечения нефти на основе водорастворимых полимеров и их модификаций

Современное развитие физико-химических методов увеличения нефтеотдачи (МУН), в том числе методов водополимерного заводнения направлено на развитие методов комплексного воздействия на пласт, обеспечивающих одновременно увеличение охвата пласта с повышением эффективности вытеснения нефти [119, 120]. Большие перспективы увеличения нефтеотдачи скрыты в использовании физико-химических методов воздействия на нефтяные пластины путем введения в них различного рода полимерных систем. Полимерные растворы, гели, эмульсии, пены изменяют реологические свойства и структуру фильтрационных потоков пластовых флюидов и снижают гидродинамическую анизотропию пласта. Данные технологии применимы не только на начальных этапах разработки нефтяных месторождений, но и вполне эффективны на поздних стадиях разработки, где обводненность добываемой продукции составляет более 90%.

К настоящему моменту в России имеется более 100 различных видов потокоотклоняющих технологий [121]. Большую часть потокоотклоняющих технологий можно разделить по закачиваемым компонентам на несколько групп: закачивание эмульсий, суспензий (эмulsionно-суспензионные системы), полимеров (сшитые полимерные системы), гидрогелей, твердеющих или дисперсных систем.

Например, к таким методам относится применение полимердисперсных систем, которые представляют собой суспензии, состоящие из тонкодисперсных частиц суспендированных в растворах полимеров. В частности, распространен метод закачки суспензии диспергированных частиц глины в растворе гидролизованного полиакриламида. Применение полимердисперсных систем приводит к селективному повышению фильтрационного сопротивления наиболее проницаемых заводненных участков коллектора, в результате чего перераспределяются фильтрационные потоки, увеличивается охват пласта заводнением, выравнивается профиль приемистости нагнетательных скважин [122].

Также широкое распространение получили технологии на основе сшитых полимерных систем. В качестве основного компонента в сшитых полимерных системах используется гидролизованный ПАА, который сшивается непосредственно в пласте при воздействии на него специальных сивающих реагентов (хромкалиевые квасцы, бихромат калия, ацетат хрома и пр. [123]). Применение сшитых полимерных систем обеспечивает увеличение охвата продуктивных пластов заводнением за счет временного тампонирования наиболее проницаемых зон продуктивного разреза и вовлечения в

разработку менее проницаемых участков вмещающих пород, что влечет к интенсификации добычи нефти и повышению конечного коэффициента нефтеотдачи.

Для обработки призабойных зон нагнетательных скважин используют вязкоупругие составы, являющиеся сшитыми полимерными системами с повышенным содержанием сшивателя. Вязкоупругие составы обладают малым временем гелеобразования, очень высокой вязкостью и низкой подвижностью, высоким начальным градиентом сдвига и ярко выраженными вязкоупругими свойствами [120].

Ярким примером вязкоупругих составов является однокомпонентная полимерно-гелевая система «Темпоскрин», которая при смешении с водой образует гидрогели, обладающие высокими вязкоупругими и пластичными свойствами и практически не деструктируют в пластовых условиях [123].

Также подобным действием обладают технологии с использованием биополимеров, в том числе с использованием эфиров целлюлозы, таких как этилцеллюлоза, кстантановая камедь, крахмал, полиэтиленгликоли, карбоксиметилцеллюлоза и их соли. Основными преимуществами данных загустителей, является относительная дешевизна, экологичность при хранении, использовании и утилизации [120]. Например, хорошо себя зарекомендовали биополимер Продукт «БП-92» отечественного производства, представляющий собой полисахарид, содержащий карбоксильные, карбонильные и гидроксильные группы, а также карбоксиметилцеллюлоза и композиции на их основе [124, 125]. По результатам промышленной апробации на месторождениях Западной Сибири показано, что, несмотря на высокую обводненность добываемой продукции, 4 месяца обработки композицией на основе биополимера и натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ) дополнительно было добыто более 1000 т нефти.

Побочным, но очень важным результатом применения описанных потокоотводящих технологий, является существенное снижение удельного объема закачиваемой жидкости необходимое для извлечения единицы объема добываемой продукции, что особенно актуально для месторождений юго-западной Якутии, где ощущается дефицит источников пресной воды.

Одним из направлений развития физико-химических МУН является применение саморегулируемых систем, образуемых непосредственно в нефтеносном пласте при воздействии пластовых флюидов, или под действием пластовых условий и их изменения. Так, примером таких технологий является закачка в продуктивный пласт реагента добычи нефти «РДН-О» [126]. Реагент «РДН-О» представляет собой смесь эффективных растворителей асфальто-смолистых и парафиновых углеводородов, содержащихся в

нефти и неионогенных поверхностно активных веществ, обладающих деэмульгирующим действием в отношении эмульсий типа «вода в нефти» и высокими пептизирующими и нефтеотмывающими свойствами. Реагент «РДН-О» при смешении с водой образует микроэмульсию, которая при контакте с асфальто-смолистыми и парафиновыми углеводородами способствует их растворению, набуханию и пептизации. Полученная смесь хорошо фильтруется в высокопроницаемые, водонасыщенные интервалы пласта, где за счет адсорбции и адгезии на породе пласта гидрофобных компонентов смеси происходит замедление скорости фильтрации водной фазы. Сохранение высокой концентрации неионогенных ПАВ в смеси способствует их проникновению на большие расстояния от забоя скважины в нефтенасыщенные участки пласта, что обеспечивает достижение высокой эффективности реагента добычи нефти реагентом «РДН-О».

Высокую технологическую и экономическую эффективность показали технологии увеличения нефтеотдачи пластов с использованием нефте вытесняющей композиции «ИХН-КА», состоящей из смеси растворов ПАВ, карбамида и солей аммония. Содержащийся в составе этой смеси карбамид под действием высокой пластовой температуры подвергается гидролизу с выделением углекислого газа и аммиака. Выделившийся  $\text{CO}_2$  растворяясь в нефти, снижает ее вязкостные свойства и тем самым увеличивает ее подвижность. Выделившийся аммиак в свою очередь, при взаимодействии с солью аммония образует щелочную систему с максимальной буферной ёмкостью в интервале  $\text{pH} = 9 \div 10$ , которая совместно с ПАВ, способствует разжижению нефти в результате уменьшения межфазного напряжения на границе нефть—вода—порода, что улучшает фильтрацию жидкостей в пласте и увеличивает степень извлечения нефти [127].

В Институте химии нефти СО РАН был также успешно реализован один из вариантов саморегулирующихся гелеобразующих систем, способных к длительному автономному функционированию. Так, были созданы гелеобразующие композиции «ГАЛКА» и «ГАЛКА-ПАВ», разработанные для применения в условиях характерных для месторождений Западной Сибири. Данные гелеобразующие составы предназначены для обработки призабойных зон добывающих скважин с целью ограничения притока флюидов по высокопроницаемым и промытым водой зонам, и тем самым выравнивания профиля приемистости нагнетательных скважин и снижении обводненности продукции.

Технология обработки призабойных зон этими составами заключается в закачке ограниченной оторочки раствора реагента в добывающую скважину, и продавливании ее в высокопроницаемые участки пласта буферной жидкостью, где под действием пластовых температур происходит образование высоковязких гелей, надежно их тампонирующих. Опытно-промышленные испытания данных технологий на 17 участках месторождений

Западной Сибири, доказали их эффективность, а количество дополнительной нефти добытой с помощью этих реагентов превысило 500 тыс. т [128, 129, 130].

Другой разновидностью саморегулируемых МУН, является закачка в пласт реагентов, которые приобретают положительные свойства при контакте с породой обрабатываемого коллектора. Одной из таких композиций является реагент «КАРФАС», применяемый для ограничения фильтрации через промытые зоны карбонатных коллекторов. Отличительными особенностями реагента «КАРФАС» является способность образования геля только за счет его взаимодействия с породой коллектора, т.е. непосредственно в пласте, гомогенность закачиваемого раствора, что делает его пригодным для применения на объектах, обладающих высокой степенью неоднородности, какими являются карбонатные пласти. Кроме того, технология закачки реагента КАРФАС не требует специального оборудования и может производиться с использованием стандартного технологического оборудования [131].

Таким образом, на основании анализа современных методов повышения коэффициента извлечения нефти на основе полимеров, показано, что для совершенствования гидродинамического воздействия на пласт - коллектор необходимо использовать растворы полиакриламида (ПАА), натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ) и полиэтиленгликоля (ПЭГ) как полимеров, на основе которых разрабатываются практически все самые передовые нефтеизвлечения технологии, в том числе и с учетом всех возможных резервов дальнейшей интенсификации нефтедобычи.

Однако для точности прогнозирования применения любого метода МУН необходимо тщательно изучить выбранный способ в лабораторных условиях; промысловой апробации; осуществить математическое описание процесса; достоверно знать значения параметров пластовой системы, параметров закачиваемой среды и других констант и характеристик; определиться и точно выбрать технологический режим воздействия и оборудование для его реализации.

В настоящее время, применение специальных технологий извлечения нефти, таких как нефтеизвлечение технологическими и сточными водами, кислотная обработка, и гидроразрыв пласта предполагают обязательное использование водорастворимых полимеров, обеспечивающих необходимые эксплуатационные показатели (реология, фильтрация) рабочих растворов и минеральных дисперсий на их основе.

#### 1.2.1.3. Закачка в пласт растворов поверхностно-активных веществ

Добавка ПАВ в закачиваемые в нефтяные пласти растворы производится с целью изменения поверхностных и смачивающих свойств жидкостей, посредством снижения сил

поверхностного натяжения на границах раздела фаз «нефть-вода». ПАВ также влияют на характеристики поверхности вмещающих пород в зоне их контакта с закачиваемыми растворами, вязаное с концентрированием ПАВ на поверхности разделах фаз «вода-порода» и «нефть порода», в результате чего, увеличиваются относительные фазовые проницаемости пористых сред. Молекулы большинства ПАВ имеют амфи菲尔ное строение и состоят из длинных гидрофобных углеводородных цепей, содержащих углеводородный радикал и одну или несколько полярных групп. По химическому признаку все ПАВ классифицируются на две группы: ионогенные и неионогенные соединения, разделенные по признаку возможности диссоциирования на ионы. Ионогенные ПАВ в свою очередь делятся на анионо-активные и катионо-активные вещества.

Определение типа ПАВ, используемого при приготовлении закачиваемых в пласт растворов, предполагает проведение комплексного анализа текущего состояния разработки нефтяной залежи, геологического строения и фильтрационно-емкостных свойств вмещающих пород, а также химического состава пластовых флюидов. Правильно подобранные к конкретным условиям того или иного месторождения нефти ПАВ способны увеличить вытеснение нефти водой, за счет снижения смачивания поверхности породы коллектора нефтью, а также разрушения и смывания пленочной нефти [107, 133].

Исследования закачки растворов ПАВ в пласт в основном связаны с неионогенными ПАВ типа «ОП-10», «КАУФЭ», «АФ 9-4», «АФ 9-6», «НЧК», сульфонол, «НП-1», «Прогресс» (натриевая соль алкилсульфосоединений), концентрации которых в исследуемых растворах варьировалась от 0,05 до 0,1 % мас. [134]. Выбор неионогенных ПАВ для применения в процессе вытеснения нефти связан с лучшей моющей способностью по сравнению с ионогенными ПАВ, а также совместимостью с высокоминерализованными водами, кислотами и щелочами [107, 133].

Метод закачки растворов ПАВ испытывался на месторождениях Татарстана, Башкирии, Азербайджана, Украины, Западного Казахстана и Западной Сибири. В ходе испытаний, на фоне в целом положительного результата, выявились и определенные недостатки применения растворов ПАВ. В частности, применяемые ПАВ обладают высокой адсорбцией на поверхности вмещающих пород, что приводит к сокращению зоны охвата нефтеносного пласта обработкой и как следствие увеличению концентраций ПАВ в закачиваемых растворах. Высокий расход ПАВ, который составляет 57-114 кг на 1 м<sup>3</sup> дополнительно добытой нефти [135] и низкие значения коэффициента охвата пласта растворами ПАВ ограничивают самостоятельное использование метода, поэтому закачку в пласт растворов ПАВ совмещают с полимерным заводнением.

Несмотря на сравнительно высокую эффективность закачки растворов ПАВ в пласт и их совместимость с высокоминерализованными пластовыми водами, применение растворов ПАВ в термобарических условиях месторождений нефти Якутии может способствовать образованию гидратов углеводородных газов в продуктивном коллекторе и нефтедобывающем оборудовании, так как растворы ПАВ являются кинетическими промоторами гидратообразования.

#### 1.2.1.4. Применение растворов кислот и щелочей для интенсификации нефтепритока

Большие объемы производства и дешевизна щелочей и серной кислоты послужили причиной широкого применения этих реагентов на месторождениях России [134, 76]. Закачка в пласт слабощелочных растворов и концентрированных кислот способствует образованию ПАВ непосредственно в зоне водонефтяного контакта при взаимодействии с ароматическими, предельными (парафиновыми) углеводородами, нафтеновыми кислотами и другими составляющими нефти. При таком типе обработки вмещающих пород происходит непрерывное образование новых систем ПАВ во всем объеме нефтеносного коллектора вовлеченного в процесс заводнения, что приводит к увеличению коэффициента извлечения нефти 15-20 %.

Однако при проведении обработок растворами щелочей и кислот необходимо учитывать совместимость пластовых флюидов и степень взаимодействия пород коллектора с нагнетаемыми в пласт реагентами. Так, вытеснение нефти с большим содержанием сероводорода и углекислого газа слабощелочными растворами малоэффективно, так как закачиваемый реагент будет расходоваться на взаимодействие с этими газами. Однако закачка концентрированной серной кислоты в продуктивные горизонты с карбонатным типом коллектора увеличивает вытеснение нефти за счет локального увеличения плотности закачиваемых реагентов в зоне их контакта с породой из-за образования суспензии гипса. При разбавлении серной кислоты закачиваемыми водами, вследствие ее реакции с карбонатными породами выделяется углекислый газ и большое количество тепла, что способствует снижению вязкости нефти и увеличению ее подвижности.

#### 1.2.1.5. Закачка в пласт мицеллярных растворов

Идея использования мицеллярных растворов заключается в их способности растворять несмешивающиеся между собой жидкости, составляющие их внутреннюю основу (ядро), что способствует снижению влияния на движение флюидов в поровой

среде многочисленных границ раздела между нефтью и водой. Мицеллярные растворы в основном состоят из углеводородных жидкостей, воды, ПАВ и стабилизаторов, при этом доля содержания ПАВ в системе составляет 9-15%, а стабилизаторов 4-5 %. В качестве стабилизаторов используют изопропиловый, бутиловый и другие спирты. Углеводородную часть мицеллярного раствора может составлять широкая фракция легких углеводородов или легкая нефть. Добавкой в мицеллярные растворы солей можно регулировать их реологические свойства, однако соли снижают стабильность этих растворов.

На практике закачка оторочки мицеллярных растворов производится совместно с водополимерным заводнением. В лабораторных экспериментах, мицеллярные растворы способны увеличить коэффициент извлечения нефти до 50-60 %. Недостаток этого метода заключается в чрезвычайной дороговизне применяемых растворов из-за большого содержания ПАВ и других компонентов.

На основании проведенного анализа существующих методов МУН и с учетом геолого-физических, термобарических характеристик, а так же отталкиваясь от существующей схемы разработки месторождений нефти юго-западной Якутии можно сделать вывод о том, что наиболее приемлемым методом увеличения нефтеизвлечения и повышения КИН является применение водополимерного заводнения.

### 1.3. Общие сведения о газовых гидратах

Газовые гидраты в нефте- газодобывающей промышленности всегда ассоциировались с негативными проявлениями. Особенную актуальность изучения газовых гидратов обрело с вводом в эксплуатацию нефтегазовых месторождений Западной Сибири, где участились аварийные ситуации, связанные с образованием и накоплением газогидратных пробок в добывающем и трубопроводном оборудовании. Поиск методов ликвидации и предупреждения образования газовых гидратов стал точкой развития изучения гидратов природного газа. Одним из крупных центров по изучению газовых гидратов стал Якутск, административный центр Якутской Автономной Советской Социалистической Республики, где на рубеже 60-70 годов были открыты и введены в разработку обширные запасы углеводородного сырья.

Газовые гидраты – это клатратные соединения, образующиеся при определенных термобарических условиях путем вовлечения в каркас кристаллической решетки, образованный молекулами воды, молекул некоторых органических и неорганических газов и жидкостей. Полученные таким образом соединения неустойчивы, и в нормальных условиях диссоциируют на составные соединения. Так как в газогидратном каркасе молекулы газа удерживаются с помощью ван-дер-ваальсовых сил, без устойчивых химических связей, поэтому для существования газогидратов необходимо поддерживать в реакционной среде низкие температуры и высокие давления [136, 137, 138].

Общая формула газовых гидратов выглядит следующим образом:

$$M^*nH_2O \quad (1),$$

где  $M$  – молекула газа-гидратообразователя,  $n$  – гидратное число, характеризующее число молекул воды, необходимое для удержания одной молекулы включенного газа [136, 139].

Кристаллическая решетка газовых гидратов имеет кубические (КС-І и КС-ІІ) и гексагональные (ГС-ІІІ или Н) гидратные структуры [140].

Наиболее распространенными кристаллическими структурами газогидратов являются кубические структуры І и ІІ, а также гексагональная структура (ГС-ІІІ). Кубическая структура І (рис. 6 А) способна вместить небольшие молекулы газов, которые располагаются в 2 малых и 6 больших полостях. Элементарная ячейка газогидрата структуры І состоит из 46 молекул воды, чей размер, определяемый параметром ячейки равен  $a=12,0 \text{ \AA}$ . При полной занятости всех полостей, гидратное число равно 5,75. Гидраты кубической структуры І образуют индивидуальные газы:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{Xe}$ ,  $\text{CF}_4$  [127].

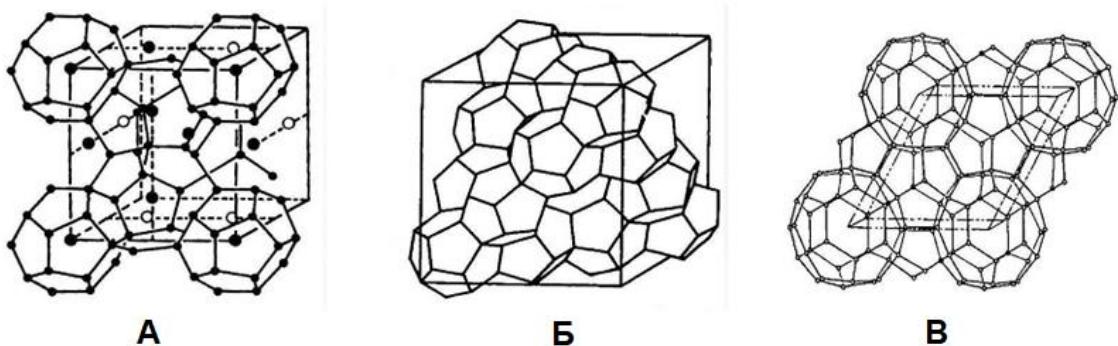


Рисунок 6 – Типы кристаллических структур газового гидрата: где КС-І – кубическая структура I (А), КС-ІІ – кубическая структура II (Б), ГС-ІІІ – гексагональная структура III (В) [121]

В отличие от КС-І кубическая структура КС-ІІ (рис. 6 Б) больше по размеру, параметр ячейки равен  $a=17,3$  Å и состоит 136 молекул воды, которые образуют 16 малых и 8 больших полостей. При полном заполнении всех полостей в кристаллической решетке, гидратное число составляет 5,66, но ввиду большого количества малых полостей заполнение этой кристаллической структуры может быть неполным, в связи, с чем гидратное число может изменяться от 5,66 до 17 [137] в зависимости от величины молекул газа. Гидраты кубической структуры II образуют как индивидуальные газы, такие как  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $C_3H_8$ ,  $i-C_4H_{10}$ ,  $Ar$ ,  $Kr$ , так их смеси с газами образующими гидраты с кристаллической структурой КС-І, например природный газ, представляющий собой смесь гомологов метана С1-С4, углекислого газа, азота, сероводорода, гелия и водорода.

Гексагональная структура (ГС-ІІІ) в газовых гидратах менее распространена по сравнению с кубическими структурами. Ее каркас сложен из 34 молекул воды, и образует три типа полостей: две малые и одну большую. Размер кристаллической решетки ГС-ІІІ определяется двумя параметрами, которые равны  $a=12,3$  Å и  $c=10,2$  Å. Большая полость может вмещать в себя только крупные молекулы газа (например, молекулы метилциклогексана), но это происходит при условии заполнения малых полостей молекулами ксенона, сероводорода или метана. [141].

Газовые гидраты образуются в определенных термобарических условиях, которые подчиняются зависимости температуры от давления, называемой равновесными условиями гидратообразования. Равновесные условия гидратообразования описываются обычно аналитическими зависимостями вида:

$$\ln p = A - B/T \quad (2),$$

где  $p$  это – давление,  $T$  – температура, а параметры  $A$  и  $B$  – эмпирические коэффициенты, определяемые для каждого газа-гидратообразователя отдельно [138].

Равновесные условия гидратообразования для монокомпонентных газов строго индивидуальны. При этом в смесях газов, различные компоненты оказывают влияние на равновесные условия образования гидратов этой смеси. Так, например, в природном газе Средневилюйского газоконденсатного месторождения (ГКМ), который является газовой смесью состоящей из гомологов метана и некоторых неорганических газов, равновесные условия образования его гидратов смешены в область высоких температур и низких давлений относительно равновесных условий образования гидратов метана, несмотря на то, что основным компонентом этой смеси является метан (содержание метана в природном газе Средневилюйского ГКМ составляет 92,32 % об.). Такое смещение вызвано наличием в составе природного газа таких компонентов, как: этан, пропан, изобутан и углекислый газ, которые смещают равновесные условия по температурной шкале в область высоких температур, тогда как наличие азота смещает равновесные условия в область низких температур при одинаковой величине давления. Величина смещения равновесных условий в ту или иную сторону во многом определяется и эквивалентна концентрации того или иного компонента.

Помимо компонентов газовой смеси, на равновесные условия образования гидратов оказывает влияние среда гидратообразования. Газовые гидраты могут образовываться не только из воды, но и из водных растворов минеральных или органических веществ. Способность образовывать гидраты из водных растворов характеризуется их активностью. Так, активность воды равна единице, тогда как внесение в нее других компонентов, например, солей или органических веществ ведет к снижению ее активности. Степень снижения активности воды тем, или иным растворенным веществом напрямую оказывает влияние на величину смещения равновесных условий образования гидратов. Поэтому все растворенные в среде гидратообразования реагенты являются термодинамическими ингибиторами гидратообразования, то есть веществами, смещающими равновесные условия гидратообразования в область низких температур и высоких давлений.

Помимо растворенных в среде гидратообразования веществ, к ингибиторам образования гидратов можно отнести пористые среды с размером пор менее 30 мкм, образование гидратов в которых протекает при более высоких давлениях и низких температурах [177].

В отличие от кристаллизации воды, образование газогидратов сопровождается индукционным периодом, свойственным для протекания химических реакций. Так как начало образования гидратов носит стохастический характер, поэтому с момента достижения в реакционной среде равновесных условий образования гидратов, до начала их образования может пройти некоторое время, иногда исчисляемое часами и сутками [135].

На продолжительность индукционного периода влияют несколько факторов:

Во-первых – наличие в реакционной среде центров кристаллизации и их количество. Чем больше центров кристаллизации находится в реакционной среде, тем больше вероятность начала гидратообразования, однако, прямой зависимости продолжительности индукционного периода от количества центров кристаллизации нет.

Во-вторых – наличие механического воздействия на реакционную среду, например перемешивание, барботирование газа через среду гидратообразования, инжекция жидкости в газовую среду и так далее. В результате подобного воздействия, увеличивается площадь границы раздела фаз, что повышает вероятность образования гидратов.

Также для снижения продолжительности индукционного периода, применяют метод смещения термобарических условий в реакционной среде в область низких температур и высоких давлений относительно равновесных условий гидратообразования. Величина изменения условий в реакционной системе относительно равновесных, при которых начинается процесс образования газогидратов называется движущей силой гидратообразования. Для обозначения движущей силы гидратообразования, обычно применяют термин переохлаждение, то есть разница между температурой начала образования гидратов и равновесной температурой при одинаковой величине давления. Переохлаждение характеризует относительную способность к образованию гидратов различных газов или сред гидратообразования.

Уникальным свойством газогидратов является то, что в один объём среды гидратообразования может поместиться до 120–170 объемов газа, с учетом увеличения удельного объема газогидрата относительно образовавшей его среды на 26%. [142].

С целью оценки количественных показателей образования гидратов, пользуются понятиями кинетических характеристик этого процесса, таких как скорость гидратообразования и степень превращения воды в гидрат. Определение кинетических характеристик образования гидратов лучше всего проводить в изобарных условиях, но для реализации данных условий необходимо организовать изменение объема реакционной среды, что технически организовать достаточно сложно, поэтому большинство

исследователей образование гидратов проводят в изохорических условиях с фиксацией давления и температуры в реакционной системе, а также времени протекания процесса гидратообразования.

По относительной величине кинетических характеристик процесса образования газогидратов также оценивают способность к образованию гидратов тех или иных водных растворов. Так по влиянию на кинетические параметры процесса гидратообразования выделяют два типа веществ, которые увеличивают скорость и степень превращения воды в гидрат, и снижающие эти параметры. Такие вещества называют кинетическими промоторами и ингибиторами процесса образования гидратов, соответственно.

К кинетическим промоторам гидратообразования относят многие ПАВ, некоторые модифицированные масла, минеральные соли, при условии их малых концентраций, пористые среды с диаметром пор более 30 мкм и т.д. Основной механизм действия промоторов заключается в снижении сил поверхностного натяжения на границе раздела фаз, для беспрепятственного проникновения газа в среду гидратообразования.

В отличие от кинетических промоторов, количество веществ, относящихся к кинетическим ингибиторам, многократно больше. Например, к ним относят многие минеральные соли, растворенные в больших концентрациях, спирты, водорастворимые полимеры и многое другое.

Кроме этого, на кинетические параметры гидратообразования влияют условия и методы образования гидратов. Увеличение движущей силы гидратообразования, применение различных способов перемешивания реагирующих фаз, а также использование материалов, увеличивающих поверхность контакта газа и среды гидратообразования, способствуют увеличению скорости и полноты протекания процесса образования гидратов.

Таким образом, процесс образования гидратов очень сложен ввиду большого количества факторов, влияющих на его протекание, и требует для своего изучения специального оборудования и особых методологических подходов.

### 1.3.1. Распространение газовых гидратов углеводородных газов в земной коре и методы их изучения

Газовые гидраты углеводородных газов широко распространены в поверхностной части земной коры. В основном сосредоточение газовых гидратов подтверждается на дне мирового океана и внутриматериковых водоемах. Скопления газовых гидратов были установлены в акватории Черного, Каспийского, Японского, Охотского, Желтого морей, на дне озера Байкал. Методами геофизических исследований скопления газогидратов

прогнозируется в большей части арктических морей. Сосредоточение газогидратов в донной части больших водоемов на глубинах более 400 м объясняется благоприятными термобарическими условиями для их образования и накопления. Даже в тропических морях температура на этой глубине не превышает 5-6°C, а на глубинах более 1000 м – 1-1,5°C. Например в глубоководной части Черного моря температура на дне находится на уровне 9°C, при давлении водного столба равным 5-15 МПа, на дне Охотского моря 1,5°C при давлении 4 МПа, на дне озера Байкал температура воды составляет 4°C при давлении водного столба, достигающим 14 МПа, а воды моря Лаптевых на глубинах больше 300 м имеют отрицательную температуру, все рассмотренные термобарические условия находятся в области стабильности газовых гидратов метана.

Зоной стабильности газогидратов является часть земной коры, где термобарические условия находятся выше равновесной кривой образования гидратов, и существование гидрата термодинамически выгодно. Так, зона стабильности газогидратов метана распространяется не только в донной части мирового океана, но и в некоторых районах материковой области, в частности в зоне распространения многолетнемерзлых пород, как непосредственно в многолетнемерзлых породах, так и в подмерзлотном слое. Так, авторами [143] установлено, что породы, содержащие газовые гидраты, согласно распространению зоны стабильности газовых гидратов, могут залегать как в мерзлых породах (до глубин порядка 450 м), так и в подмерзлотных отложениях на глубине 300-780 м.

Впервые предположения о возможности существования залежей газогидратов метана и его гомологов в криолитозоне были сделаны еще в 40-е годы прошлого века (И.Н. Стрижов, М.П. Мохнаткин, Н.В. Черский, Д. Катц). Однако толчком к всестороннему изучению газогидратов метана в пористых средах послужило открытие, сделанное в 1969 году группой отечественных ученых В.Г. Васильевым, Ю.Ф. Макогоном, Ф.А. Требиным, А.А. Трофимуком и Н.В. Черским, которое заключается в том, что свойства природных газов находятся в земной коре в твердом состоянии и образовывать гидратные залежи.

Первым подтвержденным фактом обнаружения газогидратной залежи стало вскрытие газогидратных скоплений в результате геологоразведочных работ в долине реки Маккензи (Канада), где в процессе бурения были вскрыты газогидратные пласти на участках бурения Маллик и Ивик суммарной мощностью 100 и 25 м, соответственно. Изучение образцов гидратонасыщенного керна показало, что газ, извлеченный из гидрата, содержит большое количество метана, биогенного и термогенного происхождения. При

этом с увеличением глубины залегания содержание метана термогенного происхождения увеличивается [143, 144, 145, 146, 147].

Также скопления газогидратов были обнаружены на Аляске (США) в районах нефтяных месторождений Прадхо-Бэй и Купарук Ривер [148, 149], а также горы Альберта (Канада) и в районах гор Циляньшань и на Тибете (Китай) [150, 151, 152, 153, 154, 155]. В подавляющем большинстве рассмотренных мест скопления гидратов, гидрат содержал газ, состоящий более чем на 90% из метана термогенного и биогенного происхождения. Кристаллическая решетка большинства изученных гидратов природного происхождения состояла из кубической структуры КС-І.

Таким образом, можно предположить, что многолетнемерзлые породы в данном случае выступают своего рода флюидоупором, на нижней границе которого скапливается термогенный газ, дифундирующий из мантии земли через коренную породу. В приповерхностных слоях в роли флюидоупора выступали скопления гидратов метана биогенного происхождения, что подтверждается изотопным анализом гидрата, поднятого в долине реки Маккензи. Большое содержание термогенного газа объясняется локализацией изученных скоплений гидратов в областях с повышенной сейсмической активностью, в которых через нарушения коренной породы проходят пути миграции термогенного газа.

В отличие от рассмотренных примеров, скопление гидратов, обнаруженное на Мессояхском газоконденсатном месторождении (ГКМ), которое было введено в эксплуатацию в 1969 году [148, 156, 157], показало возможность перехода классической газовой залежи в газогидратную. Так, термобарические условия в сеноманской газовой залежи Мессояхского ГКМ находятся в зоне стабильности гидрата метана и, по мнению некоторых ученых [158, 159, 160, 161] до 5% газа в этой залежи находится в форме газовых гидратов.

Наличие газового месторождения с комбинированными запасами природного газа в газогидратной и газообразной форме подтверждает возможность перехода месторождений углеводородов, характеризуемых низкими пластовыми температурами, в газогидратное состояние под действием природных или антропогенных факторов. В связи с чем, изучение процессов образования и разложения гидратов природного газа в пористой среде являются актуальными и своевременными, так как в последнее время в промышленную разработку вовлечены крупные нефтегазовые залежи юго-западной Якутии, термобарические условия залегания которых находятся в зоне стабильности гидратов природного газа.

Ввиду распространения в земной коре газогидратов, в основном состоящих из метана термогенного происхождения и образующих гидраты с кристаллической решеткой кубической структуры КС-І, многие исследователи под понятием «природный газ» в своих работах подразумевают чистый метан. В связи с чем, работ, освещдающих исследования процессов образования гидратов полученных из смеси углеводородных газов и представляющих собой природный газ недостаточно.

В отличие от гидратов метана, гидраты сложных многокомпонентных смесей (например, природного газа Средневилюйского ГКМ), являются гидратами с кристаллической решеткой кубической структуры КС-ІІ. При образовании гидратов смесей газов, в том числе природного газа на очередность вхождения каждого компонента газовой смеси в гидрат влияет их равновесная температура образования гидратов, и парциальное давление. Так, в гидрат в первую очередь преимущественно входят газы, обладающие максимальной равновесной температурой и максимальным порционным давлением газа в смеси. Например, при образовании гидратов природного газа Средневилюйского ГКМ в образующийся гидрат в первую очередь входят метан, обладающий максимальным парциальным давлением, а также этан и пропан, обладающие высокой равновесной температурой. В результате такого механизма образования гидратов природного газа, компонентный состав газа, перешедшего в гидрат, будет отличаться от исходного газа в сторону увеличения содержания этана и пропана, имеющих большую, чем у метана, основного компонента природного газа, равновесную температуру. В случае с природным газом Средневилюйского ГКМ, концентрации этана и пропана относительно исходного газа увеличиваются в 3 и 5 раз, соответственно.

Таким образом, изучение образования гидратов многокомпонентных газовых смесей является трудоемким процессом, ввиду необходимости учитывать непрерывно меняющиеся составы газа как в гидрате, так и газа не задействованного в гидратообразовании.

Изучение скоплений гидратов в многолетнемерзлых породах и в подмерзлотном пространстве, а также в коллекторах нефтяных и газовых залежей, обладающих аномально низкими пластовыми температурами, является очень сложной задачей, поскольку газовые гидраты нестабильны и диссоциируют на составные соединения даже при малейшем изменении термобарических условий их залегания. Поэтому извлечение газовых гидратов в нетронутом виде и сохранение их для дальнейшего изучения является сложной с технической и методологической точки зрения задачей. Изучение газогидратов и гидратонасыщенных пород проводят путем моделирования термобарических условий и сред гидратообразования на основе искусственных моделей или натуральных образцов

грунта в зависимости от целей исследования. Так, для прикладных исследований, например для изучения физико-механических свойств гидратонасыщенного грунта или процессов образования гидратов на той или иной территории, используют натуральные образцы грунта, обладающие уникальными свойствами, а для фундаментальных исследований обычно берут модели грунта с определенными механическими и фильтрационно-емкостными свойствами, которые можно с достаточной точностью воспроизвести в дальнейшем. Например, монофракционный кварцевый песок, силикагель, стеклянные шарики определенного диаметра, глины и др.

Первые экспериментальные исследования гидратообразования в пористых средах начались еще в 60-х годах прошлого столетия. В настоящее время процесс гидратообразования индивидуальных газов и газовых смесей, достаточно хорошо изучен и существует большое количество публикаций по этой теме [162, 163, 164, 165, 166, 167, 168, 169, 160, 171, 172, 173, 174, 175,]. В этих работах показано, что пористая среда влияет на термодинамические и кинетические характеристики гидратообразования. Установлено, что с уменьшением размера пор (в диапазоне  $< 100$  нм), равновесные условия образования газовых гидратов смещаются в область более высоких давлений и низких температур, что объясняется уменьшением активности воды в поровом пространстве. В крупно- и среднезернистом песке равновесные давления диссоциации гидратов практически идентичны таковым в объеме воды. Кроме этого, по сравнению с гидратообразованием в объеме воды, в пористой среде наличие связанной с горной породой воды снижает полноту ее перехода в гидрат [171]. Вместе с тем публикаций, посвященных изучению образованию гидратов смесей углеводородных газов, в том числе природного газа в поровых гидратах, все еще недостаточно [163, 165, 166, 167, 168].

Помимо моделирования вмещающих пород, необходимо воспроизводить и среду гидратообразования, а именно наполняющие горные и осадочные породы флюиды. Наиболее распространенной средой гидратообразования является чистая вода, которая служит образцом для сравнения при исследовании влияния на процессы образования гидратов тех или иных растворенных в воде веществ. Среди растворов чаще всего упоминаются растворы неорганических солей, в частности хлорида натрия, имитирующего морскую воду. Помимо этого изучается влияния различных моделей пластовых вод на процессы гидратообразования. Так как пластовые воды являются растворами смеси минеральных солей, обычно для этих целей применяются растворы основного компонента данной смеси, относящего эти растворы к водам того или иного типа. Кроме того, к пластовым флюидам относятся углеводородные жидкости: нефти и газовые конденсаты, влияние на образование гидратов которых в составе водонефтяных

эмульсий вызывает определенный интерес и занимает свою нишу в многообразии исследований газовых гидратов.

Также большой пласт исследований занимают растворы ингибиторов гидратообразования, изучение которых позволило сократить количество аварийных ситуаций, связанных с образованием гидратов на производственных объектах нефтегазодобывающей промышленности, а также нефте- и газотранспортной системы. Основными ингибиторами гидратообразования являются метанол, поливинилпиролидон и др.

Таким образом, анализ литературы по теме исследования показал, что работ, посвященных образованию гидратов природного газа на нефтяных месторождениях с учетом влияния на эти процессы поровой среды, насыщенной водой и концентрированными растворами минеральных солей, имитирующих пластовые воды, а также нефти, все еще недостаточно, что требует дальнейшего изучения данных систем, в том числе изучения состава включенных в гидраты газов.

## ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### *2.1. Объекты исследования*

Объектами исследования являлись гидраты природного газа, полученные в песчаных образцах насыщенных растворами водорастворимых полимеров (полиакриламид, натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы, полиэтиленгликоль), а также пластовыми флюидами Иреляхского ГНМ. Использование пластовых флюидов Иреляхского ГНМ обусловлено тем, что это месторождение является типичным представителем месторождений нефти и газа юго-западной Якутии, и характеризуется низкими пластовыми температурами и давлением, высокой минерализацией пластовых вод, а также состоит из двух продуктивных горизонтов терригенного типа, где ботуобинский продуктивный горизонт, имеет наибольшее площадное распространение в границах Непско-Ботуобинской НГО.

Метод полимерного заводнения широко и успешно применяется с целью повышения эффективности вытеснения нефти на месторождениях с различными ФЕС и горно-геологическими характеристиками [176, 177]. Применение водных растворов полимеров в качестве агентов вытеснения нефти способствует более полному охвату продуктивных коллекторов благодаря их способности к снижению значений соотношения вязкости нефти к вытесняющему агенту и выравниванию фронта вытеснения.

Согласно действующей технологической схеме Иреляхского ГНМ реализация водополимерного заводнения не требует большого объема подготовительных работ и дополнительного оборудования, так как воздействие на нефтеносный пласт на месторождении осуществляется гидродинамическим методом [179], соответственно, водные растворы вытеснения на основе полимеров полностью вписываются в общую существующую схему разработки.

Наиболее распространенными полимерами, применяющимися в нефтедобывающей промышленности, являются полиакриламид и композиции на его основе, а также различные полисахариды и их производные. Поэтому в работе были исследованы растворы следующих полимеров: полиакриламида (ПАА), натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ) и полиэтиленгликоля (ПЭГ).

ПАА – сополимер акриламида и его солей. ПАА является одним из самых распространенных полимерных загустителей, применяющихся в нефтегазодобывающей промышленности. Используется в системах поддержания пластового давления и при приготовлении буровых растворов. Для закачки в пласт применяют растворы ПАА с концентрациями от 0,1 до 2 г/л [176, 177]. Химическая формула ПАА имеет вид:

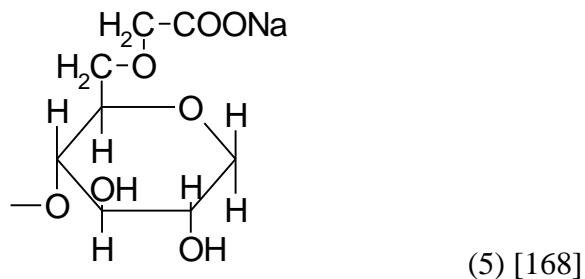


В работе применялся ПАА марки SEDIPUR AF – 205 (Франция), в виде его водных растворов с концентрациями полимера равными 0,5, 1 и 2 г/л.

Na-КМЦ представляет собой модифицированный полисахарид. По сравнению с другими синтетическими полимерами, например ПАА, не оказывает большого негативного влияния на окружающую среду, что важно с экологической точки зрения. Обычно используют в системе поддержания пластового давления растворы с концентрацией от 3 до 7 г/л [176, 177]. Химическая и структурная формулы Na-КМЦ имеют вид:



структурная формула:



В работе применялся полимер марки «Камцелл – О» ТУ 2231 – 002 – 50277563 – 00 (Россия) в виде его водных растворов с концентрациями 3, 5 и 7 г/л .

ПЭГ также относится к классу органических полимеров этиленгликоля, широко используется при добыче нефти, зарекомендовал себя как агент, повышающий эффективность вторичной нефтеотдачи. Для закачки в пласт используются растворы ПЭГ с концентрациями от 20 до 50 г/л. Структурная формула имеет следующий вид:



В работе применялся полимер российского производства марки ПЭГ-1500 в виде водных растворов с концентрациями равными 20, 30 и 50 г/л..

В качестве пластовых флюидов использовались пластовая вода и нефть Иреляхского ГНМ. Пластовая вода улаханского горизонта - высокоминерализованный

раствор неорганических солей плотностью более 1200 г/л, представляет собой прозрачную жидкость светло желтого цвета, отобрана из скважины № 155-019.

Нефти Иреляхского ГНМ относятся к легким малосернистым нефтям, с содержанием серы 0,45%, средней плотностью 853 кг/м<sup>3</sup> и вязкостью 17-21 мПа·с, по количеству парафинов нефти классифицируются как парафиновые с содержанием парафина от 2,1 до 3,3%. По содержанию смолистых веществ - смолистые, 12,97%. Среднее значение температуры застывания нефтей - минус 35<sup>0</sup>С [178]. По внешнему виду, нефть представляет собой непрозрачную, вязкую жидкость, темно-коричневого цвета.

Для исследования влияния пластовой воды Иреляхского ГНМ на образование газовых гидратов, была использована ее модель, так как применение многокомпонентной пластовой воды может вызывать перекрестное синергетическое влияние на эти процессы различных анионов и катионов других компонентов пластовой воды, кроме основного растворенного вещества - хлорида кальция.

В качестве модели пластовой воды использовался раствор хлорида кальция с концентрацией 400 г/л. Выбор соли для приготовления модели пластовой воды обусловлен тем, что по результатам качественного и количественного анализа пластовой воды Иреляхского ГНМ, было установлено, что она относится к минеральным водам хлоркальциевого типа с общей минерализацией равной 395 г/л (см. Главу 3).

В качестве агента сравнения, для определения его совместимости с пластовой водой и эффективности нефтевытеснения растворов полимеров использовался высокоминерализованный раствор (ВМР) применяемый для компенсации объемов добытой нефти в системе поддержания пластового давления Иреляхского ГНМ.

Высокоминерализованный раствор вытеснения нефти получают непосредственно на месторождении методом выщелачивания из каменных солей Чарской свиты (скважина № 1 РЭ) водой из отстойника хвостохранилищ обогатительной фабрики №2 АК «АЛРОСА». Содержание хлорида натрия в растворе составляет 296 кг/м<sup>3</sup> [178].

Эксперименты по определению влияния закачки высокоминерализованного раствора для поддержания пластового давления (ППД) на ФЕС вмещающих пород продуктивных пластов проводили на образцах породы-коллектора улаханского и ботуобинского горизонтов Иреляхского ГНМ. Образцы породы коллектора были отобраны при бурении нефтяных скважин в диапазоне глубин залегания нефти, приуроченных к улаханскому и ботуобинскому продуктивным горизонтам Иреляхского ГНМ (2100-2200 м), в период проведения геологоразведочных работ на месторождении. Порода образцов керна сложена в основном мелкозернистыми песчаниками с преобладающей однородностью пустотного пространства. Средний коэффициент

пористости составляет 9,47%, средний коэффициент проницаемости по газу – 0,18 мкм [178].

В условиях ограниченного количества кернового материала, отобранного из продуктивных горизонтов Иреляхского ГНМ, были изготовлены модельные образцы пористой среды, на которых изучалась относительная нефте вытесняющая способность растворов полимеров.

Модельные образцы керна применялись для получения статистически достоверных данных и выявления зависимостей определения способности растворов полимеров вытеснять нефть и сопутствующие флюиды из пористой среды. Проведение этих исследований на природном керне было невозможно, ввиду отсутствия достаточного количества кернового материала и значительной анизотропии ФЕС образцов керна в зависимости от глубины изъятия. Таким образом, было принято решение изготовить модельные образцы, имитирующие емкостные и фильтрационные свойства коллекторов ботубинского и улаханского продуктивных горизонтов Иреляхского ГНМ.

Образцы были изготовлены из мелкозернистого кварцевого песка, гранулометрический состав которого представлен в таблице 2, а в качестве связующего компонента использовалась эпоксидная смола.

Таблица 2 – Гранулометрический состав речного песка и породы коллектора ботубинского продуктивного горизонта Иреляхского ГНМ

№	Размер частиц, мм	Иреляхское ГНМ Скв. 155-051, глубина 2300 м, Ботубинский горизонт		Речной песок г. Якутск	
		Масса частиц, г	%/доля	Масса частиц, г	%/доля
1	Больше 1,6	1,718	1,7/0,017	-	-/-
2	1,6-1,25	1,857	1,9/0,019	0,308	0,3/0,003
3	1,25-0,7	9,553	9,6/0,096	1,428	1,4/0,014
4	0,7-0,56	10,804	10,8/0,108	2,966	3,0/0,03
5	0,56-0,4	24,19	24,2/0,242	15,686	15,7/0,157
6	0,4-0,315	22,61	22,6/0,226	30,055	30,1/0,301
7	0,315-0,2	24,327	24,3/0,243	40,428	40,4/0,404
8	0,2-0,16	4,068	4,1/0,041	5,604	5,6/0,056
9	Меньше 0,16	0,197	0,2/0,002	2,923	2,9/0,029
ИТОГО		99,324	99,4/0,994	99,398	99,4/0,994

Технология изготовления модельных образцов пористой среды заключалась в следующем:

1. Песок, добытый в карьере ООО «Якутдорресурс» в пойме реки Лена, в окрестностях г. Якутска, промывали и сушили до постоянной массы, затем фракционировали по размеру частиц.

2. Подготовленный песок в количестве 30 см<sup>3</sup> смешивали на лопастном смесителе с определенным количеством эпоксидной смолы, в которую предварительно был добавлен отвердитель.

3. Получившуюся массу закладывали в пресс-форму, схема которой представлена на рисунке 7. Для чего, на горизонтальную твердую поверхность устанавливали нижний плунжер пресс-формы (рис. 7 д), где на него помещали тело пресс-формы (рис. 7 б) и опускали в отверстие тела пресс-формы дополнительную секцию плунжера (сердечник), при этом внутренние стенки тела пресс-формы покрывали парафином для предотвращения прилипания образца к пресс-форме. Затем, в отверстие тела пресс-формы шпателем закладывали смесь песка с эпоксидной смолой и закрывали верхним плунжером пресс-формы. Далее пресс-форму помещали под пресс системы вертикального обжима кернодержателя установки для исследования проницаемости керна (УИПК-02М) и прессовали при давлении 20 МПа и комнатной температуре. Время выдержки под давлением составляло 24 часа.

4. Выемку образцов из пресс-формы осуществляли также с помощью системы вертикального обжима кернодержателя установки УИПК-02М. Сбросив давление в системе до атмосферного, снимали пресс-форму и вынимали из нее сердечник, верхний и нижний плунжеры. Далее сердечник опускали в тело пресс-формы с обратной стороны и помещали на «свое» место верхний плунжер, а на место нижнего плунжера устанавливали кольцо (выколотку), высотой не менее 55 мм и диаметром внутреннего отверстия не менее 35 мм. Получившуюся конструкцию ставили вместо кернодержателя в систему вертикального обжима кернодержателя установки УИПК-02М и увеличивали давление в системе до тех пор, пока образец не выпрессуется из тела пресс-формы.

5. Готовые образцы подвергали сушке в сушильном шкафу в течение 24 часов при температуре 50°C.

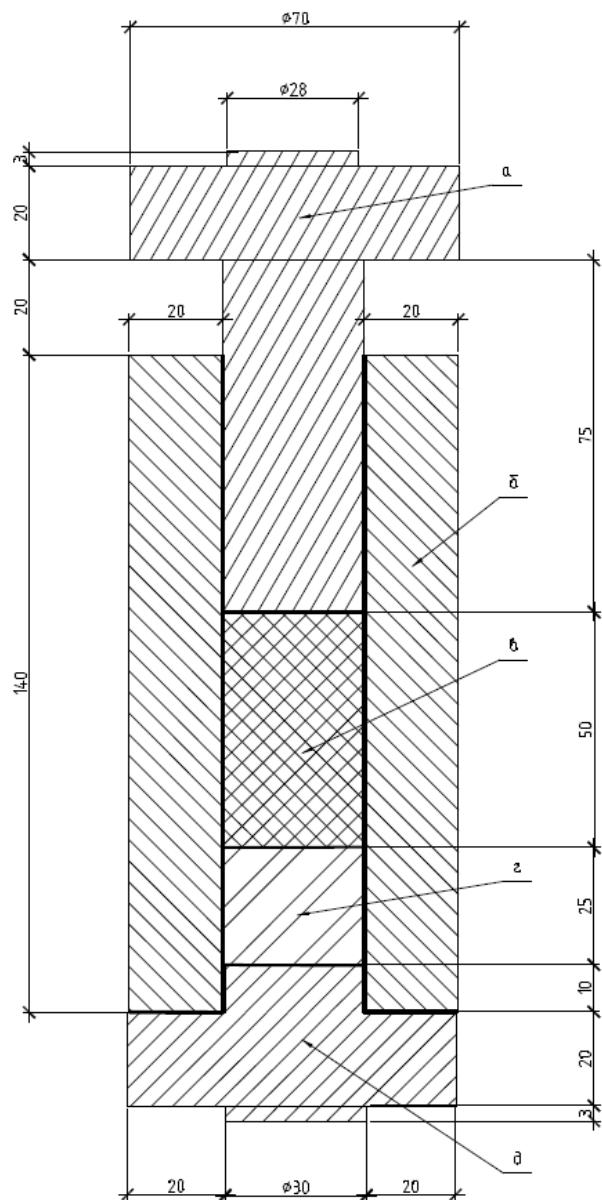


Рисунок 7 – Схема пресс-формы для прессования модельных образцов пористой среды на установке УИПК-02М (размеры указаны в мм), где: а – верхний плунжер, б – тело пресс-формы, в – прессуемый образец, г - дополнительная секция плунжера (сердечник), д – нижний плунжер

Установлено, что с увеличением содержания смолы в композиции, проницаемость полученных образцов заметно снижается, при незначительном снижении их пористости, особенно это проявляется у образцов, изготовленных из композиции, состоящей из 50 г песка и 10 г эпоксидной смолы, проницаемость которых падает практически до нуля (табл. 3). Такое снижение проницаемости образцов можно объяснить стеканием излишков связующего в нижнюю часть образца и закупоркой сквозных пор и препятствованию фильтрации флюида через образец.

Таблица 3 – Фильтрационно-емкостные свойства получаемых образцов керна и продуктивных горизонтов Иреляхского ГНМ

№	Образец	Ср. пористость, доли ед.	Ср. проницаемость, $\text{мкм}^2$
1	Песок (50 г.)+2,5 г эпоксидной смолы	0,185	1,03
2	Песок (50 г.)+ 5 г эпоксидной смолы	0,167	0,39
3	Песок (50 г.)+7,5 г эпоксидной смолы	0,158	0,08
4	Песок (50 г.)+10 г эпоксидной смолы	0,161	0,01
5	Ботубинский горизонт Иреляхского ГНМ	0,125	0,27
6	Улаханский горизонт Иреляхского ГНМ	0,135	0,15

Видно, что наибольшей проницаемостью и пористостью обладают образцы, изготовленные из 50 г песка и 2,5 г эпоксидной смолы, однако данные образцы не обладали достаточной стойкостью к механическим нагрузкам и большинство испытанных на проницаемость образцов разрушились в процессе испытания. Наиболее удачными с точки зрения прочности и фильтрационно-емкостных свойств, являются образцы, изготовленные из 50 г песка и 5 г эпоксидной смолы. Однако их средние пористость и проницаемость значительно выше аналогичных параметров улаханского и ботубинского продуктивных горизонтов Иреляхского ГНМ.

Исходя из вышеизложенного, было принято решение изготовить образцы керна из моноразмерных фракций речного песка или их смесей.

Изучение ФЕС полученных образцов показало, что наиболее близкими по значениям проницаемости и пористости к вмещающим породам Улаханского и ботубинского продуктивных горизонтов Иреляхского ГНМ являются образцы, изготовленные из смеси песка с размером частиц 0,4-0,3 мм и 5 г эпоксидной смолы (рис.8).

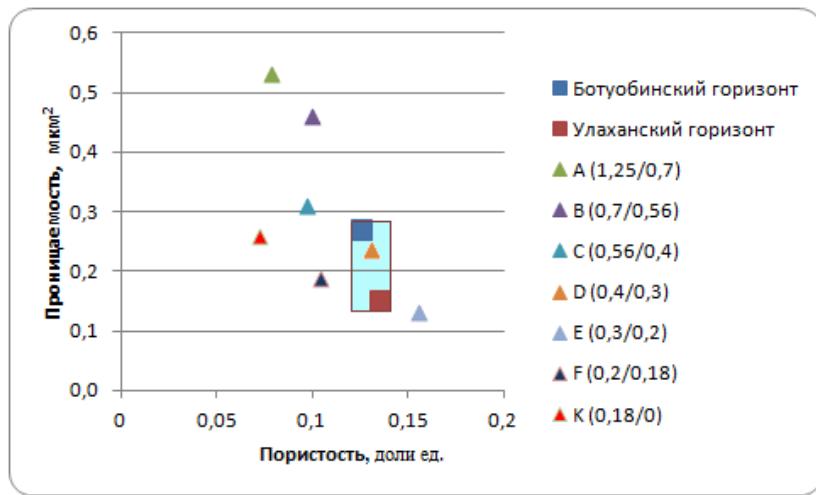


Рисунок 8 – Зависимость средних значений проницаемости от пористости полученных образцов и ботуобинского и улаиканского горизонтов Иреляхского ГНМ

Таким образом, было изготовлено более 500 образцов, что позволило статистически достоверно определить нефтьвытесняющую способность растворов полимеров, выявить ее зависимости от концентрации полимера, объема прокачанной жидкости и объема исследуемой системы.

## 2.2. Методы исследования

В работе для проведения исследований были использованы методы классической аналитической химии, а также инструментальные методы, описание которых приведено ниже.

### 2.2.1. Определение химического состава пластовой воды и высокоминерализованного раствора поддержания пластового давления

#### 2.2.1.1. Определение качественного состава пластовой воды и высокоминерализованного раствора поддержания пластового давления

Определение качественного состава пластовой воды и агента вытеснения на основе высокоминерализованного раствора (ВМР) было проведено методом систематического анализа, который основан на разделении сложносоставленных растворов на группы ионов с дальнейшим выделением из них индивидуальных ионов при помощи последовательных аналитических операций. Определение ионов проводили с помощью соответствующих групповых и индивидуальных качественных химических реакций.

Схемы систематического определения качественного химического состава пластовой воды Иреляхского ГНМ и ВМР для ППД представлены на рисунках 9 и 10.

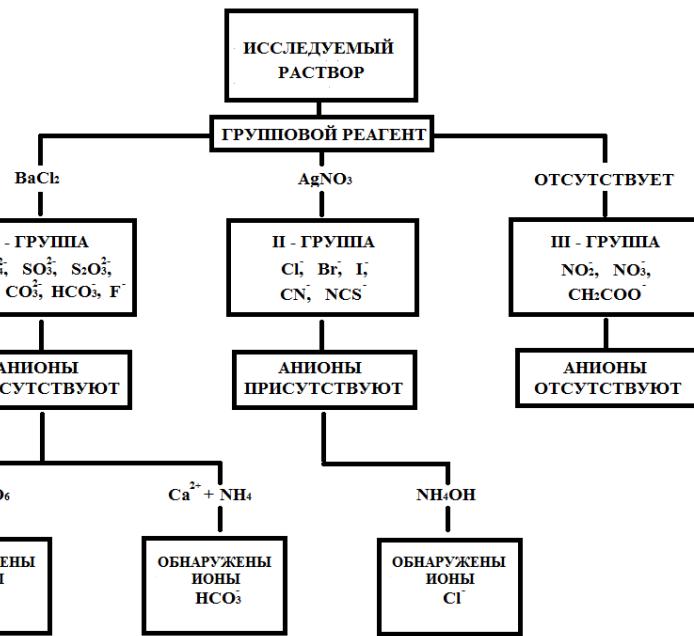


Рисунок 9 – Схема проведения систематического анализа анионов в растворах пластовой воды Иреляхского ГНМ и высокоминерализованного агента вытеснения

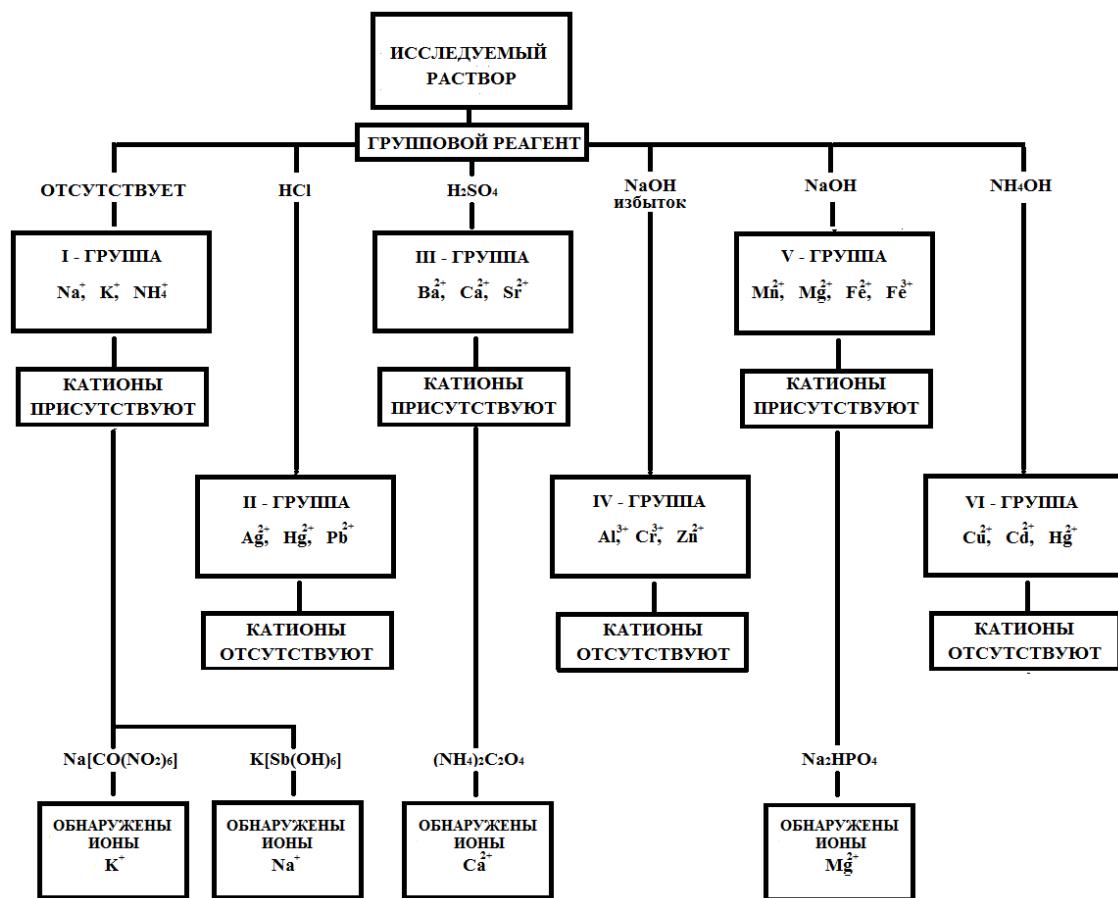


Рисунок 10 – Схема проведения систематического анализа катионов в растворах пластовой воды Иреляхского ГНМ и высокоминерализованного агента вытеснения

## 2.2.1.2 Определение количественного состава пластовой воды и высокоминерализованного раствора поддержания пластового давления

Количественный состав пластовой воды и ВМР был определен количественным элементным анализом с помощью потенциометрических и титриметрических методов.

Для определения содержания магния ( $Mg^{2+}$ ) проведены два комплексонометрических титрования с комплексоном III в щелочной среде ( $pH=12-13$ ): сначала определили концентрацию ионов кальция ( $Ca^{2+}$ ) с индикатором мурексид, затем общую жесткость (суммарное содержание  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$ ) с индикатором хромоген-чёрный [179]. Концентрацию магния вычислили как разницу между общей жесткостью и концентрацией кальция.

Определение водородного показателя или концентрации ионов водорода ( $H^+$ ) проводили методом потенциометрии, который основан на том, что измеряют электродвижущую силу элемента, состоящего из вспомогательного электрода с известным потенциалом, и электрода, потенциал которого зависит от концентрации водородных ионов.

Определение  $pH$  растворов выполнялось на многопараметрическом анализаторе жидкости - ЭКОТЕСТ – 2000 с хлорсеребряным и стеклянным электродами. Калибровку прибора проводили по буферным растворам со значениями  $pH$  9,18; 6,86; 1,65 [180]

Концентрацию ионов хлора определяли методом аргентометрического титрования в нейтральной или слабощелочной среде ( $pH = 7-10$ ), где титрантом выступал нитрат серебра.

Концентрацию гидрокарбонат-анионов ( $HCO_3^-$ ) определяли с помощью кислотно-основного титрования раствором соляной кислоты с концентрацией 0,0533 Н в присутствии индикатора метилоранж.

Концентрацию сульфат-анионов ( $SO_4^{2-}$ ) определяли методом турбидиметрического титрования. Метод основан на измерении интенсивности помутнения растворов, содержащих сульфат-ионы в присутствии солей бария.

Оптическую плотность растворов определяли при длине волны равной  $\lambda = 315\text{nm}$ . Линейная зависимость между оптической плотностью растворов и концентрацией сульфатов сохраняется в пределах от 0 до 15 мг  $SO_4^{2-}$  /л. Для стабилизации суспензии  $BaSO_4$  в реакционную смесь вводили гликоль [179].

## 2.2.2. Методы исследования реологических характеристик высокоминерализованных растворов, растворов полимеров и нефти

### *Определение вязкости исследуемых жидкостей*

Вязкость нефтяной системы одна из важных характеристик, без ее точного знания невозможно рассчитать ни один технологический параметр систем заводнения и отбора нефти. Поэтому в первую очередь при выборе агента вытеснения необходимо исследовать изменение вязкости растворов при различных температурах, в особенности в приближенных к пластовым температурам.

Вязкость растворов полимеров, определяли тремя способами: с помощью стеклянного вискозиметра по ГОСТ 33-82 [180], на вибрационном вискозиметре «Реокинетика» (ИХН СО РАН, г. Томск [181]) и с помощью вискозиметра Гепплера. Применение различных методов определения вязкости вызвано разными условиями, при которых выполнялись исследования, а также характеристиками исследуемых веществ. Например, измерения вязкости при высоких и низких температурах проводились на вискозиметре Гепплера, а те же свойства нефти и изменение вязкости смеси высоковязких растворов полимеров с пластовой водой проводились на вискозиметре «Реокинетика».

- Определение вязкости при помощи стеклянного вискозиметра*

Определение вязкости при помощи стеклянного вискозиметра проводили согласно ГОСТ 33-82 [180], где для расчета кинематической вязкости ( $\nu$ ,  $\text{мм}^2/\text{с}$ ) исследуемых растворов применяли следующую формулу:

$$\nu = C \cdot t \quad (7)$$

где:  $C$  - постоянная вискозиметра [ $\text{мм}^2/\text{с}^2$ ];  $t$  - среднее арифметическое время истечения раствора [с],

Динамическую вязкость исследуемых растворов ( $\eta$ ,  $\text{мПа}^*\text{с}$ ) в вычисляли по формуле:

$$\eta = \nu \cdot \rho \quad (8)$$

где  $\nu$  - кинематическая вязкость [ $\text{мм}^2/\text{с}$ ];  $\rho$  - плотность при той же температуре, при которой определялась вязкость [ $\text{г}/\text{см}^3$ ].

Плотность растворов определяли по ГОСТ 3900-85 [182].

- Определение кинематической вязкости методом вибрационной вискозиметрии*

Определение кинематической вязкости методом вибрационной вискозиметрии проводили на ротационном вискозиметре «Реокинетика» (Институт химии нефти СО РАН, г. Томск, Россия). Схема прибора представлена на рисунке 11.

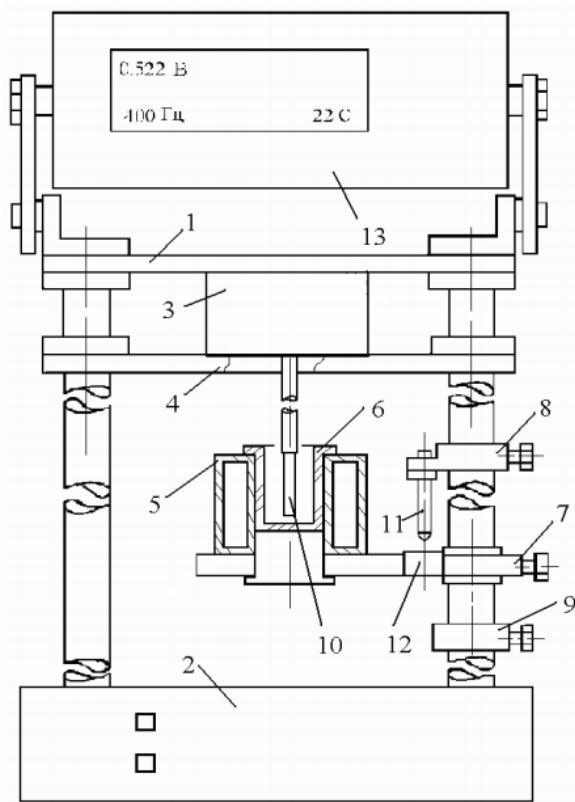


Рисунок 11 – Принципиальная схема вискозиметра «Виброскан»

где: 1,4 – неподвижные платформы; 2 – основание штатива; 3 – блок датчика; 5 – термостат рубашка; 6 – измерительная ячейка; 7 – подвижная платформа; 8,9 – ползуны-фиксаторы; 10 – пробное тело-зонд; 11 – направляющий стержень; 12 – втулка-ловитель; 13 – блок управления

Сущность метода заключается в определении тормозящего действия среды на вынужденные колебания погруженного пробного тела (камертона). Результат измерения выдается в виде аналогового сигнала  $U_z$  (mV), пропорционального текущему значению механического сопротивления.

Для определения кинематической вязкости методом вибрационной вискозиметрии строилась калибровочная кривая, представляющая собой зависимость механического сопротивления эталонных жидкостей к значениям ее кинематической вязкости известных из справочных источников при температуре проведения определения. Этalonные жидкости подбирались таким образом, чтобы их вязкости были численно близки к вязкостям изучаемых объектов. С целью упрощения поиска табличных значений для эталонных жидкостей, калибровка и эксперименты проводились при температурах равных 10 и 20°C. Для достижения требуемой температуры исследуемой жидкости в измерительной ячейке использовали термостат «Huber CC410» (Германия, диапазон температур от -45 до 200°C). Затем по полученным данным механического сопротивления эталонных жидкостей и их вязкости строили калибровочную кривую и определяли ее

уравнение, по которой производился расчет вязкостей исследуемых жидкостей с квадратичным отклонением не более 0,01%, путем подстановки полученных значения  $U_2$  в уравнение калибровочной кривой [181].

Во время проведения измерений объем испытуемой жидкости в измерительной ячейке и высота погружения в нее камертона не изменялись и были идентичны для всех проведенных испытаний.

- *Измерение вязкости с помощью вискозиметра Гепплера*

Принцип работы вискозиметра Гепплера состоит в том, что по наклонной цилиндрической трубке, заполненной жидкостью, под действием силы тяжести скатывается шарик, имеющий диаметр, близкий к диаметру трубы. Через образованный между шаром и трубкой узкий серпообразный зазор происходит истечение жидкости. Определение вязкости сводится к определению времени, в течение которого шарик проходит строгое фиксированное расстояние.

Динамическая вязкость определяется из соотношения:

$$\eta = k(\rho_w - \rho_{sc})\tau \quad (9)$$

где  $k$  - постоянная прибора, которую можно выразить через геометрические характеристики вискозиметра:

$$k = 0.1d \left( \frac{D-d}{D} \right)^{2.5} \quad (10)$$

где  $D - d$  - зазор между внутренним диаметром трубы и диаметром шарика.

Вискозиметр Гепплера фирмы «Прюфгерете – Верк – Медиген» (ГДР) снабжен набором шаров разного диаметра, изготовленных из материалов с различной плотностью, что позволяет измерить вязкость жидкостей в диапазоне  $6 \cdot 10^{-4} - 80$  Па<sup>2</sup>с, в интервале температур от  $-60$  до  $150^\circ\text{C}$ . Для измерения требуется не более 25-30 мл жидкости. Возможно многократное повторение измерений за счет поворота на  $180^\circ$  измерительного цилиндра, закрепленного на штативе. В результате погрешность измерения вязкости не превышает  $\pm(0,5-1)\%$ . С увеличением времени движения шарика более 200 с точность результатов уменьшается, что связано с изменением характера движения шара по наклонной трубке: скольжение без вращения переходит в качение с вращением. Кроме того, весьма существенную погрешность может вносить загрязнение поверхности шара.

### 2.2.3. Методы определения фильтрационно - емкостных характеристик пористых сред и нефтевытесняющей способности растворов

#### 2.2.3.1. Метод определения проницаемости образцов керна

Проницаемостью называется свойство горных пород пропускать сквозь себя жидкость и газы при наличии перепада давления. Наряду с пористостью проницаемость является важнейшим параметром нефтяного коллектора. Если первая обуславливает емкость пласта, то вторая определяет пропускную способность пористой среды. Величина проницаемости обуславливается многими факторами, к которым относятся: размер зерен; степень отсортированности материала, слагающего горную породу по размеру зерен; степень изменения структуры порового пространства горной породы постседиментационными процессами и т. д. [183, 184, 185]

Проницаемость образцов керна улаханского и ботубинского продуктивных горизонтов Иреляхского ГНМ определяли на модернизированной установке УИПК-02М, входящей в исследовательский комплекс АКМ, по методике [186], соответствующей ГОСТ 26450.2-85.

- *Подготовка образцов к исследованию*

Определение проницаемости проводилось на специально подготовленных к исследованию образцах цилиндрической формы высотой 50 мм и диаметром основания 30 мм. Для подготовки образцов в первую очередь производили вырезание цилиндров с диаметром основания 30 мм из кернового материала, представляющего собой цилиндры с диаметром основания 100 мм и длиной 250-300 мм. Вырезание цилиндров производили высверливанием алмазной коронкой с внутренним сечением 30 мм на сверлильном станке, оснащенным подачей смазочно-охлаждающей жидкости (воды) в рабочую зону режущего инструмента. Длина получаемых цилиндрических заготовок составляла до 100 мм. Высверливание заготовок проводилось как вдоль образца, так и поперек, для нивелирования влияния анизотропии ФЕС обрабатываемого образца породы. Направление сверления учитывалось при маркировке образца.

Затем полученную цилиндрическую заготовку торцевали с двух сторон таким образом, чтобы основание образца было строго перпендикулярно его боковой плоскости. Торцевание заготовок производили на камнерезном станке, оснащенным двухплоскостным кондуктором. Длина получаемых образцов составляла  $50 \pm 0,5$  мм.

Затем полученные образцы очищали от нефтяных загрязнений путем их высокотемпературной экстракции и определяли плотность полученных образцов керна и их полную и открытую пористость.

- *Метод экстракции образцов породы коллектора*

Экстракция образцов нефтеносного коллектора является первичной обработкой экспериментального материала для определения комплекса фильтрационно-емкостных свойств. Целью подготовительного этапа является очистка образца керна от нефти и сопутствующих ей веществ органической природы посредством многократного промывания в органическом растворителе на аппарате Сокслета. В качестве растворителя применялась спирто-бензольная смесь в соотношении 1:1 [187].

Аппарат Сокслета состоит из круглодонной колбы объемом 500 мл, непосредственно самого аппарата Сокслета емкостью 200 мл и обратного холодильника.

Экстракцию образцов керна проводили по методике [187] до отрицательной пробы растворителя на нефтяные загрязнения, отобранной из аппарата. Длительность непрерывной экстракции составляла не более 50-60 ч.

- *Методы определения емкостных свойств образцов коллектора*

- *Определение полной пористости горных пород*

Полная пористость - это емкостной параметр горных пород, который характеризует отношение объема взаимосвязанных и изолированных пустотных каналов к общему объему образца [188].

Полная пористость сцементированных пород, рассчитывается по результатам измерения минералогической и объемной плотностей породы по формуле [188]:

$$m_{\text{п}} = \left(1 - \frac{Y_o}{Y_m}\right) 100 \quad (11)$$

где:  $m_{\text{п}}$  - полная пористость породы [%];  $Y_o$  - объемная плотность породы [г/см<sup>3</sup>];  $Y_m$  - минералогическая плотность породы [г/см<sup>3</sup>].

Расчет полной пористости горной породы проводится с точностью до 0,1 %.

- *Определение минералогической и объемной плотности горных пород*

Минералогическая плотность слагаемых образцы горных пород, а также объемная плотность образцов определялась методом пикнометрического и гидростатического взвешивания по методике [189].

- *Определение открытой пористости горных пород*

Коэффициент открытой пористости характеризует отношение объема взаимосвязанных пустотных каналов различной конфигурации к общему объему образца породы [189]. Определение этого параметра производится методом Преображенского, для чего предварительно взвешенный, проэкстрагированный и высушенный образец

насыщали пластовой водой методом вакуумирования под «колпаком». Далее образец взвешивали и определяли его гидростатический вес

Коэффициент открытой пористости образца горной породы рассчитывают по формуле:

$$m_o = \frac{100(M_2 - M_1)}{M_2 - (M_3 - M_n)} \quad (12)$$

где:  $m_o$  – коэффициент открытой пористости [%];  $M_1$  - масса сухого образца в воздухе [г];  $M_2$  – масса образца насыщенного рабочей жидкостью в воздухе [г];  $M_3$  – масса образца насыщенного жидкостью в рабочей жидкости [г];  $M_n$  – масса проволоки [г].

Величину открытой пористости породы рассчитывают с точностью до 0,1 %.

- *Определение проницаемости породы коллектора*

Проницаемость породы коллектора определялась на установке УИПК – 02М с дополнительно установленным расходным контейнером, схема которой представлена на рисунке 9, по методике [190], соответствующей ГОСТ 26450.2-85.

Дополнительный расходный контейнер представляет собой герметичный сосуд цилиндрической формы с соответствующей запорной арматурой. Он необходим для удобства определения проницаемости горных пород по воде и исследования нефте вытесняющей способности агентов вытеснения.

Внутри сосуда расположен свободно передвигающийся вдоль оси цилиндра поршень, передающий энергию газа, подаваемого из баллона под давлением нагнетаемой в образец жидкости. Идея использования дополнительного контейнера (рис. 12 (18)) возникла в связи с тем, что в установке УИПК-02М не предусмотрено контейнера для проведения операций, связанных с использованием жидкостей в качестве фильтрующего агента. Поэтому использование штатных газовых контейнеров (рис. 12 (10, 13)) для этих целей предусматривает демонтаж соединительных трубок для заливки жидкости в контейнеры и длительную продувку газовой системы инертным газом, что крайне неудобно и затруднительно. В случае с применением дополнительного контейнера, отпадает необходимость в проведении этих трудоемких и длительных процедур, так как в дополнительном контейнере предусмотрено специальное отверстие для заливки в него жидкости и отдельная линия фильтрации, идущая непосредственно к кернодержателю (рис. 12 (12)), снабженная соответствующей запорной арматурой и манометром (рис. 12 (8)) для фиксирования давления. Дополнительный контейнер также снабжен терmostатирующей рубашкой для поддержания температуры фильтрующегося агента на требуемом уровне.

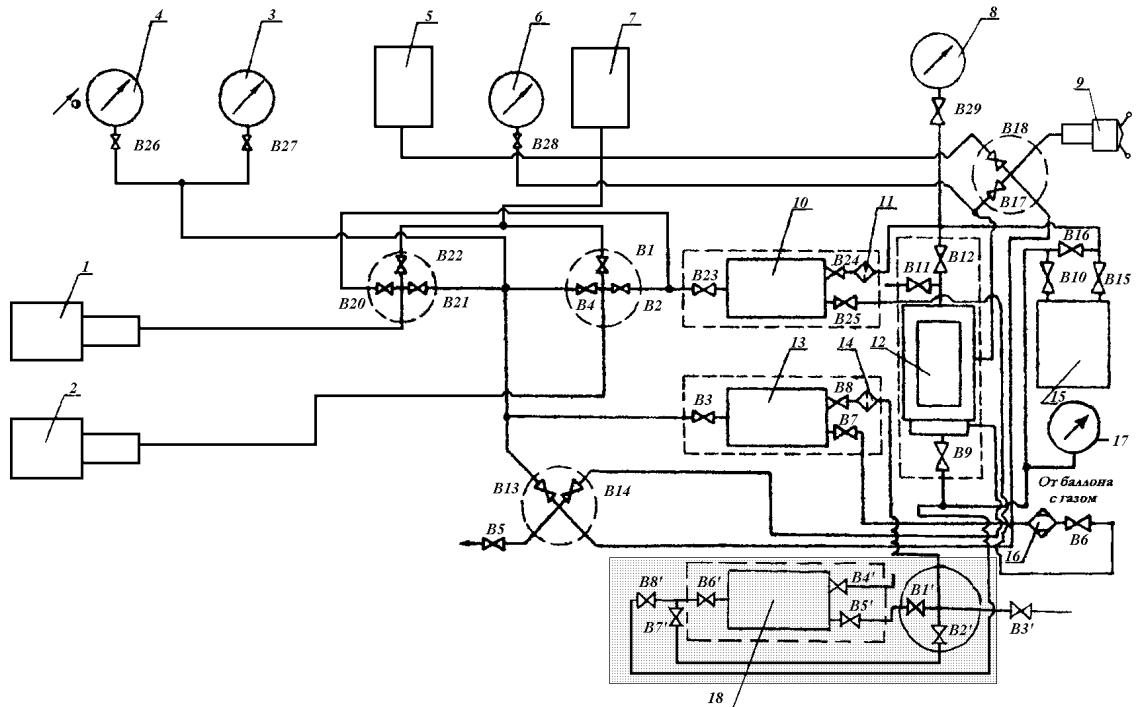


Рисунок 12 – Принципиальная схема модернизированной установки УИПК – 02М  
где: 1, 2 - пресс первый; 3, 6, 8, 17 - манометры высокого давления; 4 - электроконтактный манометр; 5, 7 - бак напорный; 9 - пресс ручной; 10, 13 - контейнер газовый; 11, 14 - фильтр; 12 - кернодержатель; 15 - преобразователь; 16 - очиститель; 18 - контейнер жидкостной (дополнительный)

Экспериментальное определение газопроницаемости и проницаемости по воде включало в себя несколько операций.

Зажим керна (кернодержатель) является основным узлом установки и предназначен для удержания исследуемого образца и обеспечивает фильтрацию флюидов исключительно через объем образца, путем оказания на образец всестороннего давления [190]. В работе применялись кернодержатели «ЗК – 8», предусматривающий использование образцов размером 50x30 мм и «КД – 85», предназначенный для помещения составных образцов размером от 100x30 до 300x30 мм.

После установки образца в кернодержатель производили герметизацию линий фильтрации, для чего подавали давление в линии вертикального и горизонтального обжимов образца керна [189], причем подаваемое давление должно превышать предполагаемое давление фильтрата в системе не менее, чем на 25%.

Определение проницаемости заключается в измерении времени прохождения через образец единицы объема флюида при определенном перепаде давлений в линиях фильтрации «до» и «после» образца [189, 190]. Его определение на установке УИПК-02М производится двумя методами: 1) определение проницаемости с противодавлением, когда

фильтрация проводится при давлениях, приближенным к пластовым давлениям того или иного месторождения, при достижении которого, необходимый перепад давления между линиями «До» и «После образца» задается расходом фильтрата; 2) определение проницаемости без противодавления, где перепад давления задается его увеличением в линии «До образца», при этом давление в линии фильтрации «После образца» равно атмосферному давлению.

В данной работе применялся метод определения проницаемости без противодавления, так как на момент проведения исследований установка не была оснащена прецизионными датчиками давления и оборудованием для учета большого расхода газа и жидкости.

По полученным экспериментальным данным перепада давления и расхода фильтрата рассчитывался коэффициента проницаемости по закону Дарси [190]:

$$k = \frac{2Q_0 p_0 \mu \cdot L}{(p_1^2 - p_2^2) \cdot \pi R^2 \tau} \quad (13)$$

где  $Q_0 / \tau$  - объемный расход газа при времени фильтрации  $\tau$ , приведенный к нормальным условиям;  $p_0$  - нормальное (атмосферное) давление;  $p_1, p_2$  - давление на входе и на выходе образца;  $\mu$  - динамическая вязкость газа;  $L$  - длина образца;  $R$  - радиус образца.

Относительная погрешность определения коэффициента проницаемости определялась по формуле (14):

$$\frac{\Delta k}{k} = \sqrt{\left(\frac{\Delta Q_0}{Q_0}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta L}{L}\right)^2 + \left(\frac{\Delta p_0}{p_0}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \tau}{\tau}\right)^2 + \left(\frac{2\Delta R}{R}\right)^2 + \left(\frac{2p_1 \Delta p_1}{p_1^2 - p_2^2}\right)^2 + \left(\frac{2p_2 \Delta p_2}{p_1^2 - p_2^2}\right)^2} \quad (14),$$

где погрешность метода представлена как сумма погрешности измерения отдельных параметров, которые задаются абсолютными величинами их предельных значений (классами точности приборов) [191].

Относительная погрешность примененного метода определения проницаемости образцов коллектора составила  $\varepsilon_k = 1.36\%$ .

### 2.2.3.2 Метод определения вытесняющей способности растворов полимеров и высокоминерализованного раствора поддержания пластового давления

Метод определения вытесняющей способности растворов полимеров заключается в замещении находящихся в порах образца флюидов (пластовая вода, нефть) вытесняющим раствором в процессе его фильтрации через образец. Для этого образцы породы насыщали

пластовой водой с последующим удалением ее излишков методом центрифугирования, после чего образец насыщали нефтью. Насыщение образцов пластовой водой и нефтью проводили в автоклаве под вакуумом.

Центрифугирование до постоянной массы насыщенного пластовой водой образца производится с целью определения остаточной водонасыщенности образцов керна, то есть количества воды удерживаемое капиллярными силами в образце. В основе метода лежит воздействие на образец, насыщенный водой, центробежных сил, возникающих при кручении образца в центрифуге. Вначале, с увеличением числа оборотов ротора центрифуги, жидкость вытесняется из крупных пор, за счет перепада давления на торцах образца. При дальнейшем увеличении числа оборотов центрифуги жидкость вытесняется из пор меньшего размера. С определенного момента повышение числа оборотов ротора практически перестаёт влиять на количество оставшейся в порах воды. Эту воду считают остаточной [192].

Текущий коэффициент водонасыщенности ( $K_B$ ) [доли.ед] определяется по формуле:

$$K_B = \frac{(M_n - M_1)}{(M_2 - M_1)} \quad (15)$$

где:  $M_1$  - масса сухого образца [г];  $M_2$  - масса образца полностью насыщенного водой [г];  $M_n$  - массы образца после каждого режима центрифугирования [г].

Далее вычисляли коэффициент водонасыщенности ( $K_e$ ) [доли.ед] образца природного керна по формуле:

$$K_e = \frac{V_e}{V_{nop,np}} \quad (16)$$

где  $V_e$  - объем пластовой воды выражается зависимостью (2.11),  $V_{nop,np}$  - объем порового пространства [см<sup>3</sup>].

$$V_e = \frac{m_e - m_o}{\rho_e} \quad (17)$$

где:  $V_e$  - объем пластовой воды [см<sup>3</sup>],  $m_e$  - масса водонасыщенного образца [г],  $m_o$  - масса образца до насыщения [г],  $\rho_e$  - плотность пластовой воды [г/см<sup>3</sup>].

Определение нефтеутесняющей способности исследуемых растворов выполняли на установке УИПК-02М, путем прокачки через образцы керна (пористой среды)

определенного объема исследуемого раствора. Также как и при определении коэффициента проницаемости, в экспериментах по изучению нефтевытесняющей способности растворов использовались кернодержатели «ЗК – 8» для образцов размером 50x30 мм и «КД – 85» для составных образцов размером 250x30 мм. Температура агента вытеснения и пористой среды насыщенной нефтью и пластовой водой поддерживалась на уровне 10°C. Поддержание необходимой температуры происходило посредством циркуляции теплоносителя через терmostатирующую рубашку дополнительного контейнера и охлаждения кернодержателя специальной холодильной установкой.

По завершении прокачки через образец раствора вытеснения, измеряли объем вытесненной нефти [мл], после чего с учетом плотности нефти производили пересчет, объема нефти в ее массу. Далее по формуле (18) определяли остаточную нефтенасыщенность, которая является обратной функцией коэффициента извлечения нефти (КИН) [189].

$$K_{н.осм} = \frac{V_h - V_{н.фильтрат}}{V_{пор.пр}} \quad (18)$$

где:  $V_h$  - объем нефти в образце [см<sup>3</sup>],  $V_{н.фильтрат}$  - объем вытесненной нефти из образца [см<sup>3</sup>],  $V_{пор.пр}$  - объем порового пространства [см<sup>3</sup>].

#### 2.2.4. Исследование процессов образования и разложения гидратов природного газа в пористой среде

##### 2.2.4.1. Исследование процессов образования и разложения гидратов природного газа в пористой среде методом термического анализа

Дифференциальный термический анализ (ДТА) относится к термическим методам анализа, в которых измеряемый физический параметр системы имеет непосредственную зависимость от температуры. Например, в калориметрии измеряемым параметром является теплота, а в термогравиметрии – масса исследуемого вещества.

Метод ДТА основан на измерении разностей температур между исследуемым и эталонным образцами при их одновременном и одинаковом нагреве или охлаждении. В процессе изменения температуры в исследуемом образце могут протекать процессы, сопровождающиеся изменением энталпии, такие как: плавление, испарение, трансформация кристаллической структуры, реакции диссоциации, дегидратации, окисления или восстановления. Такие превращения сопровождаются поглощением или

выделением тепла, в результате чего температуры исследуемого образца и эталона начинают различаться. В качестве эталонного образца используется инертное вещество с близкими к исследуемому веществу значениями теплоемкости и теплопроводности, которое в заданном диапазоне температур не испытывает никаких структурных и фазовых изменений.

Основным элементом установки является камера высокого давления (Рис. 13), внутри которой расположена измерительная ячейка (Рис. 13 (4)), состоящая из равноудаленных от стенок камеры, двух одинаковых кювет из инертного полимера (Рис. 13 (3)). Камера высокого давления изготовлена из нержавеющей стали по конструкции, разработанной в институте неорганической химии СО РАН (г. Новосибирск) под руководством д.х.н. А.Ю. Манакова. В камере реализован способ герметизации обтюраторного типа, гарантированно обеспечивающий герметизацию камеры до 15 МПа избыточного давления. Камера состоит из стакана (Рис. 13 (1)) полезным объемом 220 см<sup>3</sup>, крышки (Рис. 13 (2)) с интегрированными в нее двумя термопарами КТХА (Рис. 13 (6, 7)), расположенными таким образом, чтобы при закрытии камеры крышкой, термопары располагались ровно по центру установленных в камеру полимерных кювет, а также обтюратора, соединяющегося со стаканом камеры с помощью резьбового соединения.

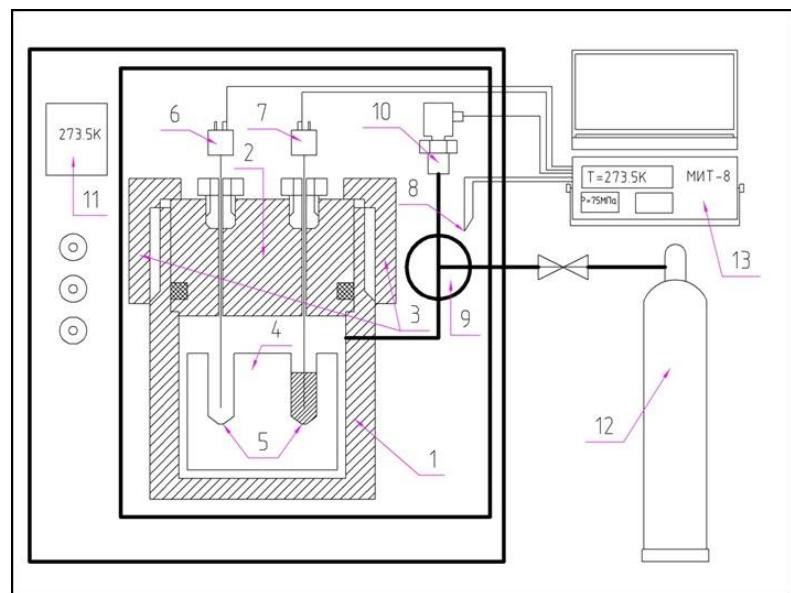


Рисунок 13 – Схема установки для исследования гидратов методом ДТА  
где: 1, 2 и 3 - стакан, крышка и запирающая скоба камеры высокого давления; 4 - измерительная ячейка с интегрированными в нее кюветами (5) из инертного полимера; 6, 7 и 8 - термопары КТХА; 9 - заправочный порт; 10 - датчик давления МИДА; 11 - воздушный термостат - инкубатор «MIR - 256» фирмы Sanyo (Япония); 12 - баллон с компримированным природным газом; 13 - прецизионный многоканальный измеритель температуры «МИТ - 8» с подключенным к нему ЭВМ

Наполнение камеры газом-гидратообразователем (компримированный природный газ) происходит из баллона (Рис. 13 (12)), соединенного с выносным заправочным портом камеры (Рис. 13 (9)) гибким шлангом высокого давления. Заправочный порт камеры снабжен отсекающим вентилем, пневмопредохранителем, техническим аналоговым манометром и высокочувствительным датчиком давления МИДА-ПИ 51 (Рис. 13 (10)). Заправочный порт, в свою очередь, соединен с камерой стальной трубкой, закрученной в пружину, обеспечивающую более удобное пользование камерой.

Сбор и обработка первичных данных с датчиков давления и температуры происходит с помощью прецизионного многоканального измерителя температуры «МИТ - 8» (Рис. 13 (13)) оснащенного специальным программным комплексом и подключенным к ЭВМ.

Изменение и поддержание заданной температуры производилось за счет помещения установки в суховоздушный термостат «MIR - 256» фирмы Sanyo (Япония) (Рис. 13 (11)).

Объектами исследования являлись гидраты природного газа, полученные в образцах монодисперсного кварцевого песка с размером зерен 0,4-0,3 мм, который увлажняли пресной водой, растворами полимеров, а также их смесями с нефтью (в форме водонефтяных эмульсий (ВНЭ)) и раствором хлорида кальция ( $M = 400$  г/л), имитирующего пластовую воду. Смеси из исследуемых растворов и модели пластовой воды приготовлены, в соотношениях от 9/1 до 5/5, что соответствовало концентрации  $CaCl_2$  в смеси равной 40, 80, 120, 160 и 200 г/л. ВНЭ приготавливались с помощью роторной мешалки со скоростью вращения 1200 об/мин. При этом водонасыщенность песка исследуемыми растворами составляла 15 мас.%, нормированных по чистой воде.

В качестве газа-гидратообразователя использовался природный газ Средневилуйского газоконденсатного месторождения (ГКМ), состав которого представлен в таблице 4.

Методика проведения эксперимента, заключается в следующем: В одну из расположенных в измерительной ячейке кювет помещали необходимое количество смеси исследуемого вещества с монодисперсным кварцевым песком, влажностью 15 мас.%, выступающего в качестве среды гидратообразования. Во вторую кювету помещалось инертное в условиях гидратообразования эталонное вещество, в качестве которого выступал сухой кварцевый песок.

Таблица 4 – Компонентный состав природного газа Средневилюйского ГКМ

Компоненты природного газа	Состав, % мол.
Метан	92,32
Этан	5,43
Пропан	1,37
Изобутан	0,144
н-бутан	0,134
Углекислый газ	0,032
Азот	0,57

Далее измерительную ячейку размещали в стакане камеры высокого давления и закрывали крышкой с интегрированными в нее термопарами таким образом, чтобы термопары размещались в центре сечения кювет и погружались до половины уровня размещенного в кювете вещества.

Затем, камера герметизировалась с помощью обтюратора на резьбовом соединении и присоединялась к заправочному порту, который в свою очередь соединен с баллоном в котором находился газ-гидратообразователь. Газ подавался в камеру до значения приборного давления равному 13 МПа.

Далее камера помещалась в воздушный термостат, запрограммированный на изменение необходимой температуры по мере хода эксперимента. Скорости охлаждения системы в процессе гидратообразования и нагрева в процессе диссоциации получаемых гидратов составляли 3 и от 0,3 до 3°/час, соответственно.

За точку начала гидратообразования принимали начальную точку снижения давления, происходящего за счет образования газовых гидратов (рис. 14, точка А) в процессе охлаждения измерительной ячейки. За точку, соответствующую равновесным условиям гидратообразования, брали конечную точку увеличения давления в системе за счет диссоциации полученных гидратов (рис. 14, точка В).

Степень переохлаждения системы ( $\Delta T$ ) определяли как разность температур между точкой начала гидратообразования (А) и точкой на равновесной кривой образования гидратов, соответствующей равновесной температуре этого процесса при аналогичном давлении в точке А.

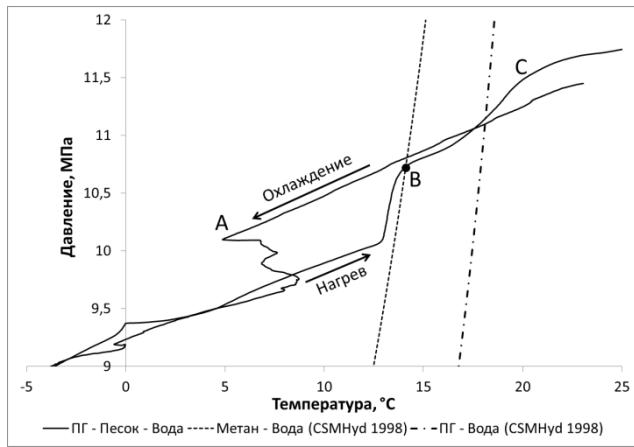


Рисунок 14 – Типичная диаграмма зависимости давления от температуры, полученная при проведении эксперимента по образованию и диссоциации гидратов природного газа в пористой среде

Количество газа ( $\Delta n_g$ , моль), поглощенного в процессе гидратообразования, рассчитана по формуле [193]:

$$\Delta n_g = V_c \left[ \left( \frac{P_c}{zRT} \right)_0 - \left( \frac{P_c}{zRT} \right)_t \right] \quad (19)$$

где  $V_c$  - свободный объем камеры,  $\text{м}^3$ ;  $P_c$  - давление газа в камере в данный момент времени, Па;  $z$  - коэффициент сжимаемости газа;  $R$  - универсальная газовая постоянная, Дж/моль·К;  $T$  - температура в камере в данный момент времени, К.

Скорость гидратообразования рассчитана как отношение нормированного по воде количества поглощенного газа в процессе гидратообразования к времени, затраченному на этот процесс [194].

Степень превращения воды в гидрат ( $W_h$ , %) определена по формуле [194]:

$$W_h = \frac{\Delta n_g \cdot n \cdot 100\%}{n_w} \quad (20)$$

где  $\Delta n_g$  – количество газа, связавшегося в гидрат, моль;  $n$  – гидратное число для гидрата природного газа структуры КС-II  $n=5,67$  [138];  $n_w$  – количество воды в начальный момент времени, моль.

#### 2.2.4.2. Определение компонентного составов газа в гидрате

С целью определения компонентного состава газа, вошедшего в гидрат, были применены методы эмпирического определения состава газа, посредством отбора соответствующих проб с дальнейшим их анализом методом адсорбционной

хроматографии и расчетный метод, при помощи программного продукта PVTsim, равновесного состава газа, вошедшего в гидрат, в ходе процесса гидратообразования. В расчетах были использованы экспериментальные данные условий гидратообразования и количества газа, перешедшего в гидрат. Для возможности сопоставления полученных этими методами результатов, были подвергнуты анализу данные одного и того же эксперимента.

Для экспериментального определения составов газа, входящего в гидрат природного газа, который представляет собой смесь гидратов КС-І и КС-ІІ были отобраны пробы газа полученные при диссоциации соответствующих гидратов. Пробы газа из гидрата КС-ІІ, и газа, полученного после полной диссоциации всей смеси гидратов, а также газа из газовой шапки, были отобраны следующим образом: проба газа из газовой шапки отбиралась из свободного пространства автоклава перед началом процедуры нагрева для осуществления процесса диссоциации полученных гидратов. Затем газ из автоклава стравливался до атмосферного давления, при этом температура в автоклаве из-за эффекта дросселирования понижалась от  $-2^{\circ}\text{C}$  до  $-15 - 18^{\circ}\text{C}$ , что обеспечивало задержку начала и снижение скорости диссоциации полученных гидратов. Через 2 мин после стравливания давления, накопившийся газ в автоклаве также стравливался до атмосферного давления, для минимизации смешивания газа механически удерживаемого в порах с газом, высвободившимся из гидрата. Далее на термостате включалась программа нагрева автоклава до  $30^{\circ}\text{C}$  со скоростью  $3^{\circ}\text{C}/\text{час}$  для полной диссоциации образованного гидрата. По достижении заданной температуры и прекращении увеличения давления в автоклаве, из него отбиралась проба газа. Таким образом, отбирались пробы газа из газовой шапки и газа, полученного после полной диссоциации гидрата.

Для отбора газа, входящего в гидрат структуры КС-ІІ, была использована следующая методика отбора пробы газа, которая заключалась в накоплении гидрата природного газа при охлаждении автоклава до температуры равной  $-2^{\circ}\text{C}$  со скоростью охлаждения  $3^{\circ}\text{C}/\text{час}$ , при этом в автоклаве образуются гидраты обоих ступеней. Затем, автоклав нагревали до температуры выше равновесной для гидрата метана на  $1,5-2^{\circ}\text{C}$ , в этих условиях в системе диссоциировал гидрат метана, о завершении этого процесса судили по прекращению роста давления. Далее из автоклава отбиралась проба газа из газовой шапки и газ спускался до атмосферного давления, затем автоклав нагревался до  $30^{\circ}\text{C}$  для полной диссоциации оставшихся гидратов, после чего отбиралась проба выделившегося газа при разложении гидрата структуры КС-ІІ.

Определение компонентного состава газа в полученных пробах, проводилось методом газо-адсорбционной хроматографии на хроматографе Shimadzu (Япония).

Определение составов газа, вошедшего в гидрат и газа, не вступившего в процесс гидратообразования, расчетным методом проводилось по следующей методике:

На первом этапе по экспериментальным данным были построены термобарические профили образования гидратов природного газа в пористой среде, отражающие этот процесс в экспериментах, проведенных с отбором проб газа над гидратом и из гидрата. Такой подход дает возможность сравнения эмпирических данных, полученных методом газо-адсорбционной хроматографии с рассчитанными данными. Далее из массива данных отбирались точки, соответствующие изменению температуры в системе с определенным шагом, в данном случае дискретность точек составляла 1 °C (рис. 15).

Затем для выбранных точек определяли коэффициент сжимаемости с учетом состава природного газа на специально разработанной в ИПНГ СО РАН программе и определяли количество несвязанного газа в системе ( $n$ ) в каждой из выбранных точек по закону Менделеева (19).

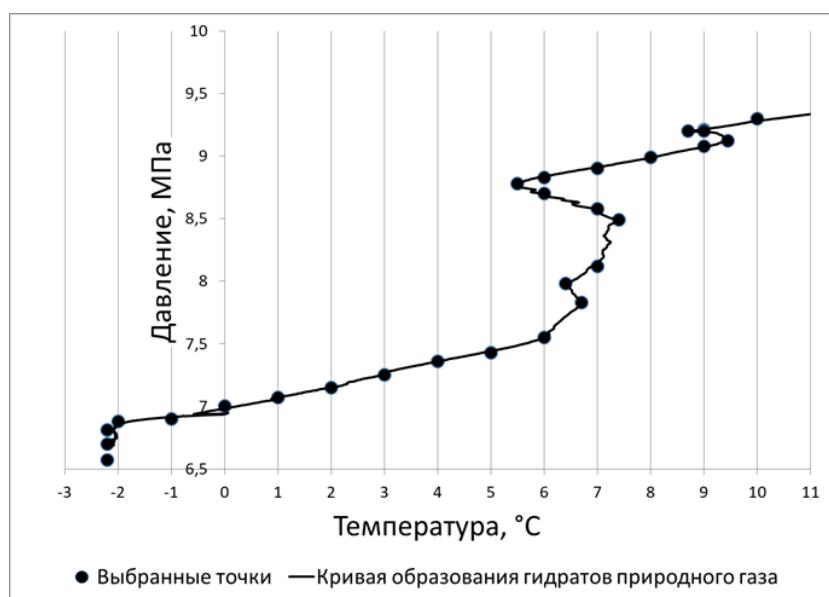


Рисунок 15 – Выбранные экспериментальные точки для расчета компонентного состава газа, вошедшего в гидрат в пористой среде

Далее принимали, что в первой точке, стоящей перед началом интенсивного образования гидратов, сопровождающегося увеличением температуры за счет положительного теплового эффекта реакции гидратообразования и снижением давления свободного газа, количество свободного газа равно  $n_{(0)}$ , и его состав равен составу исходного природного газа. В следующей точке ( $i$ ) количество свободного газа составляет  $n_{(i)}$ , а количество газа связанного в гидрат ( $\Delta n_{(i)}$ ) равно:

$$\Delta n_{(i)} = n_{(0)} - n_{(i)} \quad (21)$$

$\Delta n_{(i)}$  для последующих точек равно:

$$\Delta n_{(i)} = n_{(i-1)} - n_{(i)} \quad (22)$$

Затем по термобарическим условиям соответствующим  $i$  точке на программном продукте PVTsim рассчитывался состав газа, связанного в гидрат. В расчете также учитывалось соотношение количества свободного газа  $n_{(i)}$ , к количеству свободной воды  $n_{w(i)}$ , рассчитываемое для  $i$  точки с учетом количества газа и воды, связанного в гидрат. Расчет соотношения количества свободного газа, к количеству свободной воды производили по формуле:

$$\frac{n_{(i)}}{n_{w(i)}} = \frac{100pVMr_w}{TRzm_wW_h} \quad (23)$$

где:  $Mr_w$  – молекулярная масса воды [г/моль],  $m_w$  – масса воды [г] и  $W_h$  – степень превращения воды в гидрат [%].

Степень превращения воды в гидрат рассчитывали по формуле:

$$w_h = \frac{(n_{(0)} - n_{(i)}) * \Gamma_{(i-1)} * 100}{n_{w(i)}} \quad (24)$$

где  $\Gamma_{(i-1)}$  – гидратное число, отражающее количество молекул воды необходимое для создания молекулы газового гидрата, рассчитанное на программном продукте PVTsim для состава газа, соответствующего точке  $i-1$  состава.

На основании рассчитанного, на программном продукте PVTsim состава газа связанного в гидрат рассчитывался состав свободного газа, не участвовавшего в процессе гидратообразования по формуле:

$$C_{kG(i)} = \frac{(n_{(i-1)} * C_{kG(i-1)}) - (\Delta n_{(i)} * C_{kHd(i)})}{n_{(i)}} \quad (25)$$

где:  $C_{kG(i)}$  – молярная концентрация компонента газовой смеси, не участвовавшей в процессе гидратообразования [% мол.],  $C_{kHd(i)}$  - молярная концентрация компонента газовой смеси связанной в гидрат [% мол.],  $C_{kG(i-1)}$  - молярная концентрация компонента газовой смеси, не участвовавшей в процессе гидратообразования рассчитанная для предыдущей точки [% мол.].

Расчет компонентного состава газа вошедшего в гидрат следующих точек проводился исходя из рассчитанного состава свободного газа, таким образом,

учитывалось изменение состава газа гидратообразователя, который будет оказывать влияние на состав газа вошедшего в гидрат в дальнейшем.

Общий состав газа вошедшего в гидрат ( $C_{Kh_d}$ ) рассчитывали по формуле:

$$C_{Kh_d} = \frac{\sum (C_{Kh_d(i)} * \Delta n_{(i)}) * 100}{\sum C_{Kh_d(i)}} \quad (26)$$

где:  $\sum C_{Kh_d(i)}$  – сумма всех компонентов газовой смеси [% мол.].

Если в системе по результатам расчета состава газа вошедшего в гидрат будет выявлено образование смеси гидратов с кристаллическими структурами КС-1 и КС-2, то формулы (5) и (6) примут вид:

$$C_{KG(i)} = \frac{C_{KC-I}((n_{(i-1)} * C_{KG(i-1)}) - (\Delta n_{KC-I(i)} * C_{Kh_d} C_{KC-I(i)})) + C_{KC-II}((n_{(i-1)} * C_{KG(i-1)}) - (\Delta n_{KC-II(i)} * C_{Kh_d} C_{KC-II(i)}))}{100 * n_{(i)}} \quad (27),$$

где:  $C_{KC-I}$  и  $C_{KC-II}$  – массовые концентрации гидратов с кристаллической структурой КС-І и КС-ІІ,  $C_{Kh_d} C_{KC-II(i)}$  и  $C_{Kh_d} C_{KC-I(i)}$  – молярные концентрации компонентов газовой смеси связанной в гидраты с кристаллической структурой КС-І и КС-ІІ,  $\Delta n_{KC-I(i)}$  и  $\Delta n_{KC-II(i)}$  – количество газа связанное в гидраты с кристаллической структурой КС-І и КС-ІІ.

Таким образом, были рассчитаны компонентные составы свободного газа, не участвовавшего в процессе гидратообразования для каждой выбранной точки с учетом количества газа связанного в гидрат, а также величина изменения состава газа вошедшего в гидрат. Такие расчеты необходимы для понимания влияния степени превращения воды в гидрат на изменение состава свободного и связанного в гидрат газа.

2.2.4.3. Определение температур закачиваемых растворов в призабойной зоне нагнетательных скважин и добываемой водонефтяной эмульсии на устье добывающих скважин с учетом влияния распространения многолетнемерзлых пород с применением формулы А.Ю. Намиота

Применение растворов полимеров в качестве агентов вытеснения нефти на месторождениях юго-западной Якутии может спровоцировать образование гидратов углеводородных газов в призабойной зоне нагнетающих скважин. Как известно, одним из факторов, влияющих на процесс образования гидратов, является температура среды гидратообразования, или в рассматриваемом случае температура закачиваемого раствора в зоне возможного водогазового контакта. В этой связи, было проведено численное

исследование изменения температуры закачиваемых в пласт растворов ( $T_p$ ) для некоторых месторождений НБ НГО в зависимости от глубины и времени закачки с применением формулы А.Ю. Намиота [195]. Данная формула широко применяется для определения температур пласта на забое нагнетательной скважины или по ее стволу. Так в работе [196] установлено, что результаты расчетов температуры закачиваемых растворов по математической модели А.Ю. Намиота хорошо согласуются с данными промысловых замеров температуры.

$$T_p = \theta_0 + \frac{\Gamma}{\beta} (\beta z - 1) + \left( T_y - \theta_0 + \frac{\Gamma}{\beta} \right) e^{-\beta z} \quad (28)$$

где  $\theta_0$  – среднегодовая температура дневной поверхности, соответственно устью скважины,  $^{\circ}\text{C}$ ;  $z$  – вертикальная координата, м;  $\Gamma$  – геотермический градиент,  $^{\circ}\text{C}/\text{м}$ ;  $T_y$  – температура раствора на устье скважины,  $^{\circ}\text{C}$ .

Переменная  $\beta$  в (1) определяется по уравнению:

$$\beta = \frac{\pi K}{q_c} \quad (29)$$

где  $K$  – полный линейный коэффициент теплоотдачи,  $\text{Вт}/(\text{м} \cdot ^{\circ}\text{C})$ ;  $C$  – объемная теплоемкость нагнетаемого раствора,  $\text{Дж}/(\text{м}^3 \cdot ^{\circ}\text{C})$ ;  $q$  – объемный расход раствора,  $\text{м}^3/\text{с}$ .

Полный линейный коэффициент теплоотдачи  $K$  находится по уравнению:

$$K = \frac{2}{\frac{1}{\lambda} \ln \frac{r_t}{r_c}} \quad (30)$$

где:  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности горных пород,  $\text{Вт}/(\text{м} \cdot ^{\circ}\text{C})$ ;  $r_c$  – радиус скважины, м;  $r_t$  – условный радиус теплового влияния, м.

Условный радиус теплового влияния вычисляется по формуле:

$$r_t = 2\sqrt{\alpha t} \quad (31)$$

где  $\alpha$  – коэффициент температуропроводности горных пород,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;  $t$  – время закачки, с.

Коэффициент температуропроводности горных пород имеет выражение:

$$\alpha = \frac{\lambda}{c_p \rho_p} \quad (32),$$

где:  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности пород, Вт/(м·°C);  $c_{\text{п}}$  – удельная теплоемкость пород, Дж/(кг·°C);  $\rho_{\text{п}}$  – плотность пород, кг/м<sup>3</sup>.

За коэффициент теплопроводности горных пород, слагающих рассматриваемую толщу, принимали их эквивалентный коэффициент теплопроводности в зависимости от их мощности. При этом точность литологического разреза ограничили слагающими его свитами. В расчетах было принято, что свита имеет однородный состав, который соответствует преобладающему в ней типу породы.

Так как рассматриваемые месторождения располагаются в зоне распространения многолетнемерзлых пород (ММП), где в ряду месторождений Иреляхского ГНМ, Среднеботуобинского, Чаяндинского и Талаканское НГКМ, а также Верхнечонского НМ мощность ММП снижается с 700 метров в районе Иреляхского ГНМ до 50 метров на территории Верхнечонского НМ. Поэтому расчет температуры нагнетаемого раствора для каждого месторождения производился в два последовательных этапа. На первом этапе проводили расчет от устья скважины до нижней границы ММП, а на втором этапе от нижней границы ММП до забоя скважины.

На втором этапе для расчета температуры раствора в призабойной зоне нагнетательной скважины, за начальную температуру принимали температуру закачиваемого раствора, рассчитанную для нижней границы ММП, а температуру нейтрального слоя равную 0°C, которая соответствует нижней границе ММП. Теплоемкость закачиваемого раствора принимали за теплоемкость воды, так как содержание воды в исследуемых растворах полимеров составляло от 97,08 до 99,9%.

Далее были рассчитаны температуры добываемой жидкости из добывающих скважин. Расчет проводился также по формуле Намиота, однако исходные данные для расчета были изменены, так как при расчете учитывалось отрицательное изменение глубины за счет изменение знака геотермического градиента. В качестве теплоемкости добываемой жидкости использовали теплоемкость водонефтяной эмульсии с соотношением воды к нефти равным 80/20 массовых частей. Также за начальную температуру добываемой жидкости была взята пластовая температура. Как и при расчете температуры закачиваемого раствора вычисления проводили в два этапа: первый – для толщи грунта с положительной температурой от глубины залегания нефтяного пласта до нижней границы ММП, второй от нижней границы ММП до поверхности.

Таким образом, были рассчитаны температура закачиваемых растворов в призабойной зоне нагнетательных скважин и добываемой ВНЭ на устье добывающих скважин с применением формулы А.Ю. Намиота. Определено влияние на

рассчитываемый параметр распространения ММП и продолжительности закачки/добычи растворов вытеснения и ВНЭ.

Таким образом, в соответствии с изложенными в настоящей главе методами были проведены исследования пластовых флюидов Иреляхского ГНМ, растворов водорастворимых полимеров и гидратов природного газа, полученных на их основе, результаты и анализ которых представлены в Главах 3, 4 и 5.

## ГЛАВА 3. ВЫБОР НЕФТЕВЫТЕСНЯЮЩИХ НЕФТЬ АГЕНТОВ С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ ИХ СОВМЕСТИМОСТИ С ПЛАСТОВЫМИ ФЛЮИДАМИ

### 3.1. Определение состава пластовой воды и высокоминерализованного раствора поддержания пластового давления и их совместимости

Месторождения юго-западной Якутии являются залежами с запасами труднодоступной нефти, извлечение которой отягощено сложными горно-геологическими условиями залегания, аномально низкими пластовыми температурой и давлением, а также высокой минерализацией пластовых вод. Эти месторождения по геологическому строению представляют собой многопластовые структуры, где нефтяные залежи состоят из тонких нефтяных оторочек, ограниченных снизу неактивными пластовыми водами и сверху газовыми шапками.

Согласно Генеральной схеме развития нефтегазовой отрасли Российской Федерации (РФ) коэффициент извлечения нефти на рассматриваемых месторождениях не превышает 23%, что ниже на 15% средних значений этого показателя по РФ. Такие низкие значения коэффициента извлечения нефти (КИН), рассчитаны исходя из существующих схем разработки этих месторождений, предусматривающих вытеснение нефти высокоминерализованными растворами, применяемыми в системе поддержания пластового давления (ППД).

Основным условием достижения высоких показателей КИН является совместимость пластовых флюидов, а также вмещающих их пород с закачиваемыми растворами.

Так, в 2005 году по инициативе в ЗАО «Иреляхнефть» являющегося на тот момент недропользователем Иреляхского газонефтяного месторождения (ГНМ) в Институте проблем нефти и газа СО РАН была выполнена научно-исследовательская работа на тему «Экспериментальное определение влияния закачки раствора ППД на коллекторские свойства продуктивных горизонтов Иреляхского ГНМ». Основанием для выполнения данной работы послужили опасения со стороны недропользователя на счет несовместимости закачиваемых в пласт вод с целью поддержания пластового давления, а также вопрос совместимости источника слабоминерализованных вод для приготовления растворов ППД, которым служили внешние воды, скапливающиеся в хвостохранилище обогатительной фабрики №2 ОАО «Алроса» (г. Мирный).

Иреляхское ГНМ относится к средним нефтяным месторождениям с извлекаемыми запасами нефти и газа по категориям С1 и С2 равными 9,8 млн.т. нефти и 4,7 млрд.м<sup>3</sup> газа. Месторождение расположено в северной части Мирнинского выступа НБ НГО. Основная

залежь запасов углеводородного сырья приурочена ботубинскому и улаханскому продуктивным горизонтам терригенного типа, разделенных тонкой непроницаемой перемычкой аргиллитов и алевролитов. Месторождение относится к залежам труднодоступной нефти, обладающей низкими пластовыми температурами и давлением, а также высокой минерализацией пластовых вод.

В настоящее время на месторождении пробурено более 50 скважин, из которых 41 скважина является добывающей. Уровень добычи нефти в 2024 году должен составить 500 тыс.т. Схема разработки Иреляхского ГНМ предусматривает искусственное поддержание пластового давления, за счет закачки в пласты высокоминерализованного раствора.

Приготовление высокоминерализованного раствора, который применяется в системе ППД на Иреляхском ГНМ происходит методом выщелачивания залежей каменной соли (галита), расположенных в чарской свите мощностью 300 м и залегающих на глубине 600 м [197]. Метод выщелачивания заключается в закачке под высоким давлением пресных или слабоминерализованных вод в подземный пласт каменных солей через систему специально пробуренных скважин, где поступающей водой соль растворяется, а полученный таким образом концентрированный рассол поднимают на поверхность [198]. Концентрацию соли в полученных таким образом высокоминерализованных растворах контролировали по уровню плотности получаемой жидкости, которую доводили до уровня 1,3 кг/л путем разбавления пресной водой или добавлением концентрированного раствора соли.

При исследовании совместимости высокоминерализованного раствора, применяющегося для осуществления мероприятий по ППД на Иреляхском ГНМ с пробой пластовой воды, отобранный из скважины №155-019 того же месторождения, первоначально был определен их индивидуальный химический состав. Для чего был проведен групповой и индивидуальный качественный химический анализ содержания анионов и катионов. Установлено, что в пробах пластовой воды и высокоминерализованного раствора ППД содержатся катионы кальция, магния, натрия, калия, гидрокарбонат, сульфат, хлорид анионы. Количественный анализ содержания солей в этих пробах, проведенный титриметрическим и гравиметрическим методами анализа, показал, что в высокоминерализованном растворе ППД максимальным содержанием отличаются катионы  $Na^+$  и  $K^+$ , а в составе пластовой воды превалируют катионы  $Ca^{2+}$ , при этом среди анионов, максимальной концентрацией обладают ионы  $Cl^-$ , как в пластовой воде, так и в растворе ППД (табл. 5).

Таблица 5 – Химический состав проб пластовой воды Иреляхского ГНМ и используемого раствора для ППД

№	Ионы	Концентрация ионов в растворе			
		Пластовая вода Иреляхского ГНМ		Высокоминерализованный раствор ППД	
		моль/л	г/л	моль/л	г/л
1	$Ca^{2+}$	4,990	100,16	0,100	2,00
2	$Mg^{2+}$	0,932	22,66	0,005	0,12
3	Общая жесткость	5,932	122,82	0,105	2,13
4	$Na^+ + K^+$	0,993	24,82	4,570	114,30
5	$HCO_3^-$	0,007	0,45	0,001	0,08
6	$HSO_4^-$	0,0163	1,56	0,040	3,87
7	$Cl^-$	6,891	244,91	4,640	164,54
8	Сумма ионов		394,57		284,92

Из чего следует, что высокоминерализованный раствор ППД, по классификации подземных минеральных вод по уровню минерализации Сулина, относится к минерализованным водам хлоркальциевого типа, тогда как пластовая вода Иреляхского ГНМ, по той же классификации относится к минерализованным водам хлорнатриевого типа (рис. 16).

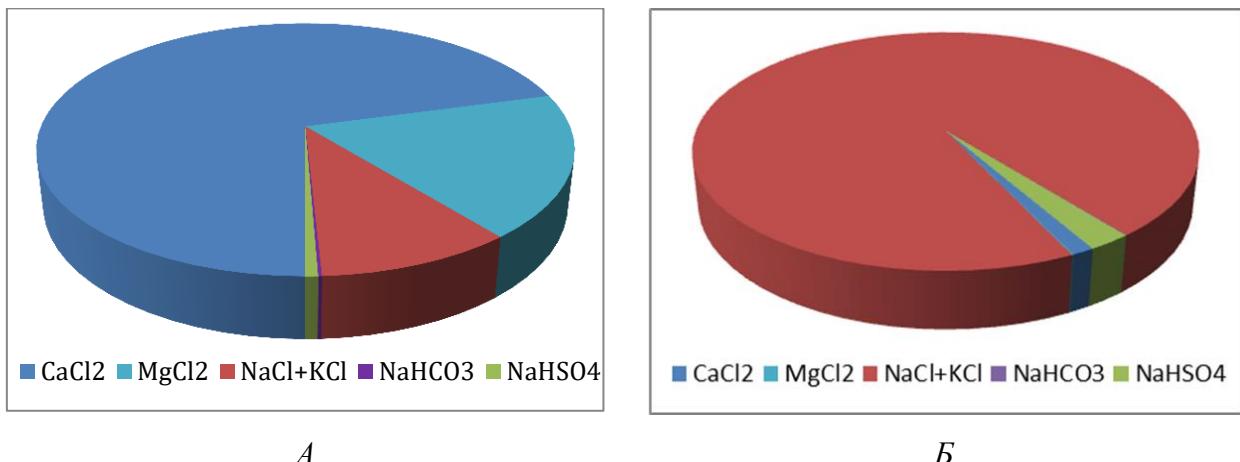


Рисунок 16 – Распределение солевого состава в пластовой воде Иреляхского ГНМ (А) и высокоминерализованном растворе ППД (Б)

Далее, для изучения факторов, влияющих на осадкообразование в смеси высокоминерализованного раствора с пластовой водой, а именно солевого эффекта и возможности протекания конкурирующих реакций при их смешении в различных соотношениях, был определен индивидуальный минеральный состав полученных смесей. На основании определенного минерального состава этих смесей была определена

возможность выпадения в осадок соли сульфата кальция в условиях низкой пластовой температуры (рис. 17).

На рисунке 17 представлена зависимость произведения растворимости сульфата кальция, рассчитанная на основе индивидуального минерального состава смесей высокоминерализованного раствора ППД, с пластовой водой от соотношения смешиваемых компонентов. Видно, что при смешении рассматриваемых растворов при температуре 10°C происходит процесс осадкообразования сульфата кальция в диапазоне соотношений компонентов смеси от 2/8 до 7/3, так как в этом диапазоне значения рассчитанного предела растворимости рассматриваемой соли выше табличного значения и находятся в зоне кристаллизации сульфата кальция.

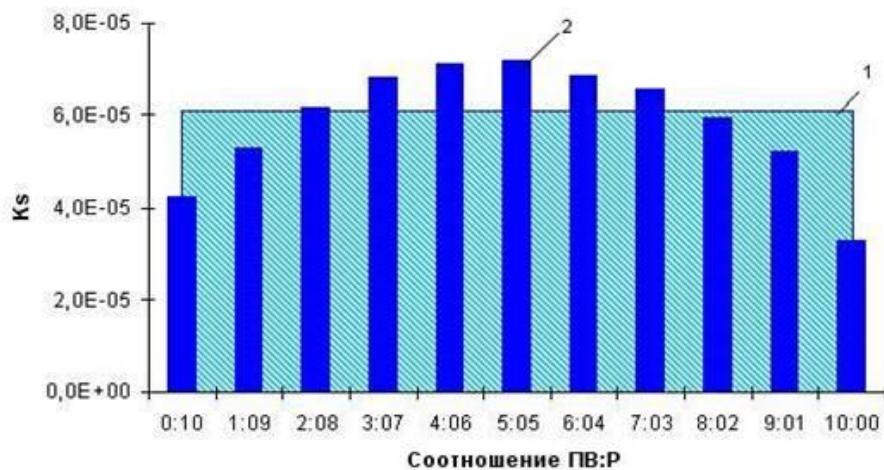


Рисунок 17 – Зависимость произведения растворимости сульфата кальция от соотношения пластовой воды Иреляхского ГНМ к рассолу ППД при 10°C: 1- табличное значение; 2- рассчитанное значение

Также установлено, что выпадение осадков других малорастворимых соединений (гидроксиды кальция и магния) при смешении пластовой воды и высокоминерализованного раствора ППД в подобных температурных условиях, происходит не будет.

Смешение высококонцентрированных растворов хлорида натрия при низких температурах может привести к кристаллизации растворенной соли, если ее концентрация достигнет предела растворимости. Выпадение соли хлорида натрия в поровом пространстве вмещающих нефть пород, называется галитизацией промыслового коллектора, которая приводит к существенному снижению его ФЕС. На основании определенных концентраций хлорида натрия в полученных смесях пластовой воды и высокоминерализованного раствора ППД, были рассчитаны предельные растворимости

хлорида натрия для рассматриваемых смесей. Установлено, что при их смешении в различных соотношениях концентрация хлорида натрия в полученных смесях не превышает предельную концентрацию (растворимость) этой соли в воде, т.е. при смешении пластовой воды с минерализованным раствором в свободном объеме при низкой температуре пласта, кристаллизация соли происходит не будет, так как концентрация хлорида натрия в этих смесях много ниже его предела растворимости при 10°C (рис. 18).



Рисунок 18 – Зависимость растворимости хлорида натрия в воде (10°C), рассчитанная для концентраций соли, полученных при смешении высокоминерализованного раствора ППД с пластовой водой в разных соотношениях

Таким образом, показано, что при смешении высокоминерализованного раствора ППД с пластовой водой Иреляхского ГНМ в температурных условиях пласта, будет происходить выпадение твердого осадка в виде сульфата кальция, что, возможно, будет снижать фильтрационные характеристики породы – коллектора.

С целью определения влияния высокоминерализованного раствора ППД на проницаемость нефтеносного пласта Иреляхского ГНМ был проведен эксперимент по определению проницаемости при фильтрации высокоминерализованного раствора через образцы пористой среды, насыщенные пластовой водой. Для этого, образцы пористой среды, изготовленные из керна, отобранного из интервала глубин, относящихся к улаханскому и ботуобинскому продуктивным горизонтам Иреляхского ГНМ, насыщались пластовой водой. Затем излишки пластовой воды удалялись из образцов методом центрифugирования до постоянного веса, после чего, остаточная водонасыщенность образцов пластовой водой составляла не более 7%. Через подготовленные таким образом образцы производилась фильтрация высокоминерализованного раствора ППД, в процессе которой производились замеры расхода фильтрата и перепада давления для определения

текущей проницаемости. Также, в процессе эксперимента производился отбор проб фильтрата для дальнейшего определения их качественного и количественного химического анализа.

На рисунке 19 представлена зависимость проницаемости образцов породы коллектора улаханского и ботубинского продуктивных горизонтов Иреляхского ГНМ от количества, прошедшего через них высокоминерализованного раствора ППД. Установлено, что по мере фильтрации с увеличением объёма, проходящего через образцы флюида, происходит линейное снижение проницаемости образцов как улаханского, так и ботубинского горизонтов.

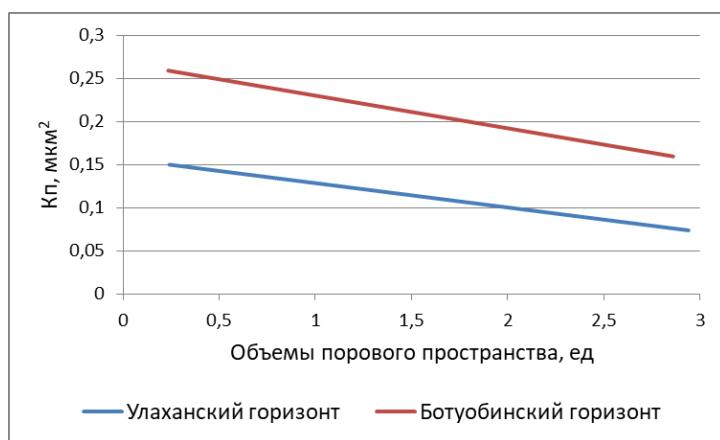


Рисунок 19 – Зависимость коэффициента проницаемости от объёма флюида, прокаченного через образцы ботубинского и улаханского продуктивных горизонтов

Так, при прокачке высокоминерализованного раствора ППД через образцы в количестве, соответствующем более чем 2,5 объемам порового пространства, коэффициент проницаемости кернов ботубинского горизонта уменьшается на 67%, а кернов улаханского горизонта - на 60%.

Химический анализ, отобранных в ходе эксперимента проб фильтрата, показал, что содержание солей в фильтрате отличается от их содержания в исходном высокоминерализованном растворе. Установлено, что в процессе фильтрации через образцы улаханского и ботубинского продуктивных горизонтов, концентрация ионов кальция и сульфат ионов в пробах фильтрата уменьшается в среднем на 30 и 11%, соответственно (рис. 20).

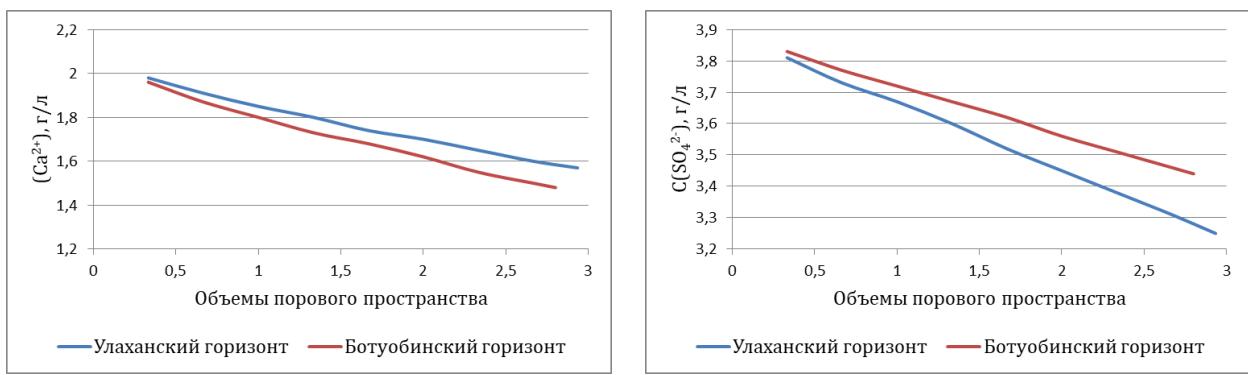


Рисунок 20 – Зависимость концентраций ионов  $\text{Ca}^{2+}$  (А) и ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  (В) от объема флюида, прокаченного через образец ботуобинского и улаханского продуктивных горизонтов

Таким образом, показано, что применяемый высокоминерализованный раствор для закачки в пласт с целью поддержания пластового давления на Иреляхском ГНМ не совместим с пластовой водой этого месторождения, так как при их смешении в свободном объеме в диапазоне соотношений от 2/8 до 7/3 происходит кристаллизация соли сульфата кальция. Также подтверждено, что соль сульфата кальция выпадает в поровом пространстве породы коллектора, снижая тем самым проницаемость образцов коллектора ботуобинского и улаханского продуктивных горизонтов на 67 и 60%, соответственно. В связи с чем, для повышения эффективности заводнения и исключения ухудшения коллекторских свойств вмещающих пород необходимы исследования по поиску новых методов и агентов ППД.

### 3.2. Исследование совместимости растворов полимеров с пластовыми флюидами

Исходя из схем разработки месторождений юго-западной Якутии, предусматривающих наличие систем поддержания пластового давления с самых ранних стадий разработки месторождений, вследствие низких пластовых давлений и отсутствия гидростатического подпора залежей пластовыми водами, наиболее подходящими методом увеличения нефтеотдачи (МУН) является закачка в пласт полимерных загущающих реагентов.

Применение водных растворов полимеров является одним из наиболее положительно зарекомендовавших себя способов повышения КИН нефтяных месторождений. Десятки успешных проектов и миллионы тонн дополнительной добычи нефти, говорят об эффективности и надежности данного метода. Залогом успеха данного метода является способность водных растворов полимеров, даже при низкой его концентрации, значительно снижать соотношение вязкостей нефти и воды, за счет

изменения реологических свойств водных растворов и тем самым увеличивать эффективность извлечения нефти и объем вмещающих пород, вовлеченных в этот процесс.

Обычно для закачки в пласт с целью увеличения КИН применяются водные растворы полимеров с концентрациями от 0,4 до 10 г/л. Наиболее изученными и распространенными загущающими реагентами в России являются композиции на основе поликариламида (ПАА), натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (На-КМЦ) и полиэтиленгликоля (ПЭГ). Однако загущающая способность данных полимеров отличается друг от друга, поэтому в данном исследовании были использованы растворы полимеров с концентрациями, при которых применение этих растворов наиболее эффективно. Так, для растворов ПАА концентрации полимера составляли - 0,5, 1 и 2 г/л, для растворов На-КМЦ - 3, 5 и 7 г/л и для растворов ПЭГ - 20, 30 и 50 г/л.

Для определения эффективности рассматриваемых растворов полимеров, были проведены комплексные исследования реологических и нефте вытесняющих свойств этих растворов в имитированных условиях месторождений юго-западной Якутии, а именно в условиях низких пластовых температур и высокой минерализации пластовых вод.

Для исследования растворы полимеров приготавлялись путем смешения определенной навески полимера с дистиллированной водой при постоянном перемешивании магнитной мешалкой до полного набухания и растворения полимерных частиц. Исследование динамической вязкости и плотности, полученных таким способом растворов полимеров, проводили при температурах раствора 10 и 20°C.

Установлено, что плотность всех исследуемых растворов практически не изменяется как с изменением концентрации, так и с изменением температуры. Результаты расчёта соотношения вязкости нефти к вязкости рассматриваемых растворов полимеров при температурах возможной эксплуатации показали (табл. 6), что можно выделить наиболее перспективные по этому показателю композиции, обладающие значениями рассматриваемого параметра в пределах от 3 до 5,5 единиц. Например, раствор ПАА с концентрацией 1 г/л, растворы На-КМЦ всех концентраций и растворы ПЭГ с концентрациями 20 и 30 г/л.

Таблица 6 – Физико-химические свойства растворов полимеров

	ВМР	ПАА			На-КМЦ			ПЭГ		
Концентрация раствора, г/л	284,9	0,5	1,0	2,0	3,0	5,0	7,0	20,0	30,0	50,0
Плотность при 10°C, г/см <sup>3</sup>	1,195	0,996	0,998	1,006	0,997	0,994	0,996	0,995	0,998	1,006
Плотность при 20°C, г/см <sup>3</sup>	1,195	0,997	1,004	1,008	0,998	1,006	1,010	0,997	1,002	1,006
Динамическая вязкость при 10°C, мПа*с	1,71	1,60	2,62	24,06	1,67	1,94	2,22	1,52	2,12	2,69
Динамическая вязкость при 10°C, мПа*с	1,66	1,51	1,91	19,43	1,30	1,39	1,67	1,22	1,58	2,01
Соотношение вязкости нефти и раствора полимера при 10°C, ед.	5,21	5,56	3,42	0,37	5,33	4,59	4,01	5,86	4,20	3,31

Одним из свойств растворов полимеров, применяющихся в МУН для интенсификации вытеснения нефти, ограничивающих их применение, является химическая деструкция, которая негативно сказывается на вязкостных свойствах полимерных растворов, а также может служить причиной выпадения загущающих реагентов в осадок. Для выявления подобного негативного проявления было проведено исследование совместимости рассматриваемых растворов полимеров с пластовой водой Иреляхского ГНМ, а также стабильности вязкостных свойств их смесей во времени. Для этого были приготовлены смеси растворов полимеров с различным соотношением пластовой воды и растворов полимеров и определены их вязкостные свойства при температурах 10 и 20°C.

Установлено, что растворы на основе На-КМЦ и ПЭГ химически совместимы с высокоминерализованными пластовыми водами хлоркальциевого типа (минерализация 400 г/л), так как при их взаимодействии не отмечалось деградации их вязкостных свойств. Стоит отметить, что в случае смешения растворов На-КМЦ с пластовой водой, происходит увеличение вязкости смеси. При этом с ростом концентрации полимера в растворе, величина изменения вязкости исследуемой смеси увеличивается, а максимум изменения сдвигается в область увеличения концентрации пластовой воды.

Например, для смеси раствора На-КМЦ с концентрацией 3 г/л, максимум вязкости приходится на смесь раствора полимера с пластовой водой в соотношении 2/8, при этом уровень вязкости увеличивался на 0,5 мПа\*с, тогда как для растворов полимера с

концентраций 5 и 7 г/л максимум вязкости приходится на смесь с соотношением компонентов 3/7, а уровень вязкости увеличивался на 0,5 и 0,9 мПа<sup>\*</sup>с, для растворов полимера с концентрациями 5 и 7 г/л, соответственно (рис. 21). Данный эффект можно связать с процессом всаливания Na-КМЦ [199], происходящее при наличии в растворе избытка ионов кальция, что приводит к образованию растворимой в воде кальциевой соли карбоксиметилцеллюлозы, молекулярная масса которой вдвое выше молекулярной массы натриевой соли, что приводит к увеличению загущающей способности образованного полимера.

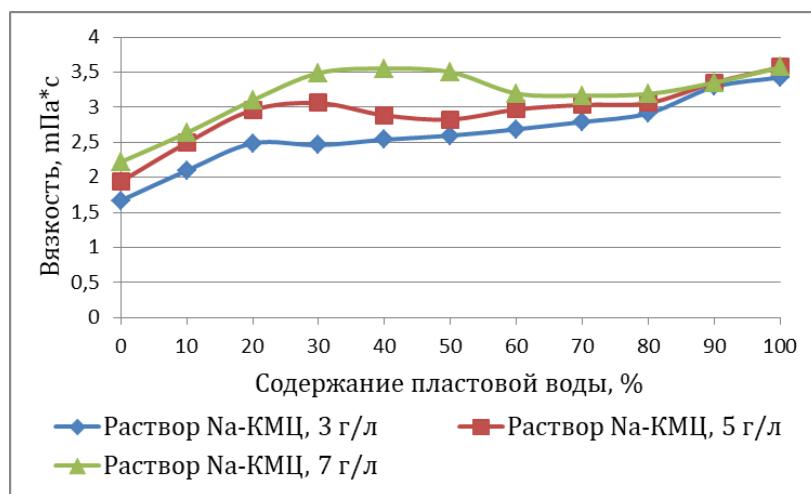
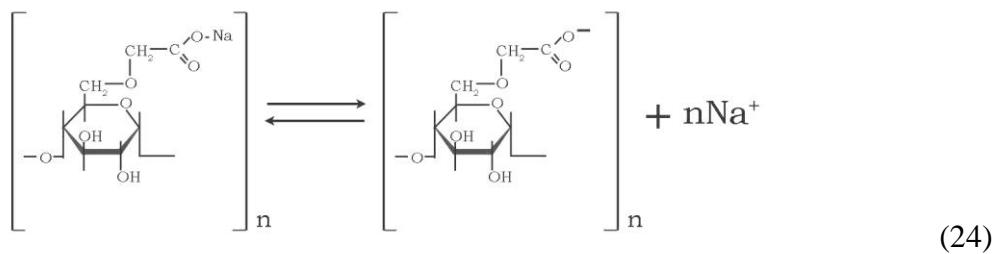


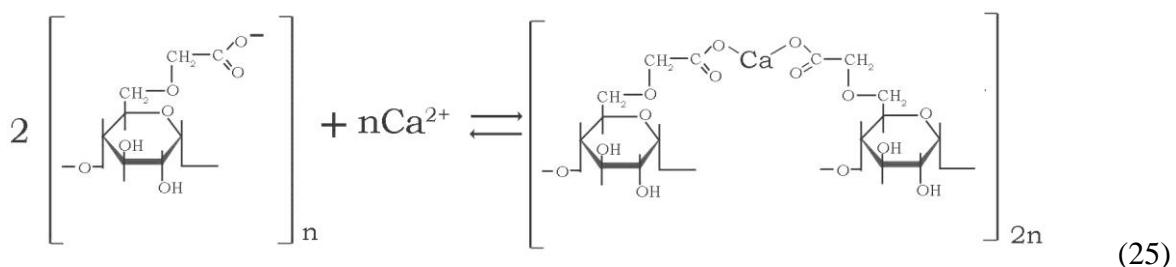
Рисунок 21 – Зависимость вязкости смеси пластовой воды с растворами Na-КМЦ с концентрациями 3, 5 и 7 г/л при температуре 10°C от количества содержания пластовой воды в смеси

Схематично, процесс всаливания Na-КМЦ при взаимодействии водных растворов полимера с пластовой водой можно представить следующей последовательностью уравнений:

- диссоциация Na-КМЦ в водном растворе с образованием карбоксилат-анионов и катионов натрия:



- взаимодействие карбоксилат-анионов с катионами кальция, находящимися в избытке в смеси растворов Na-KМЦ с пластовой водой Иреляхского ГНМ, относящейся к хлоркальциевому типу минеральных растворов:



При этом процесс всаливания Na-КМЦ инициируется при добавлении в систему минимально рассмотренного количества пластовой воды, а увеличение концентрации полимера в системе приводит к увеличению количества, подвергшегося всаливанию полимера, что влияет на уровень вязкости растворов в сторону его роста.

При смешении растворов ПАА с пластовой водой в свободном объеме, происходит значительное и необратимое снижение вязкости смеси, даже в соотношении смешиваемых компонентов равному 9 к 1 (рис. 22).

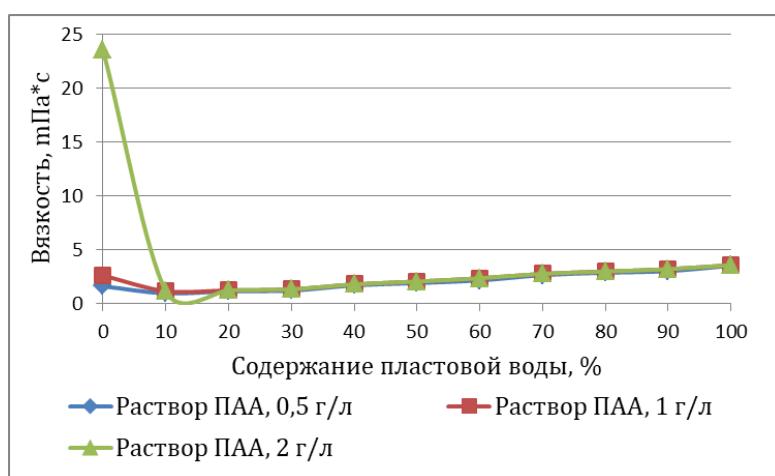
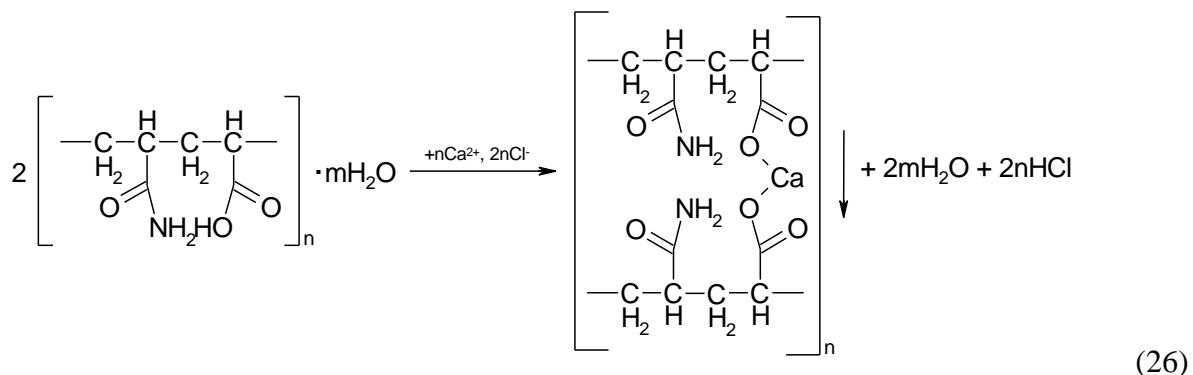


Рисунок 22 – Зависимость вязкости смеси пластовой воды с растворами ПАА с концентрациями 0,5, 1 и 2 г/л при температуре 10°C от количества содержания пластовой воды в смеси

Снижение вязкости объясняется процессом вытеснения ПАА [199, 200], или выпадения в осадок нерастворимой кальциевой соли акриламида, образующейся в присутствии ионов кальция

Так, при взаимодействии растворов ПАА с высокоминерализованной пластовой водой происходит взаимодействие катионов кальция с карбоксильными группами полимера согласно следующей реакции:



Процесс высаливания ПАА происходит вследствие снижения гидратации молекул полимера, обеспечивающей его растворимость в воде, из-за встраивания ионов кальция в гидроксильную группу молекул полимера, отвечающую за их гидратацию. Дегидратация полимера, сопровождающаяся увеличением его макромолекул, способствует осаждению полимера с последующей его коагуляцией в макроскопический осадок.

С целью исследования влияния процессов всаливания и высаливания растворов полимеров на проницаемость образцов породы коллектора ботубинского продуктивного горизонта Иреляхского ГНМ было проведено определение проницаемости образов породы, насыщенных пластовой водой с коэффициентом водонасыщенности равным 7%, при осуществлении фильтрации через них рассматриваемых растворов полимеров. Для проведения исследования были подобраны образцы породы коллектора с близкими значениями проницаемости и пористости.

Исследованием установлено, что при фильтрации через образцы раствора ПАА происходило снижение проницаемости образцов, при этом с возрастанием концентрации полимера в растворе, снижение проницаемости увеличивалось (рис. 23).

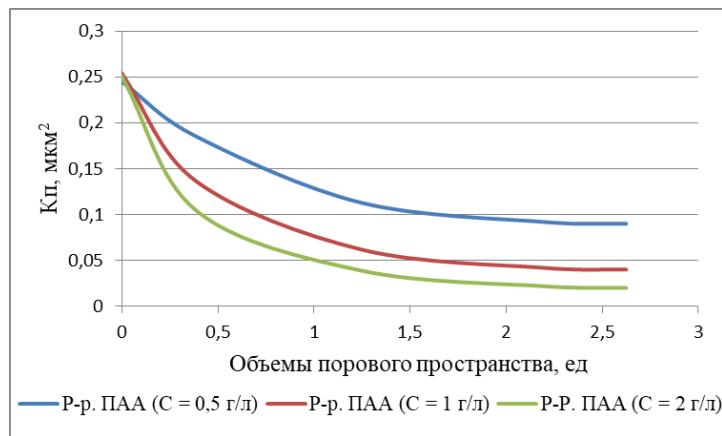
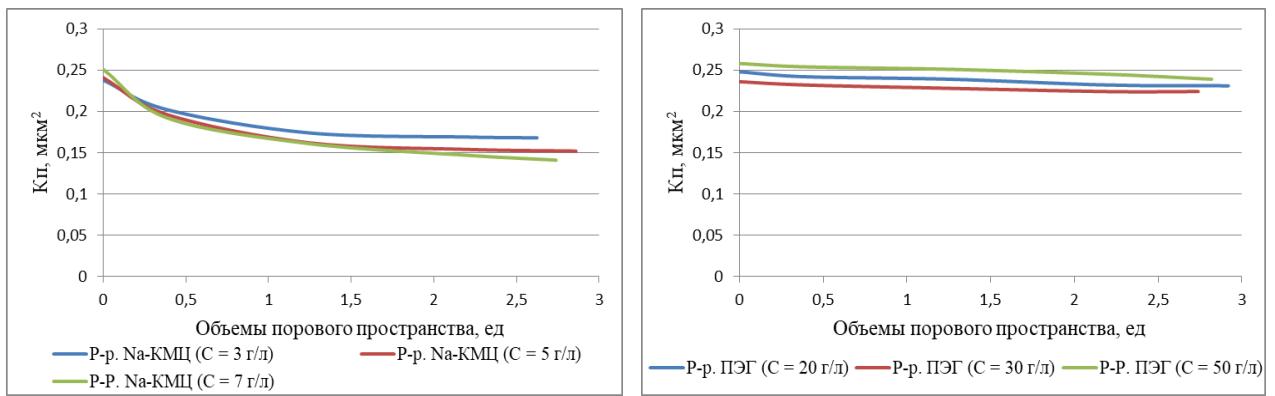


Рисунок 23 – Зависимость коэффициента проницаемости образца породы коллектора ботубинского горизонта Иреляхского ГНМ от объема, прокаченного через образец раствора ПАА с концентрациями 0,5, 1 и 2 г/л

Так, при фильтрации через образцы растворов ПАА в количестве 2,5 объемов порового пространства, снижение проницаемости составило 63,26, 84,25 и 92,03 % для растворов с концентрациями полимера равными 0,5, 1 и 2 г/л, соответственно.

Изменение коэффициента проницаемости образцов, по всей видимости, связано с высаливанием полимера в поровом пространстве образца, где нерастворимые в воде частицы полимера закупоривают наиболее проницаемые каналы для фильтрации раствора, что приводит к существенному снижению коэффициента проницаемости.

Снижение коэффициента проницаемости образцов при фильтрации растворов НА-КМЦ и ПЭГ было менее существенным и составило 43,82-29,41 % и 7,36-6,85 %, соответственно (Рис. 24). При этом наблюдалась, как и в случае с растворами ПАА четкая концентрационная зависимость, где с увеличением концентрации полимера в растворе уровень снижения коэффициента проницаемости образца увеличивался. Более весомое снижение коэффициента проницаемости образцов при фильтрации через них растворов НА-КМЦ можно объяснить всаливанием полимера в растворе, приводящее к увеличению его вязкости, что снижает расход фильтрата при определении проницаемости образца и соответственно влияет на ее величину. Снижение проницаемости образцов через которые осуществлялась фильтрация растворов ПЭГ, можно объяснить адсорбцией полимера на поверхности порового пространства.



А

Б

Рисунок 24 – Зависимость коэффициента проницаемости образцов коллектора ботуобинского горизонта Иреляхского ГНМ насыщенных пластовой водой этого месторождения, от количества, прошедших через них растворов Na-KMЦ с концентрациями 3, 5 и 7 г/л (А), а также растворов ПЭГ с концентрациями 20, 30 и 50 г/л (Б)

Проведенное изучение поверхности сколов порового пространства образцов после фильтрации через них растворов полимеров с помощью оптического микроскопа, показало, что в поровом пространстве образцов, через которые фильтровали растворы ПАА, наблюдалась закупорка пор частицами полимера (рис. 25 А).

При этом в образцах, через которые фильтровали растворы НА-КМЦ и ПЭГ, видимого изменения поверхности порового пространства и очагов закупорки пор не наблюдалось (рис. 25 Б и В).

Одним из важных критериев предъявляемых полимерным растворам, применяемым в качестве агентов вытеснения нефти, является стабильность их вязкостных свойств при долгосрочном контакте с пластовыми флюидами. Для изучения данного параметра были выбраны растворы НА-КМЦ с концентрациями 5 и 7 г/л, а также растворы ПЭГ с концентрациями 30 и 50 г/л. Растворы ПАА в данном исследовании не участвовали, так как при смешении с пластовой водой полимер подвергался высыпанию, которое сопровождалось резким и необратимым снижением вязкостных свойств растворов этого полимера.

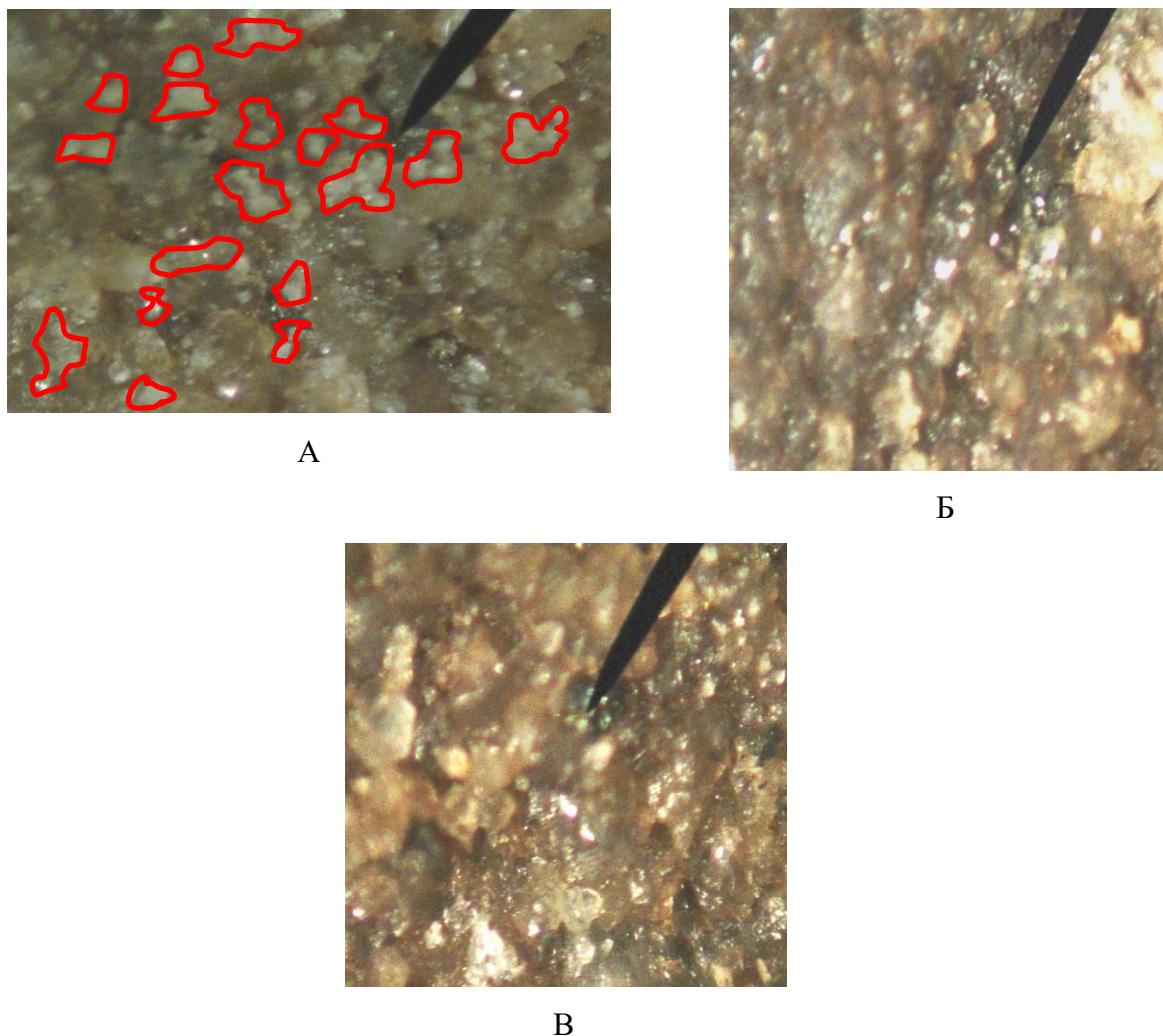
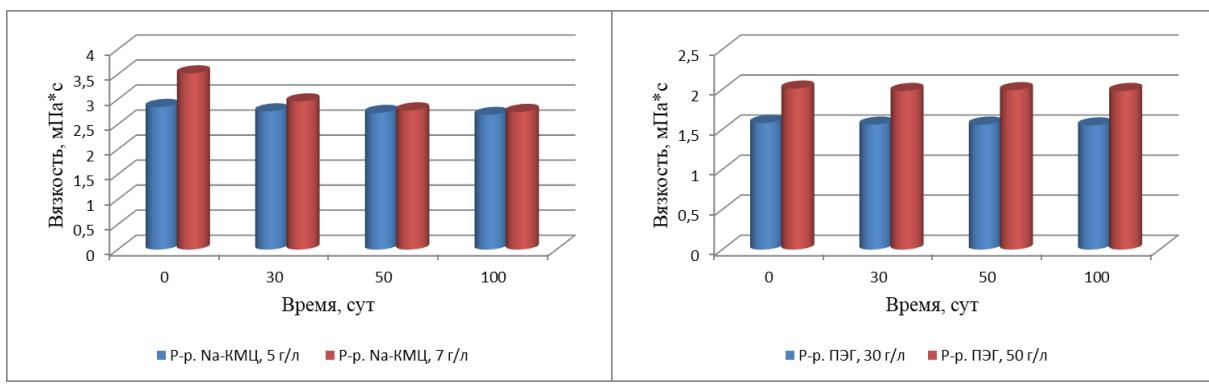


Рисунок 25 – Микрофотографии поверхностей сколов образцов кернового материала, проведенные после фильтрации через них растворов ПАА с концентрацией 1 г/л (А), Na-KMЦ с концентрацией 5 г/л (Б) и ПЭГ с концентрацией 30 г/л (В)

Исследования проводились следующим способом: растворы полимеров смешивались с пластовой водой в соотношении 1 к 1 и выдерживались в течение 100 дней, в течение которых с определенным интервалом проводилось определение вязкости экспонирующихся смесей. Проведенными исследованиями установлено, что значения вязкости смеси растворов ПЭГ с пластовой водой в течении 100 суток не претерпели значительных изменений, тогда как значения вязкости смеси растворов Na-KMЦ с пластовой водой снизились на 5,6 и 21,8 % для растворов с концентрациями 5 и 7 г/л, соответственно (рис. 26). Снижение вязкости смеси раствора Na-KMЦ с пластовой водой можно объяснить неустойчивостью кальциевой соли полимера, образующейся при всаливании полимера под воздействием ионов кальция.



А

Б

Рисунок 26 – Зависимость изменения вязкости от времени экспозиции смеси растворов Na-KMЦ с концентрациями 5 и 7 г/л (А) и растворов ПЭГ с концентрациями 30 и 50 г/л (Б) с пластовой водой Иреляхского ГНМ в соотношении 1 к 1 от времени экспозиции

Исходя из этого можно утверждать, что для месторождений характеризующимся высоким содержанием катионов двухвалентных металлов в пластовой воде, применение растворов ПАА не рекомендуется, тогда как растворы Na-KMЦ и ПЭГ при смешении с пластовой водой Иреляхского ГНМ проявили стабильность вязкостных свойств, и по этому критерию подходят для применения в качестве агента вытеснения нефти на месторождениях юго-западной Якутии.

Таким образом, экспериментальными исследованиями показано, что вытесняющие растворы на основе Na-KMЦ, по сравнению с растворами на основе ПАА, имеют большую стабильность свойств при нефтевытеснении.

### 3.3. Исследование нефтевытесняющих свойств растворов полимеров и высокоминерализованного раствора поддержания пластового давления

Эффективность того или иного агента вытеснения нефти характеризуется относительной вытесняющей нефть способностью, которая выражается количеством извлеченной нефти при фильтрации агента вытеснения через насыщенные одинаковым объемом пластовой воды и нефти образцы пористой среды со схожими фильтрационно-емкостными свойствами. Для этих целей применялись специально изготовленные искусственные образцы пористой среды, обладающие большой сходимостью ФЕС. По результатам проведенных исследований нефтевытесняющих свойств растворов полимеров в имитированных условиях низких пластовых температур установлено, что максимальной вытесняющей способностью обладают растворы Na-KMЦ 5 г/л и ПЭГ 30 г/л, равной 67 и 65% соответственно (рис. 27), что на 21-28% выше вытесняющей способности используемого в этих целях на Иреляхском ГНМ высокоминерализованного раствора.

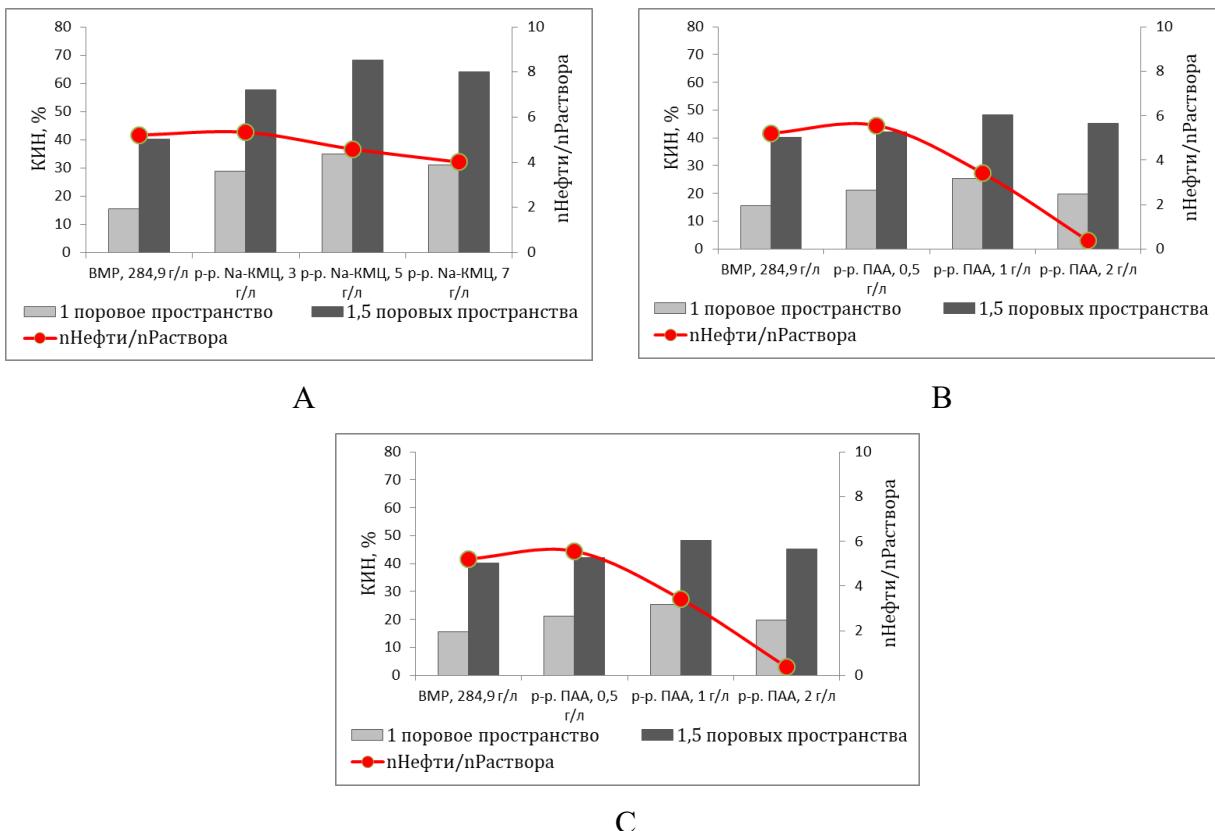


Рисунок 27 – Зависимость коэффициента вытеснения нефти от природы полимера, его концентрации, суммарного объёма флюида, прокаченного через образец и соотношения вязкости нефти к вязкости раствора полимера

Выявлено, что эффективность агента вытеснения так же определяется реологическими характеристиками растворов. Так, растворам ПЭГ (30 г/л) и НА-КМЦ (7 г/л) соответствуют одинаковые значения как КИН (65%), так и динамической вязкости (2,1 мПа/с). Показано, что по реологическим характеристикам существует оптимум, соответствующий максимальному уровню КИН, наибольший эффект при вытеснении обеспечивается в тех случаях, когда величина соотношения вязкостей нефти и полимерного агента находится в пределах от 4,5 до 5,9.

Таким образом, установлено, что высокоминерализованный раствор, применяемый для закачки в пласт с целью ППД на Иреляхском ГНМ, не совместим с пластовой водой этого месторождения, так как при их смешении в поровом пространстве выпадает в осадок малорастворимое соединение - сульфат кальция, что приводит к ухудшению фильтрационных свойств коллектора на 60-67%.

С точки зрения стабильности реологических свойств, соотношения вязкостей нефти и вытесняющих свойств растворов в условиях низких пластовых температур и высокой минерализации пластовых вод могут использоваться в качестве агентов вытеснения растворы Na-KMC с концентрациями 5,0 и 7,0 г/л и ПЭГ с концентрациями 30,0 и 50,0 г/л.

## ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРАТОВ ПРИРОДНОГО ГАЗА В ПОРИСТОЙ СРЕДЕ С РАСТВОРАМИ ПОЛИМЕРОВ

### 4.1. Изучение образования гидратов природного газа Средневилюйского ГКМ в пористой среде, насыщенной водой и растворами полимеров

Месторождения Юго-западной Якутии характеризуются специфическими термобарическими условиями, а именно, аномально низкими пластовыми температурами и давлениями. Пластовые температуры этих месторождений варьируются в пределах от 8 до 13°C, а пластовые давления от 13 до 15 МПа. Данные термобарические условия предполагают возможность образования и накопления гидратов природного газа в породе коллектора рассматриваемых месторождений, так как находятся в зоне существования гидратов природного газа (рис. 28).

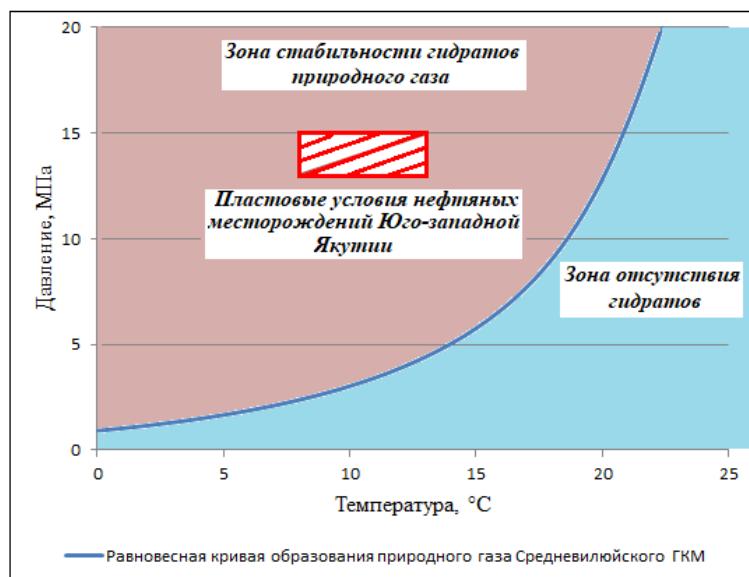


Рисунок 28 – Фазовая диаграмма состояния газовых гидратов природного газа Средневилюйского ГКМ, образуемых из чистой воды, где розовым цветом обозначена зона существования гидратов, а голубым – зона, где существование гидратов невозможно. Красным прямоугольником обозначены предельные значения термобарических условий залегания нефти на месторождениях юго-западной Якутии

На рисунке 28 видно, что термобарические условия залегания нефти на месторождениях юго-западной Якутии лежат в области существования гидратов природного газа, а значит их образование возможно при условии возникновения благоприятной среды гидратообразования. Наличие в этой системе воды только в виде высокоминерализованных пластовых вод препятствует образованию газовых гидратов и переходу газовых залежей в газогидратные. Так, в работе [193] было обосновано, что образование гидратов природного газа из пластовой воды, представляющей собой

высокоминерализованный раствор, при термобарических условиях месторождений нефти юго-западной Якутии, является невозможным (Рис. 29). Однако, при реализации мероприятий по интенсификации добычи нефти на этих месторождениях с применением в качестве агентов вытеснения растворов полимеров, приготовление которых осуществляется из пресных и слабоминерализованных вод [90, 91], может происходить локальное снижение концентрации солей в зоне водогазового контакта, что может спровоцировать образование в породе коллектора гидратов из растворенных в нефти газов.

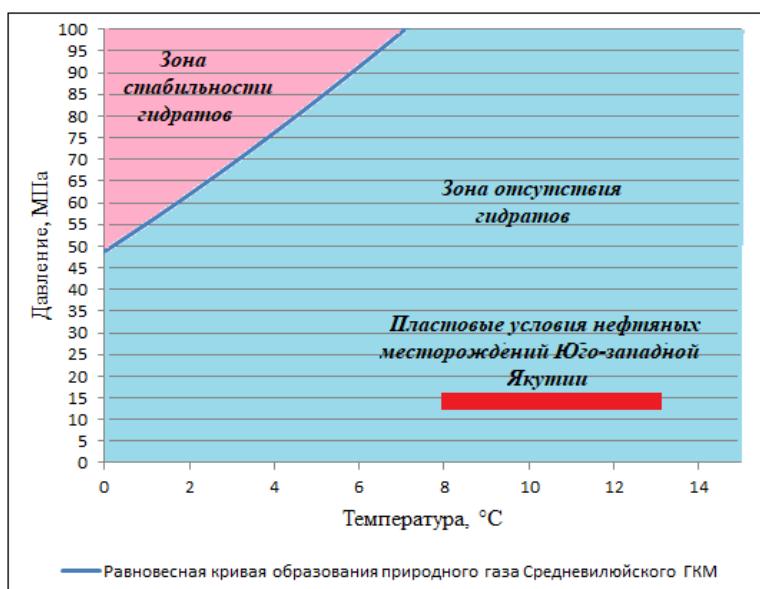


Рисунок 29 – Фазовая диаграмма состояния газовых гидратов природного газа Средневилюйского ГКМ, образуемых из раствора хлорида кальция с концентрацией 400 г/л (28,57 %), где розовым цветом обозначена зона существования гидратов, а голубым – зона, где существование гидратов невозможно. Красным прямоугольником обозначены предельные значения термобарических условий залегания нефти на месторождениях юго-западной Якутии

Также образование гидратов в породе коллектора может вызвать применение водогазового воздействия на пласт, особенно широко применяемое на месторождениях с отсутствием газотранспортной инфраструктуры, соединяющей месторождение с газопроводной сетью, транспортирующей добываемый газ до крупных потребителей. На таких месторождениях добываемые попутные нефтяные газы (ПНГ) нагнетаются в пласт отдельно или совместно с растворами вытеснения нефти, где при растворении углеводородных газов в нефти, снижается плотность и вязкость последней, а ее подвижность увеличивается, что стимулирует интенсификацию добычи нефти. Особенно обширную практику применения метода закачки ПНГ в пласт получили после

постановления Правительства России, вводящего лимиты на сжигание ПНГ на уровне 5% от его добычи.

Поэтому, при планировании применения МУН на основе растворов полимеров на месторождениях с аномально низкими пластовыми температурами необходимо проводить исследования процессов образования гидратов природного газа в пористых средах, насыщенных чистой водой, растворами полимеров и их смесями с пластовыми флюидами.

Исследования образования гидратов проводили в статических, изохорических условиях термическим методом на специально собранной установке, основным элементом которой является автоклав высокого давления. Автоклав снабжен датчиком температуры, погруженным в среду гидратообразования и датчиком давления, измеряющим давление свободного газа над гидратом. Полученные с этих датчиков экспериментальные данные регистрировались электронно-вычислительной машиной.

Гидраты получали при охлаждении автоклава от 20 до -5°C, со скоростью 3 °/ч, по достижении заданной температуры систему терmostатировали в течении 8 ч и далее нагревали с целью диссоциации полученных гидратов до 30°C со скоростью нагрева от 0,3 до 3°/ч. Охлаждение и нагрев автоклава по заданной программе проводили в суховоздушном термостате Sanyo (Япония). По полученным данным значений температуры и давления строили термобарический профиль, представляющий собой зависимость полученных экспериментальных данных температуры от давления (рис. 30).

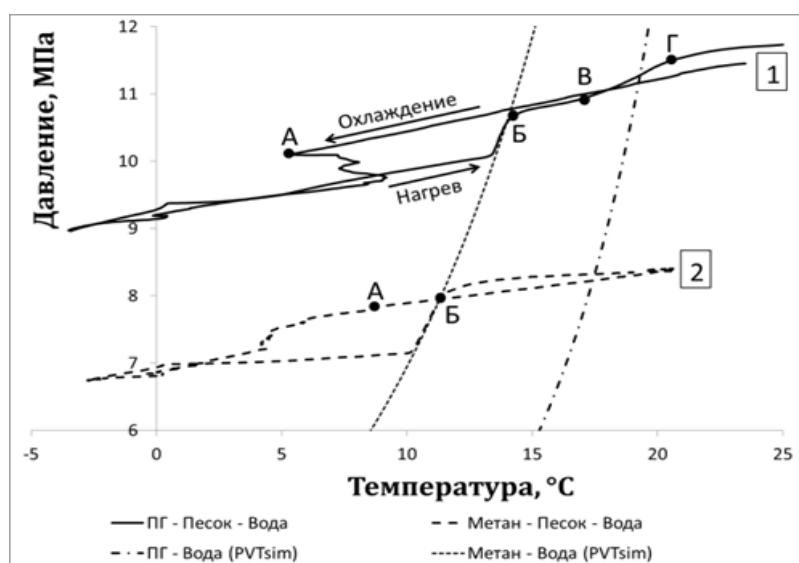


Рисунок 30 – Термобарический профиль образования и разложения гидратов природного газа в пористой среде, насыщенной водой и расчетные равновесные кривые гидратообразования метана и природного газа в объеме воды (PVTSim)

На рисунке 30 представлен типичный термобарический профиль образования и разложения гидратов природного газа (1) и метана (2) в пористой среде, насыщенной водой. Видно, что в процессе охлаждения реакционной системы при достижении в ней температуры равной 5°C (Точка А), происходит образование гидратов, сопровождающееся увеличением температуры и снижением давления. Повышение температуры системы происходит вследствие протекания экзотермического процесса образования гидратов, а к снижению давления приводит вовлечение свободного газа в кристаллическую структуру гидрата.

При дальнейшем охлаждении системы, в области пересечения температурой нулевой отметки виден небольшой экзотермический пик образования льда (рис. 30). Также видно, что в процессе терmostатирования, которому соответствует крайняя точка этапа охлаждения системы, образования гидратов не происходит.

По завершении этапа терmostатирования идет этап нагрева системы, где при температуре чуть выше нуля происходит таяние льда. Затем при температуре равной 13,1 и 10,5°C для профилей 1 и 2, соответственно, начинается диссоциация гидрата, в процессе которой его кристаллическая структура разрушается с высвобождением содержащегося в ней газа, что влечет за собой повышение давления. Обычно, этот отрезок совпадает с равновесной кривой образования гидратов, так как диссоциация гидратов сопровождается поглощением тепла и увеличением давления, что на начальном этапе диссоциации гидратов в изохорических условиях приводит систему обратно в равновесие до тех пор, пока система не получит новую порцию энергии в виде тепла. Следующая порция энергии, снова выводит систему из равновесия, что влечет диссоциацию следующей порции гидрата, при протекании которой также поглощается тепло и увеличивается давление, которые восстанавливают равновесие в системе. Таким образом, при диссоциации гидратов в результате медленного нагрева протекает саморегулируемая реакция, а уровень давления и температуры в этот период соответствует равновесным условиям образования гидратов. Такой механизм справедлив для диссоциации гидратов индивидуальных газов, так как состав газа в гидратах, а, следовательно, и его равновесные условия образования постоянны. Так, например, на рисунке 27, кривая увеличения давления на термобарических профилях 1 и 2 предшествующая точке Б, соответствует равновесной кривой образования гидрата метана.

При дальнейшем нагреве на термобарическом профиле 2 кривая нагрева совмещается с кривой охлаждения, тогда как на профиле 1, образуется пик, соответствующий диссоциации еще одного гидрата, начало которого находится в точке В, а конец – в точке Г. Как видно точки В и Г не соответствуют проходящей между ними

равновесной кривой образования гидратов исходного природного газа.

Возможно, это объясняется тем, что природный газ представляет собой смесь углеводородов (метана, этана, пропана, изо-бутана и нормального бутана), а также неорганических (углекислого газа и азота) газов, обладающих различной способностью к образованию гидратов, а значит и газ, входящий в гидрат, может быть отличного от исходного природного газа состава. В работе [202] утверждается, что из смеси газов, в гидрат в первую очередь переходят газы с максимальной равновесной температурой при заданном давлении. Так, Ю.Ф. Макогон в своей работе «Гидраты природных газов» исследовал образование гидратов природного газа Средневилюйского ГКМ [163]. В этой работе он показал, что в первую очередь в гидрат входит смесь углеводородных газов с повышенным содержанием гомологов метанового ряда: этана, пропана, изо-бутана и нормального бутана (гомологов метана C2-C4), с образованием гидратов с кристаллической структурой КС-II, и далее, по мере снижения их концентрации в газе-гидратообразователе, степень вовлечения этих компонентов в гидрат снижается вплоть до полного их израсходования. И после того как в газовой фазе остается лишь только метан, будет образовываться гидрат метана с кристаллической структурой КС-I.

Несоответствие точек В и Г на полученном термобарическом профиле диссоциации гидратов природного газа Средневилюйского ГНМ с равновесной кривой исходного природного газа вероятно связано с тем, что гидраты природного газа, полученные в изохорических условиях, представляют собой смесь гидратов переменного состава, равновесная температура образования которых изменяется в большом диапазоне. Так как сначала в гидрат входит смесь газов с максимальным содержанием гомологов метана C2-C4, обладающих высокой равновесной температурой, то и образуемый этой смесью гидрат также обладает максимальной равновесной температурой. Далее по мере расходования гомологов метана C2-C4 в газе-гидратообразователе, равновесная температура получаемых гидратов снижается вплоть до равновесной температуры образования гидратов метана. Поэтому, в поставленном эксперименте начало диссоциации гидратов природного газа смещено в область низких температур, так как в этот момент диссоциируют гидраты, образованные из газовой смеси с низким содержанием гомологов метана C2-C4. Смещение же условий образования гидратов природного газа в область высоких температур не могло быть вызвано образованием гидратов с высоким содержанием гомологов метана C2-C4 из исходного природного газа, так как равновесная кривая образования гидратов природного газа рассчитывается с учетом преимущественного вхождения в них гомологов метана C2-C4. Вероятно, это связано с образованием в пористой среде первых частиц гидрата из исходного природного

газа, обладающих более высоким содержанием компонентов С2-С4, чем в равновесном составе. Поэтому изучение состава газа, вошедшего в гидрат природного газа, образованного в пористой среде, является актуальной и интересной задачей.

Таким образом, изучение равновесных условий образования гидратов природного газа Средневилюйского ГКМ в пористой среде, насыщенной водой, при различном начальном давлении газа-гидратообразователя показало, что в исследуемой системе образуется смесь гидратов, состоящая из гидратов метана предположительно с кристаллической структурой КС-І, экспериментальные точки равновесных условий образования которого лежат на равновесной кривой образования гидратов метана и смесь гидратов переменного состава с кристаллической структурой КС-ІІ, условия диссоциации последней порции гидратов смешены в область высоких температур на 0,5-1°C, относительно равновесной кривой образования гидратов исходного природного газа. В работе данные гидраты будем называть гидратами первой и второй ступеней, в соответствии с очередностью их диссоциации (рис. 31).

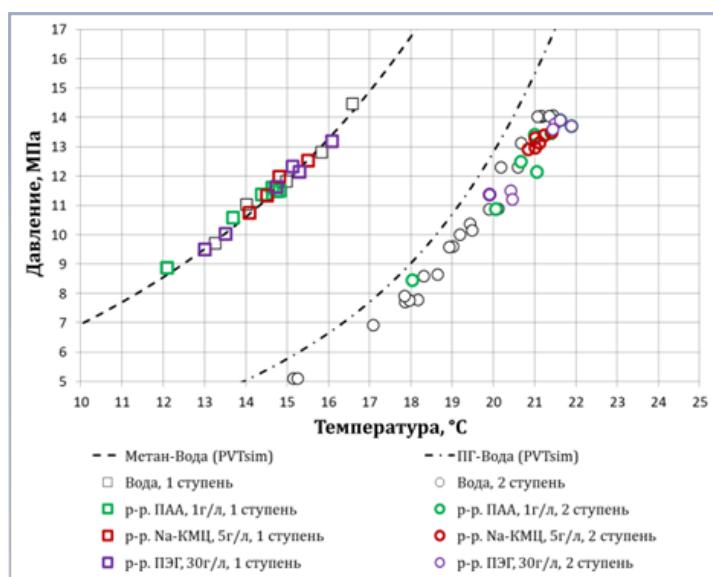


Рисунок 31 – Экспериментальные точки равновесных условий образования гидратов в системе природный газ – песок – вода/растворы полимеров, а также расчетные кривые ГО метана и природного газа в объеме воды (PVTsim)

Изучение кинетических параметров образования гидратов природного газа в пористой среде показало, что по сравнению с образованием гидратов в свободном объеме воды, образование гидратов в пористой среде занимает меньшее время. Уменьшение времени гидратообразования в пористой среде видимо происходит из-за большого количества центров кристаллизации на границе раздела фаз, что способствует снижению прилагаемой движущей силы гидратообразования, необходимой для начала нуклеации

частиц гидрата. Так, при образовании гидратов природного газа Средневилюйского ГКМ в свободном объеме воды в статических, изохорических условиях, время, затраченное на процесс гидратообразования, составляло более 3 суток, включая время на охлаждение системы от 20 до 5°C. Возможно, такой большой временной период, необходимый для образования гидратов в этой системе, связан с недостаточной движущей силой гидратообразования в виде переохлаждения системы, которая составляла 16,3°C. При этом, переохлаждение системы необходимое для начала нуклеации гидратов в пористой среде составляло 9,6°C (табл. 7). Таким образом, показано, что в пористой среде для начала процесса гидратообразования необходимо приложить меньше движущей силы гидратообразования, что вероятно связано с большим количеством центров кристаллизации в этой системе.

Таблица 7 – Кинетические параметры образования гидратов природного газа в пористой среде, насыщенной чистой водой и в свободном объеме воды

Полимер	Степень переохлаждения ( $\Delta T$ ), °C (+/- 0,9)	Скорость ГО нормированная по воде, $\times 10^{-4}$ моль газа/моль воды*с (+/- 0,031)	Степень превращения воды в гидрат ( $W_h$ ), % (+/- 1,31)
Дистиллированная вода [194]	>16,3	0,213	24,58
Дистиллированная вода + пористая среда	9,6	0,365	31,44

Другим аспектом влияния пористой среды на образование гидратов является ее свойство снижать равновесную температуру гидратообразования, однако такой эффект наблюдается при образовании гидратов в пористых средах с размером пор менее 30 нм [203, 204, 205, 206, 207, 208]. В случае применения в качестве пористой среды промытого монодисперсного песка с размером зерен 0,4-0,3 мм, такого эффекта не обнаружено, так как полученные экспериментальные точки равновесных условий образования гидратов метана при образовании гидратов природного газа Средневилюйского ГКМ совпадают с равновесной кривой образования гидратов метана в свободном объеме воды.

Далее были определены равновесные условия и кинетические параметры образования гидратов природного газа Средневилюйского ГКМ в поровом пространстве, насыщенном растворами полимеров, обладающих наибольшими значениями нефтеустеняющей способности, а именно, растворов ПАА, Na-КМЦ и ПЭГ с концентрациями равными 1, 5 и 30 г/л, соответственно.

Образование гидратов в растворах полимеров показало, что, как и в случае с водой, с этих системах образуется смесь гидратов с кристаллической структурой КС-І (гидрат

первой ступени) и гидрата КС-II (гидрат второй ступени). Так, экспериментальные точки равновесных условий образования гидратов первой ступени из растворов полимеров лежат на равновесной кривой образования гидратов метана, а точки, относящиеся к равновесным условиям образования гидратов второй ступени, смещены в область высоких температур на 0,5-1°C от равновесной кривой образования гидратов исходного природного газа. При этом влияние природы полимера и их количества в исследуемом растворе на равновесные условия значительного влияния не оказывают (рис. 31).

Изучение кинетических параметров образования гидратов природного газа в растворах полимеров показало, что образование гидратов в растворах Na-КМЦ и ПЭГ характеризуется низкими значениями степени превращения воды в гидрат (табл. 7), которые на 19,8 и 25,2 %, соответственно, ниже этого показателя для пресной воды при сопоставимых или меньших значениях скорости гидратообразования и степени переохлаждения системы. При этом в растворе ПАА при образовании гидратов степень переохлаждения системы на 30% ниже, чем в системе с пресной водой, что указывает на то, что в этой системе для инициации процесса гидратообразования необходимо приложить на 30% меньше энергии, чем в системе с водой. При этом процесс образования гидратов из растворов ПАА характеризуется высокой скоростью гидратообразования и степенью превращения воды в гидрат, которые на 38,3 и 14,6 %, соответственно, выше этих показателей для пресной воды.

Таблица 8 – Кинетические параметры образования гидратов природного газа в системе «пористая среда - дистиллированная вода / растворы ПАА, Na-КМЦ, ПЭГ»

Полимер	Концентрация полимера, г/л	Степень переохлаждения ( $\Delta T$ ), °C (+/- 0,9)	Скорость ГО нормированная по воде, $\times 10^{-4}$ моль газа/моль воды*с (+/- 0,031)	Степень превращения воды в гидрат ( $W_h$ ), % (+/- 1,31)
Дистиллированная вода	0	9,6	0,365	31,44
ПАА	1	6,7	0,505	46,08
Na-КМЦ	5	9,3	0,343	11,58
ПЭГ	30	8,3	0,202	6,24

Таким образом, показано, что из растворов полимеров, также как и из воды, образуется смесь гидратов структуры КС-I (метана) и гидратов структуры КС-II. Также установлено, что растворы ПАА проявляют свойства кинетического промотора гидратообразования, так как они увеличивают скорость и полноту превращения воды в гидрат при снижении значений степени переохлаждения, а растворы Na-КМЦ и ПЭГ можно отнести к кинетическим ингибиторам этого процесса, снижающим степень

превращения воды в гидрат при схожих значениях скорости гидратообразования и степени переохлаждения системы.

Таким образом, установлено, что в песчаном образце насыщенном, водой и растворами полимеров из природного газа Средневилюйского ГКМ образуется смесь гидратов: гидрат метана, с кристаллической структурой КС-І, и гидратов с кристаллической структурой КС-ІІ, условия диссоциации которых смешены в область высоких температур на 0,5-1°C, по сравнению с равновесной кривой образования гидратов исходного природного газа. При этом установлено, что растворы ПАА проявляют свойства кинетического промотора, а растворы Na-КМЦ и ПЭГ можно отнести к кинетическим ингибиторам этого процесса.

#### 4.2. Определение компонентного состава газа в гидрате природного газа Средневилюйского ГКМ, полученного в пористой среде, насыщенной водой и растворами полимеров

Для определения компонентного состава газа в гидрате, были проведены эксперименты по образованию и диссоциации гидратов в песчаном образце, насыщенном исследуемыми растворами, с отбором соответствующих проб газа: исходного газа-гидратообразователя, газа в газовой фазе после образования гидратов и газа из гидрата при его диссоциации, в соответствии с методикой, описанной во второй главе. Полученные пробы газа были исследованы методом газо-адсорбционной хроматографии, результаты исследования представлены в таблице 9.

Также, составы газа в гидрате и газа в газовой фазе после образования гидратов были определены расчетным методом, для чего из массива экспериментальных данных, полученных в экспериментах, проведенных с отбором проб газа, отбирались точки, соответствующие изменению температуры в системе с определенным шагом, в данном случае дискретность точек составляла 1°C. Такой подход дает возможность сопоставления эмпирических данных, полученных методом газо-адсорбционной хроматографии, с рассчитанными.

Затем определяли количество несвязанного в гидрат газа в системе ( $n_0$ ) и его соотношение к количеству свободной воды  $n_w$ . Далее на программном продукте PVTsim рассчитывался состав газа, связанного в гидрат, в начальный период его образования по термобарическим условиям, соответствующим начальной точке образования гидратов. Затем, исходя из полученного состав газа связанного в гидрат и его количества ( $\Delta n$ ), рассчитывался состав газа в газовой шапке, который принимался за газ-гидратообразователь для следующей точки. Последней точкой гидратообразования

принималась точка, где изменение количества газа в газовой фазе равнялось нулю. Таким образом, можно определить изменение состава газа вошедшего в гидрат равновесного состава по мере его образования.

Определением состава газа в гидрате хроматографическим и расчетным методами подтверждено то, что в системе «природный газ-песок-вода» образуется смесь гидратов с кристаллическими структурами КС-І и КС-ІІ (первой и второй ступени, соответственно). При этом состав газа, входящего в гидрат, по мере его образования изменяется в сторону снижения суммы гомологов метана С2-С4 ( $\Sigma(C_2-C_4)$ ), вследствие снижения концентрации компонентов С2-С4 в газе, не задействованном в процессе гидратообразования (из газовой шапки) (рис. 32). Изменение  $\Sigma(C_2-C_4)$  в составе газа в гидрате по мере его образования доказывает, что при образовании в рассматриваемой системе гидратов природного газа Средневилюйского ГКМ, образуются гидраты с кристаллической структурой КС-ІІ (второй ступени) переменного состава.

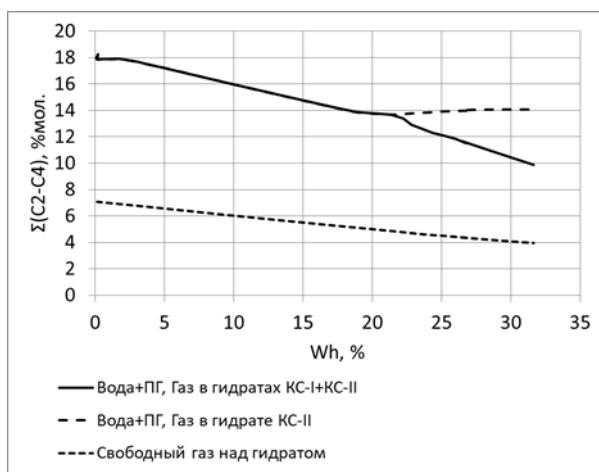


Рисунок 32 – Зависимость суммы гомологов метана С2-С4 в составе газа, вошедшего в смесь гидратов с кристаллической структурой КС-І и КС-ІІ, и газа в газовой шапке от степени превращения воды в гидрат

Сопоставление расчетных и эмпирических данных состава газа, приведенных в таблице 9, вошедшего в смесь получаемых гидратов обоих ступеней в системе «природный газ – песок – вода» (столбец КС-І+ КС-ІІ), показало, что состав газа, полученный расчетным методом, отличается от эмпирического, в сторону увеличения содержания гомологов метана С2-С4 в среднем на 26,12%. При этом составы газа из газовой шапки, полученные расчетным и эмпирическим методами, достаточно хорошо согласуются между собой.

Таблица 9 – Компонентный состав природного газа, и газа в составе его гидратов, образованных в насыщенной водой пористой среде, полученные эмпирическим и расчетным методами

Компоненты, % мол	Природный газ (ПГ)	Расчетный метод			Эмпирический метод			Из газовой шапки	
		Из гидрата		Из газовой шапки	Из гидрата				
		КС-І	КС-ІІ		КС-І	КС-ІІ	КС-І+КС-ІІ		
CO <sub>2</sub>	0,032	0,029	0,052	0,051	0,028	0,050	0,077	0,070	
N <sub>2</sub>	0,57	0,201	0,187	0,19	0,65	0,10	0,18	0,32	
CH <sub>4</sub>	92,32	97,53	83,33	83,39	94,04	99,20	81,01	86,63	
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	5,43	2,24	12,37	12,31	4,10	0,64	12,69	9,39	
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1,37	0	3,42	3,42	0,98	0,01	5,32	3,16	
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,144	0	0,359	0,359	0,103	0	0,530	0,282	
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,134	0	0,282	0,282	0,104	0	0,187	0,148	
Кристаллическая структура	-	КС-І	КС-ІІ	КС-ІІ	-	КС-І	КС-ІІ	КС-ІІ	
ΣC <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	7,07	2,24	16,43	16,37	5,28	0,65	18,73	12,98	
nKC-II/ nKC-I	-	19,22	-	-	-	2,14	-	-	

Также было определено соотношение количества газа, содержащегося в гидратах структуры КС-ІІ, к количеству газа в гидратах структуры КС-І (nKC-II/ nKC-I). Так как диссоциация гидратов первой и второй ступени отделены друг от друга и образуют две независимые ступени на термобарическом профиле диссоциации гидратов, то можно определить количество газа, вступившего в гидрат той или иной ступени по увеличению количества газа в системе при разложении гидрата. Установлено, что рассчитанное соотношение количества газа в гидратах структуры КС-ІІ к количеству газа, в гидратах структуры КС-І (nKC-II/ nKC-I) в 9 раз выше экспериментального значения.

Высокие значения содержания гидратов с кристаллической структурой КС-І в экспериментально полученной смеси гидратов, объясняет низкие значения Σ(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>) в составе этой смеси. Так как, при диссоциации такой смеси происходит снижение Σ(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>) в газе высвободившемся из гидрата, вследствие разбавления тяжелого газа, выделяющегося из гидрата КС-ІІ, более легким газом из гидратов структуры КС-І.

Сравнение составов газа в гидрате с кристаллической структурой КС-ІІ (вторая ступень), определенных расчетным и экспериментальным методами, показывает, что в исследуемой системе образуется гидрат с содержанием компонентов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> на 9,5 % выше, чем в рассчитанном равновесном составе. Это свидетельствует о том, что из природного газа и воды в пористой среде, образуется смесь гидратов с кристаллической структурой КС-І и КС-ІІ, причем в гидрате с кристаллической структурой КС-ІІ содержание компонентов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> больше, чем в равновесном составе гидрата, полученного расчетным путем.

Таким образом, можно утверждать, что в исследуемой системе образуется смесь гидратов метана на первой ступени и гидратов переменного состава с большим

содержанием компонентов С2-С4 на второй. Также это подтверждается смещением равновесной кривой образования гидратов второй ступени (КС-II) на 0,5-1°C в область высоких температур и низких давлений относительно рассчитанной равновесной кривой исходного природного газа (рис. 31) за счет большего содержания в составе диссоциируемого гидрата компонентов С2-С4, чем в равновесном гидрате, который образуется из природного газа исходного состава.

Исследование процессов образования гидратов природного газа Средневилюйского ГКМ в песчаном образце насыщенном растворами полимеров показало, что также, как и при образовании гидратов в системах с водой, в этой системе происходит образование смеси гидратов со структурой КС-I на первой ступени и гидратов переменного состава с кристаллической структурой КС-II на второй (рис. 31).

Изучение соотношения количества гидратов первой и второй ступеней ( $n_{\text{KC-II}}/n_{\text{KC-I}}$ ) показало, что в смеси гидратов, полученных из растворов полимеров, количество гидратов с кристаллической структурой КС-I меньше, чем в смеси гидратов, образованных из воды. Так, содержание гидратов КС-I в смеси гидратов, образованных из растворов ПАА, ниже более чем в 2 раза их содержания в смеси гидратов, образованных из чистой воды, а в смеси гидратов, образованных из растворов Нa-КМЦ и ПЭГ ниже этого показателя для воды на 93 и 67%, соответственно (табл. 10). Также, такое распределение количества гидратов первой и второй ступеней подтверждается близостью значений  $\Sigma(\text{C2-C4})$  в составах газа, вошедшего в гидраты, полученных экспериментальным и расчетным путем.

Таблица 10 – Расчетный и эмпирический компонентные составы газов, полученные при диссоциации гидратов природного газа в пористой среде с водой и растворами полимеров

Компоненты % мол	ПГ – Песок - Вода		ПГ – Песок – р-р. ПАА (1 г/л)		ПГ – Песок – р-р. Нa-КМЦ (5 г/л)		ПГ – Песок – р-р. ПЭГ (30 г/л)	
	Расчетный	Эмпирический	Расчетный	Эмпирический	Расчетный	Эмпирический	Расчетный	Эмпирический
CO <sub>2</sub>	0,19	0,070	0,05	0,112	0,050	0,181	0,050	0,186
N <sub>2</sub>	0,052	0,32	0,19	0,30	0,18	0,51	0,18	0,60
CH <sub>4</sub>	83,30	86,63	82,32	81,22	81,72	81,91	82,02	82,78
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	12,31	9,39	12,94	12,60	13,44	11,74	13,26	10,74
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	3,51	3,16	3,81	5,24	3,90	5,02	3,80	5,03
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,362	0,285	0,40	0,362	0,411	0,443	0,398	0,459
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,282	0,145	0,29	0,166	0,297	0,196	0,294	0,205
ΣC2-C4	16,46	12,98	17,44	18,37	18,05	17,40	17,74	16,43
n KC-II/ n KC-I	19,22	2,14	-	4,45	-	4,15	-	3,57

Снижение количества образуемого гидрата структуры КС-І можно объяснить кинетическими особенностями протекания процесса гидратообразования в этих системах (рис. 33).

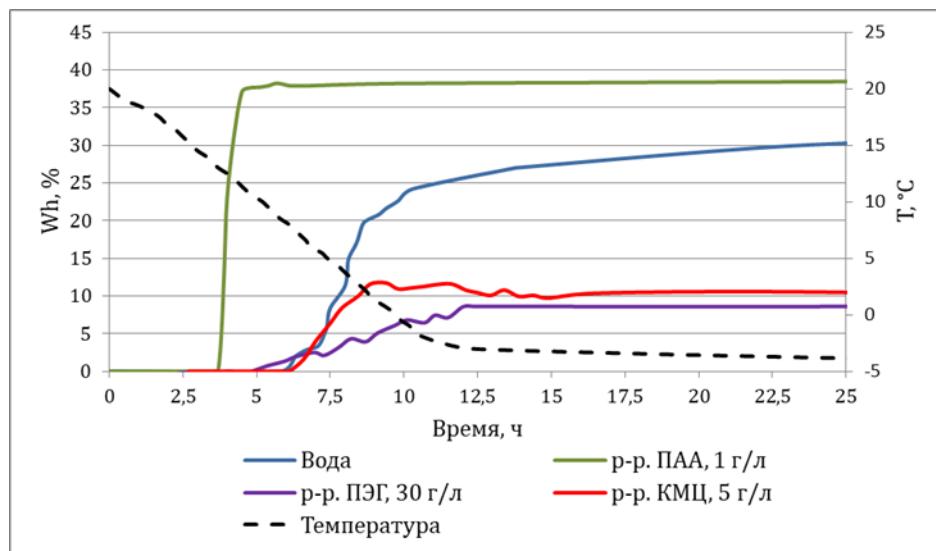


Рисунок 33 – Зависимость степени превращения воды в гидрат от времени при образовании гидратов природного газа в пористой среде с водой и растворами полимеров

Так, в растворах ПАА протекание основного этапа процесса гидратообразования происходит при более высоких температурах (11,2 - 13,7°C), чем в воде (-1 - 6,8°C), поэтому образование гидратов метана ограничено, вследствие того, что равновесная температура его образования ниже, чем для гидратов природного газа. При этом процесс образования гидратов из растворов ПАА характеризуется высокой скоростью гидратообразования и степенью превращения воды в гидрат, которые на 38,3 и 14,6 %, соответственно, выше этих показателей для пресной воды. Также, образование гидратов метана в этой системе не подтверждено при исследовании составов газа в гидратах расчетным методом.

Образование гидратов в растворах Na-КМЦ и ПЭГ характеризуется низкими значениями степени превращения воды в гидрат (табл. 11), при которых концентрирование метана в газе над гидратом в изохорических условиях проведения экспериментов недостаточно для образования из него гидратов со структурой КС-І.

Таблица 11 – Кинетические параметры образования гидратов природного газа в системе «песок - дистиллированная вода / растворы ПАА, Na-КМЦ, ПЭГ»

Полимер	Концентрация полимера, г/л	Степень переохлаждения ( $\Delta T$ ), $^{\circ}\text{C}$ (+/- 0,9)	Скорость ГО нормированная по воде, $\cdot 10^{-4}$ моль газа/моль воды*с (+/- 0,031)	Степень превращения воды в гидрат ( $W_h$ ), % (+/- 1,31)
Дистиллированная вода	0	9,6	0,365	31,44
ПАА	0,5	6,0	0,652	46,89
	1	6,7	0,505	46,08
	2	8,3	0,210	45,73
Na-КМЦ	3	9,2	0,485	13,31
	5	9,3	0,343	11,58
	7	9,4	0,294	10,64
ПЭГ	20	8,2	0,311	6,61
	30	8,3	0,202	6,24
	50	8,8	0,143	5,23

Расчет содержания  $\Sigma(\text{C}2\text{-C}4)$  в газе, вошедшем в гидрат второй ступени с кристаллической структурой КС-II, проведенный исходя из реального соотношения количества гидратов первой и второй ступеней ( $n\text{KC-II}/n\text{KC-I}$ ) показал, что в исследуемых системах с растворами полимеров образуется гидраты второй ступени с высоким содержанием гомологов метана  $\Sigma(\text{C}2\text{-C}4)$ , чем в расчетном равновесном составе этого гидрата.

Таким образом, показано, что из растворов полимеров в пористой среде образуется смесь гидратов структуры КС-I и гидратов КС-II переменного состава с высоким содержанием компонентов С2-С4, однако по сравнению с образованием гидратов из пресной воды, соотношение получаемых гидратов в их смеси смещается в сторону увеличения доли гидратов со структурой КС-II, что можно объяснить особенностями кинетики протекания процесса гидратообразования в растворах полимеров.

#### 4.3. Исследование влияния пластовой воды на образование гидратов природного газа в пористой среде, насыщенной растворами хлорида кальция и его смесями с растворами полимеров

Следующим этапом работ стало изучение влияния пластовой воды нефтяных месторождений Якутии на условия образования гидратов природного газа. Как уже упоминалось, наличие высокоминерализованных пластовых вод на рассматриваемых месторождениях нефти, характеризуемых аномально низкими пластовыми температурами, является единственным сдерживающим фактором, препятствующим переходу газовых залежей в газогидратные. Таким образом, переоценить влияние пластовых вод на образование гидратов природного газа очень трудно. Так, пластовые воды месторождений нефти юго-западной Якутии по классификации Сулина относятся к минеральным водам хлориднокальциевого типа, поэтому в качестве модели пластовой воды использовался раствор хлорида кальция ( $\text{CaCl}_2$ ) с концентрацией соли равной 400 г/л, что соответствует минерализации пластовых вод рассматриваемых месторождений.

Применение водополимерного заводнения предполагает использование в качестве растворителя для приготовления растворов полимеров пресную воду или слабоминерализованные растворы, полученные при смешении пресной воды с пластовой водой для снижения влияния отбора воды на гидрологические режимы источников поверхностных и подземных вод. Также при закачке растворов полимеров в пласт в зоне их контакта с пластовой водой происходит локальное снижение концентрации соли, поэтому существует необходимость исследования влияния растворенных солей на термобарические условия образования гидратов, а также на температуру закачиваемых растворов в призабойной зоне нагнетательных скважин. В связи с чем, далее в работе будут рассмотрены концентрации соли в системе с учетом разбавления пресной воды и полученных на ее основе растворов полимеров, которые соответствуют 0, 40, 80, 120, 160 и 200 г/л.

Определение равновесных условий гидратообразования показало, что при образовании гидратов природного газа в пористой среде из растворов  $\text{CaCl}_2$ , также, как и в системах с чистой водой, происходит образование смеси гидратов структур КС-І и КС-ІІ на первой и второй ступенях гидратообразования, соответственно. Показано, что равновесные условия образования гидратов с кристаллической структурой КС-І удовлетворительно согласуются с рассчитанными по программе PVTsim равновесными условиями для гидрата метана в растворах  $\text{CaCl}_2$  соответствующих концентраций. Однако равновесные условия образования гидратов второй ступени существенно отличаются от равновесных условий образования гидратов исходного природного газа

Средневилюйского ГНМ в растворах  $\text{CaCl}_2$  соответствующих концентраций в сторону их смещения в область высоких температур и низких давлений (рис. 34).

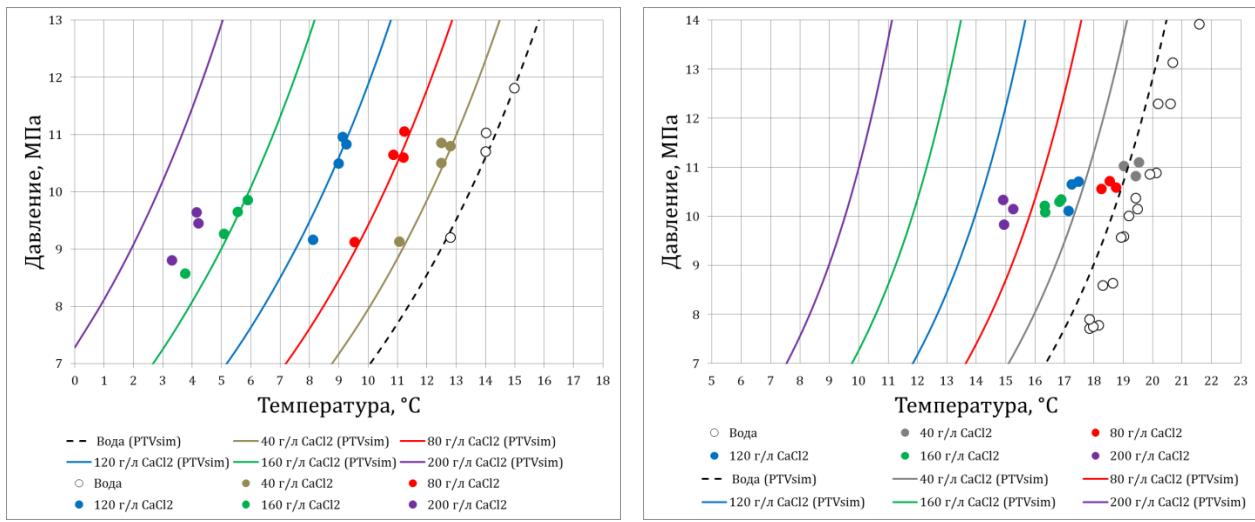


Рисунок 34 – Равновесные условия образования гидратов природного газа первой (А) и второй (Б) ступеней в пористой среде с водой и растворами  $\text{CaCl}_2$

При этом с увеличением концентрации соли величина отклонения равновесных условий от расчетных значений увеличивается. Если для раствора  $\text{CaCl}_2$  с концентрацией 40 г/л, величина отклонения составила  $2,5^\circ$ , то для раствора с концентрацией 160 г/л это значение равно  $5,7^\circ$  (рис. 34). Такое несоответствие рассчитанных и определенных экспериментально равновесных условий гидратообразования возможно указывает на образование гидратов с кристаллической структурой КС-II с увеличенным содержанием в своем составе компонентов С2-С4 по сравнению с равновесным составом, характерным для системы «природный газ-песок-раствор  $\text{CaCl}_2$ ».

Исследование состава газа в гидрате, полученном в растворах  $\text{CaCl}_2$ , показало, что с ростом концентрации соли в системе происходит увеличение содержания  $\Sigma(\text{C}2\text{-C}4)$  в газе, вошедшем в гидрат. При этом значительное увеличение разницы в значениях содержания  $\Sigma(\text{C}2\text{-C}4)$  между расчетными и экспериментальными составами газов в гидрате при незначительном снижении  $n\text{KC-II}/n\text{KC-I}$  с ростом концентрации соли в системе, указывают на увеличение несоответствия состава газа в гидрате с рассчитанным равновесным составом гидрата исходного газа, что подтверждает результаты определения равновесных условий гидратообразования в системе «природный газ-песок-раствор  $\text{CaCl}_2$ » (табл. 12).

Таблица 12 – Компонентный состав газа, полученного при диссоциации гидратов природного газа из растворов  $CaCl_2$  в пористой среде

Компоненты газа полученного из гидрата, % мол	Концентрация $CaCl_2$ в исследуемой смеси, г/л											
	0		40		80		120		160			
	Расчетный состав	Эмпирический состав	Расчетный состав	Эмпирический состав	Расчетный состав	Эмпирический состав	Расчетный состав	Эмпирический состав	Расчетный состав	Эмпирический состав		
CO <sub>2</sub>	0,19	0,070	0,052	0,156	0,15	0,112	0,048	0,087	0,045	0,084	0,043	0,086
N <sub>2</sub>	0,052	0,32	0,16	0,44	0,048	0,77	0,14	0,22	0,13	0,31	0,13	0,36
CH <sub>4</sub>	83,30	86,63	79,92	82,13	76,92	81,15	75,86	81,57	74,07	80,79	73,28	78,85
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	12,31	9,39	14,81	10,66	16,47	11,16	17,24	11,43	18,12	11,64	18,29	12,65
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	3,51	3,16	4,27	5,78	5,49	5,93	5,74	5,87	6,58	6,24	7,15	7,08
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,362	0,282	0,449	0,598	0,581	0,610	0,608	0,588	0,696	0,648	0,759	0,721
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,282	0,148	0,330	0,236	0,339	0,268	0,362	0,235	0,357	0,288	0,344	0,253
$\Sigma C2-C4$	16,46	12,98	19,86	17,27	22,88	17,97	24,19	18,12	25,75	18,82	26,55	20,70
n KC-II/ n KC-I	19,22	2,14	-	5,15	-	5,16	-	4,89	-	4,61	-	4,36

Изменения значений nKC-II/nKC-I также можно связать с изменением кинетических параметров гидратообразования в рассматриваемых системах. Установлено, что наличие соли негативно влияет на кинетические характеристики гидратообразования. В частности, с увеличением концентрации соли происходит рост степени переохлаждения системы для всех рассмотренных растворов. Также, при минимально рассмотренных концентрациях соли существенное снижается как скорость гидратообразования, так и степень превращения воды в гидрат, которые достигают минимальных значений, и дальнейшее увеличение концентрации соли на рассматриваемые характеристики не оказывает большого влияния (рис. 35). Таким образом, при образовании гидратов концентрирование метана в газе в газовой шапке автоклава недостаточно для образования гидратов с кристаллической структурой KC-I, что подтверждают проведенные расчеты составов газа в гидратах во всех исследуемых системах.

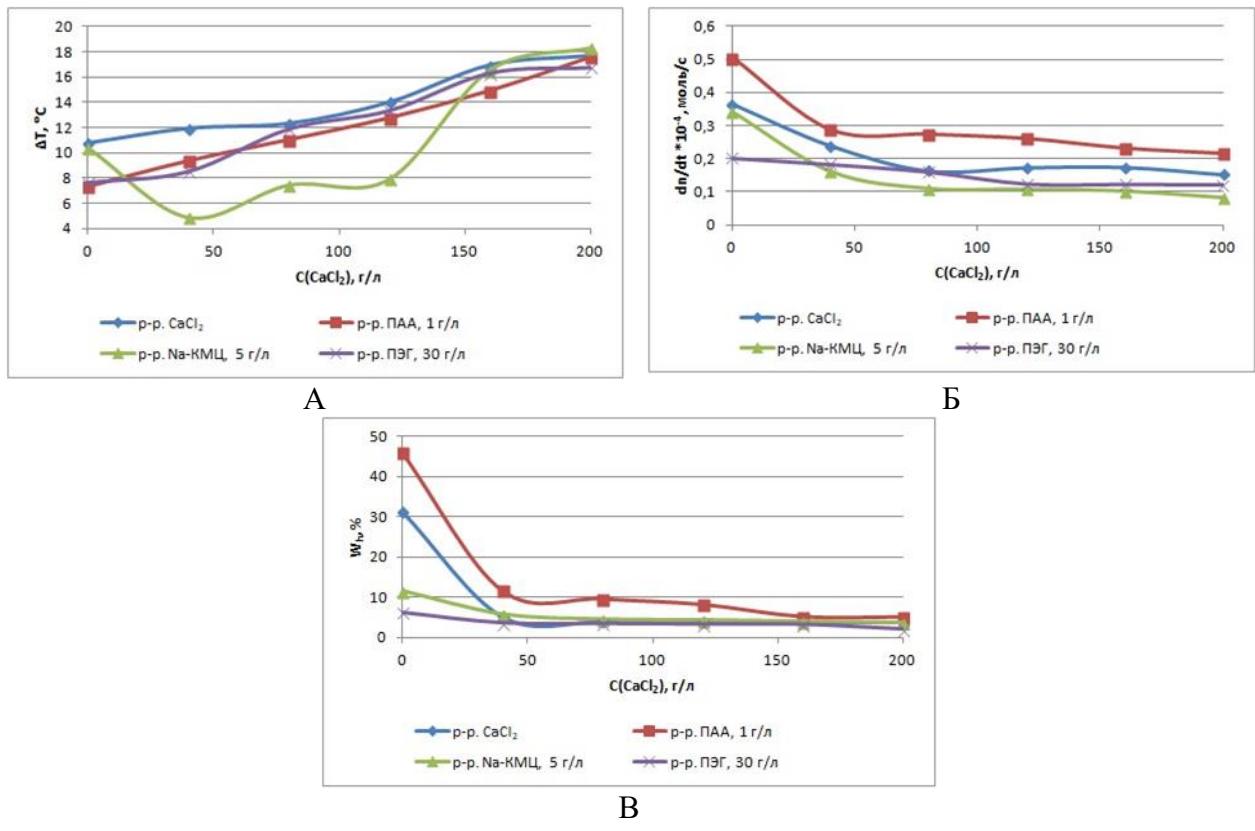


Рисунок 35 – Зависимости степени переохлаждения (А), скорости образования гидратов (Б) и степени превращения воды в гидрат (В) от концентрации раствора  $\text{CaCl}_2$  при образовании гидратов природного газа в системах «раствор  $\text{CaCl}_2$  - пористая среда» и «раствор  $\text{CaCl}_2$  - раствор полимера - пористая среда»

Влияние соли на условия образования гидратов и состав газа, вошедшего в гидрат природного газа в пористой среде с растворами полимеров, аналогично влиянию соли на условия образования гидратов в чистой воде, вследствие намного более интенсивного влияния соли на процесс образования гидратов, чем влияние природы исследуемых полимеров на этот процесс (рис. 36).

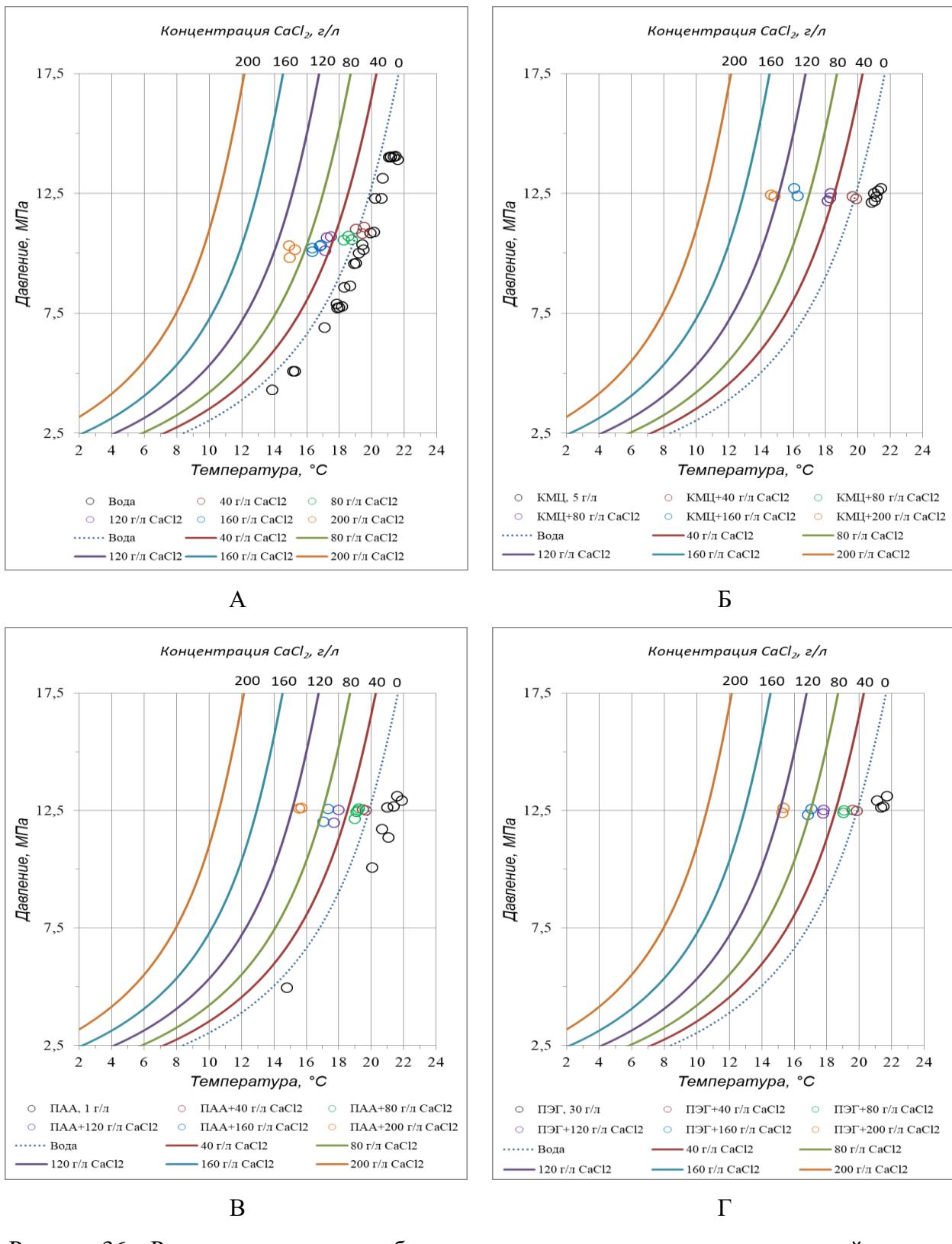


Рисунок 36 – Равновесные условия образования гидратов природного газа второй ступени в пористой среде, насыщенной смесями растворов полимеров с растворами  $\text{CaCl}_2$ , где А – водные растворы  $\text{CaCl}_2$ , Б, В и Г – смеси растворов  $\text{Na-КМЦ}$ , ПАА и ПЭГ, соответственно

Таким образом, установлено, что в системе «природный газ-песок-растворы полимеров-раствор  $\text{CaCl}_2$ » образуются гидраты с кристаллической структурой КС-II переменного состава с большим, чем в равновесном составе содержанием компонентов

C2-C4, где с увеличением концентрации соли растет величина несоответствия полученных составов газа из гидратов с равновесными составами гидратов исходного природного газа, что приводит к смещению равновесных условий образования гидратов, полученных из растворов соли, в область высоких температур и низких давлений, и как следствие к ухудшению свойств растворов  $\text{CaCl}_2$  как термодинамического ингибитора. При этом, раствор  $\text{CaCl}_2$  остается эффективным кинетическим ингибитором гидратообразования, значительно снижая скорость и степень превращения воды в гидрат, при одновременном увеличении степени переохлаждения системы.

Также следует отметить, что установленное снижение свойств растворов  $\text{CaCl}_2$  как термодинамического ингибитора при образовании гидратов природного газа в песчаных образцах, необходимо учитывать при расчете рисков, связанных с образованием газогидратов при закачке растворов вытеснения и добыче нефти на месторождениях с аномально низкими пластовыми температурами и расположенных в зоне распространения ММП.

#### 4.4. Расчет температуры закачиваемых растворов в призабойной зоне нагнетательных скважин нефтяных месторождений юго-западной Якутии и оценка возможности образования гидратов природного газа

С целью изучения термобарических условий в призабойной зоне нагнетательных скважин в процессе закачки предполагаемых вытесняющих растворов на основе водорастворимых полимеров было проведено численное исследование изменения температуры закачиваемых в пласт растворов на Иреляхском ГНМ, Среднеботуобинском, Чаяндинском и Талаканском нефтегазоконденсатных месторождениях (НГКМ), а также на Верхнечонском нефтяном месторождении (НМ) НБ НГО. В расчетах учитывались мощность ММП в пределах рассматриваемых месторождений и продолжительность закачки раствора. Расчет производили по формуле А.Ю. Намиота [188]. Выбор рассматриваемых месторождений обусловлен их расположением вдоль оси распространения нефтяных месторождений в границах НБ НГО с северо-востока в юго-западном направлении. Все рассмотренные месторождения находятся в зоне распространения ММП, где в представленном ряду месторождений мощность ММП снижается с 700 метров в районе Иреляхского ГНМ до 50 метров на территории Верхнечонского НМ.

Ввиду наличия ММП расчет температуры нагнетаемого раствора для каждого месторождения проводился в два последовательных этапа. На первом этапе проводили расчет от устья скважины до нижней границы ММП, а на втором этапе от нижней

границы ММП до забоя скважины (табл. 13). В расчете за теплоемкость закачиваемых растворов полимеров принимали теплоемкость воды, так как содержание воды в них составляло более 97 %.

Таблица 13 – Исходные данные для расчета температуры закачиваемого раствора в призабойной зоне нагнетательной скважины

	Коэффициент теплопроводности горных пород ( $\lambda$ ), $\text{Вт}/(\text{м} \cdot ^\circ\text{C})$	Плотность горных пород ( $\rho_h$ ), $\text{кг}/\text{м}^3$	Геотермический градиент ( $\Gamma$ ), $^\circ\text{C}/\text{м}$	Диапазон глубин ( $z$ ), м	Радиус скважины ( $r_s$ ), см	Расход раствора ( $q$ ), $\text{дм}^3/\text{с}$	Температура раствора на устье скважины ( $T_y$ ), $^\circ\text{C}$	Температура нейтрального слоя ( $T_0$ ), $^\circ\text{C}$ [x]	Удельная теплоемкость раствора ( $c$ ), $\text{Дж}/(\text{кг} \cdot ^\circ\text{C})$
ПЕРВЫЙ ЭТАП									
Иреляхское ГНМ	2,74	2047	0,0040	0-700	8,4	5,79	20	0	4200
Среднеботубинское НГКМ	2,99	2395	0,0071	0-400	8,4	5,79	20	0	4200
Чаяндинское НГКМ	3,02	2192	0,0094	0-300	8,4	5,79	20	0	4200
Талаканское НГКМ	2,98	2636	0,0625	0-80	8,4	5,79	20	2	4200
Верхнечонское НМ	1,60	1600	0,1026	0-50	8,4	5,79	20	2	4200
ВТОРОЙ ЭТАП									
Иреляхское ГНМ	3,17	2409	0,0090	700-1452,5	8,4	5,79	6,4	0	4200
Среднеботубинское НГКМ	3,32	2367	0,0085	400-1532,5	8,4	5,79	9,7	0	4200
Чаяндинское НГКМ	3,36	2361	0,0083	300-1455	8,4	5,79	12,5	0	4200
Талаканское НГКМ	3,07	2446	0,0071	80-1420	8,4	5,79	17,3	0	4200
Верхнечонское НМ	2,98	2360	0,0077	50-1625	8,4	5,79	18,9	0	4200

Результатами расчетов установлено (рис. 37), что по мере снижения в ряду месторождений мощности ММП увеличивается значение минимальной достижимой температуры закачиваемого раствора и снижается глубина ее достижения, а также возрастает температура раствора в призабойной зоне нагнетающей скважины. Так, на Иреляхском ГНМ минимальная температура достигается на глубине 1200 метров и ее значение составляет  $4,3^\circ\text{C}$ , на Среднеботубинского НГКМ эти параметры – 1100 м и  $5,6^\circ\text{C}$ , соответственно, на Чаяндинском НГКМ – 1100 м и  $7,4^\circ\text{C}$ , на Талаканском НГКМ – 1000 м и  $8,6^\circ\text{C}$  и на Верхнечонском НМ – 1000 м и  $9,4^\circ\text{C}$ . Также, в этом ряду увеличивается температура закачиваемого раствора в призабойной зоне с  $8,5^\circ\text{C}$  на Иреляхском ГНМ до  $11,3^\circ\text{C}$  на Верхнечонском НМ.

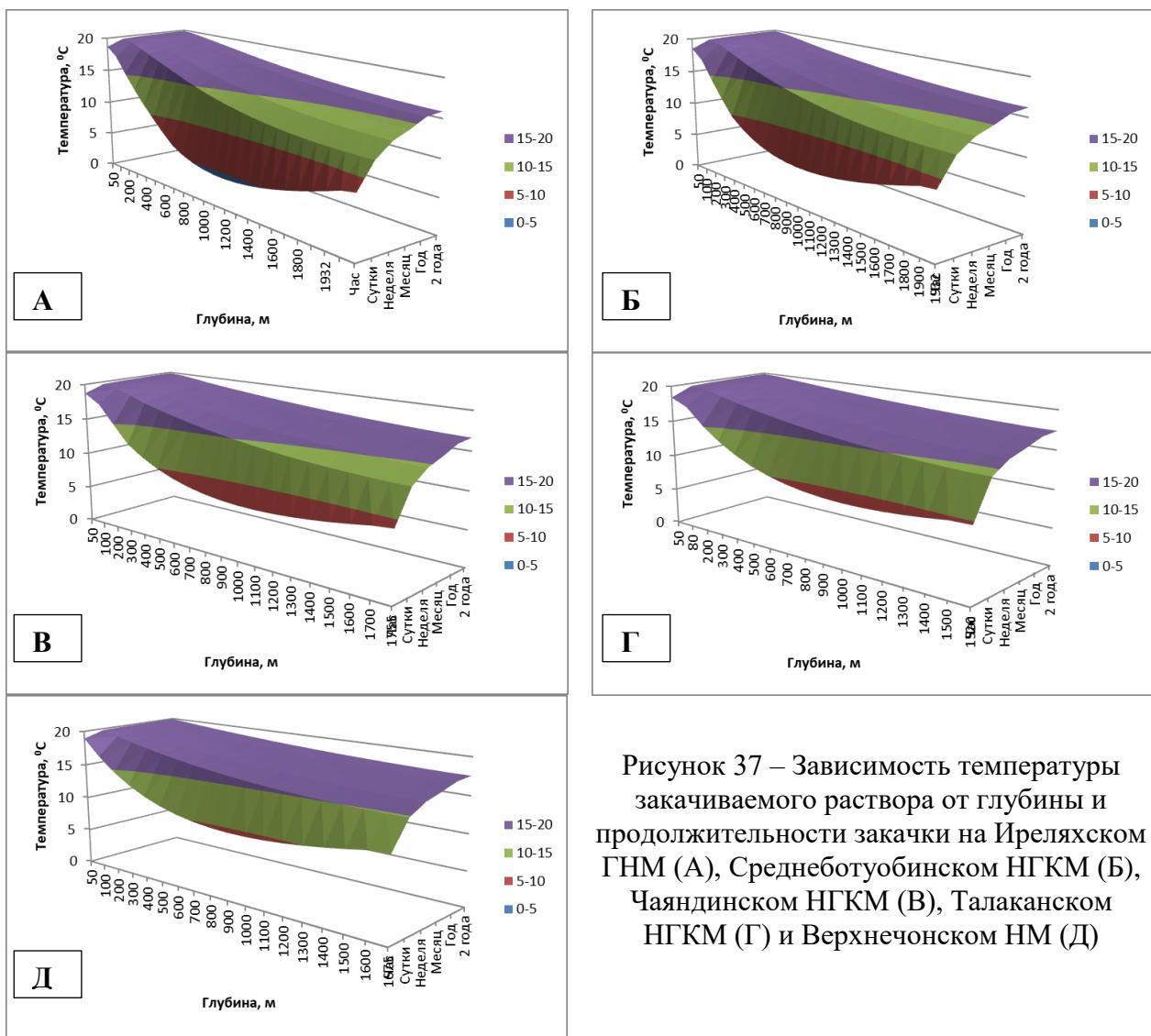


Рисунок 37 – Зависимость температуры закачиваемого раствора от глубины и продолжительности закачки на Иреляхском ГНМ (А), Среднеботуобинском НГКМ (Б), Чаяндинском НГКМ (В), Талаканском НГКМ (Г) и Верхнечонском НМ (Д)

Установлено, что на температуру закачиваемого раствора в призабойной зоне также влияет продолжительность закачки. С увеличением продолжительности закачки раствора с 1 ч до 2 лет температура раствора в призабойной зоне растет, что объясняется передачей и накоплением тепловой энергии закачиваемого раствора к слагающим около скважинное пространство породам.

Таким образом, установлено, что на температуру закачиваемого раствора в пределах рассматриваемых месторождений в первую очередь оказывает влияние наличие и мощность ММП, а также продолжительность закачки раствора, где со снижением мощности ММП и увеличением продолжительности закачки раствора происходит рост его температуры в призабойной зоне нагнетательной скважины.

Исследование температуры закачиваемых растворов  $\text{CaCl}_2$  в призабойной зоне нагнетательных скважин (рис. 38) показало, что температура растворов в зависимости от концентрации в них соли изменяется незначительно. На участке максимального снижения

температуры растворов в зоне ММП происходит более интенсивное снижение температуры. Вероятно, это можно объяснить снижением теплоемкости закачиваемых растворов с ростом концентрации соли.

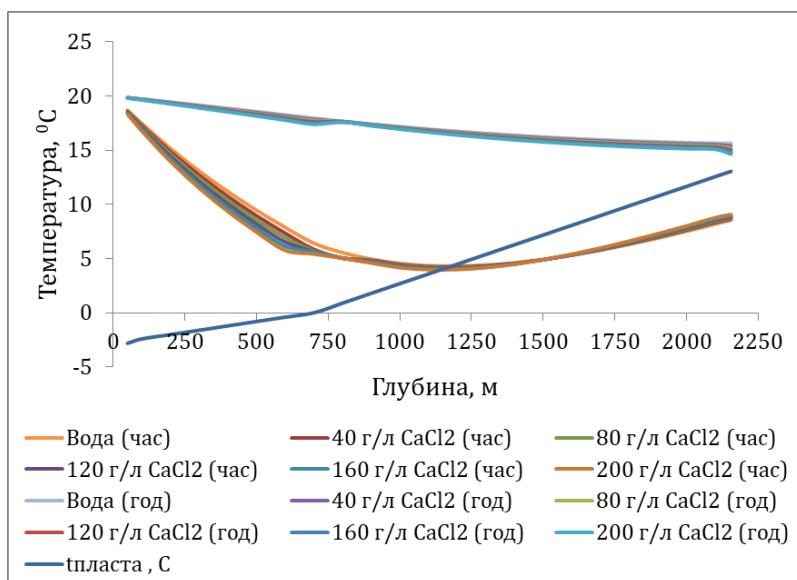


Рисунок 38 – Зависимость температуры закачиваемого раствора от глубины, концентрации  $\text{CaCl}_2$  и времени закачки на Иреляхском ГНМ

Одним из наиболее важных факторов, влияющих на образование гидратов, является переохлаждение системы – один из аналогов индукционного периода данного процесса, показывающее смещение температуры в область низких температур необходимого для начала процесса нуклеации гидратов. Другими словами, переохлаждение системы является движущей силой гидратообразования и чем больше необходимо приложить движущей силы для начала процесса нуклеации газогидратов, тем выше способность среды гидратообразования ингибировать этот процесс. Численное значение степени переохлаждения системы выражается как разность равновесной температуры и температуры начала образования гидратов при одинаковом давлении.

По полученным выше значениям степени переохлаждения при образования гидратов природного газа в песчаных образцах, насыщенных водой и растворами полимеров были определены условия, при которых происходила нуклеация частиц гидрата (Тго) во всех исследуемых системах. И на основе этих данных были получены зависимости температур образования гидратов, равновесных температур гидратообразования и температур закачиваемого раствора в призабойной зоне от давления и продолжительности закачки (рис. 39). Условия начала образования гидратов и равновесные условия их образования делят область построения графика на 3 части: левее кривой образования гидратов находится область интенсивного гидратообразования,

между кривыми образования гидратов и их равновесными условиями – область возможного образования гидратов, а правее кривой равновесных условий – область свободная от гидратов.

Установлено, что с увеличением продолжительности закачки растворов происходит рост температуры закачиваемых растворов в призабойной зоне нагнетающих скважин (рис. 39 А). Показано, что температуры закачиваемых растворов при пластовом давлении для всех рассматриваемых месторождений находятся в области стабильности гидратов природного газа вне зависимости от продолжительности их закачки. При этом, термобарические условия, соответствующие первому часу закачки воды, находятся в области интенсивного образования гидратов для всех рассматриваемых месторождений нефти. Более продолжительная закачка воды приводит к повышению температуры в призабойной зоне скважины, что смещает термобарические условия в область возможного образования гидратов. Условия образования гидратов из растворов полимеров расположены в области более высокой температуры относительно кривой образования гидратов из воды, что характеризует их как промоторов гидратообразования.

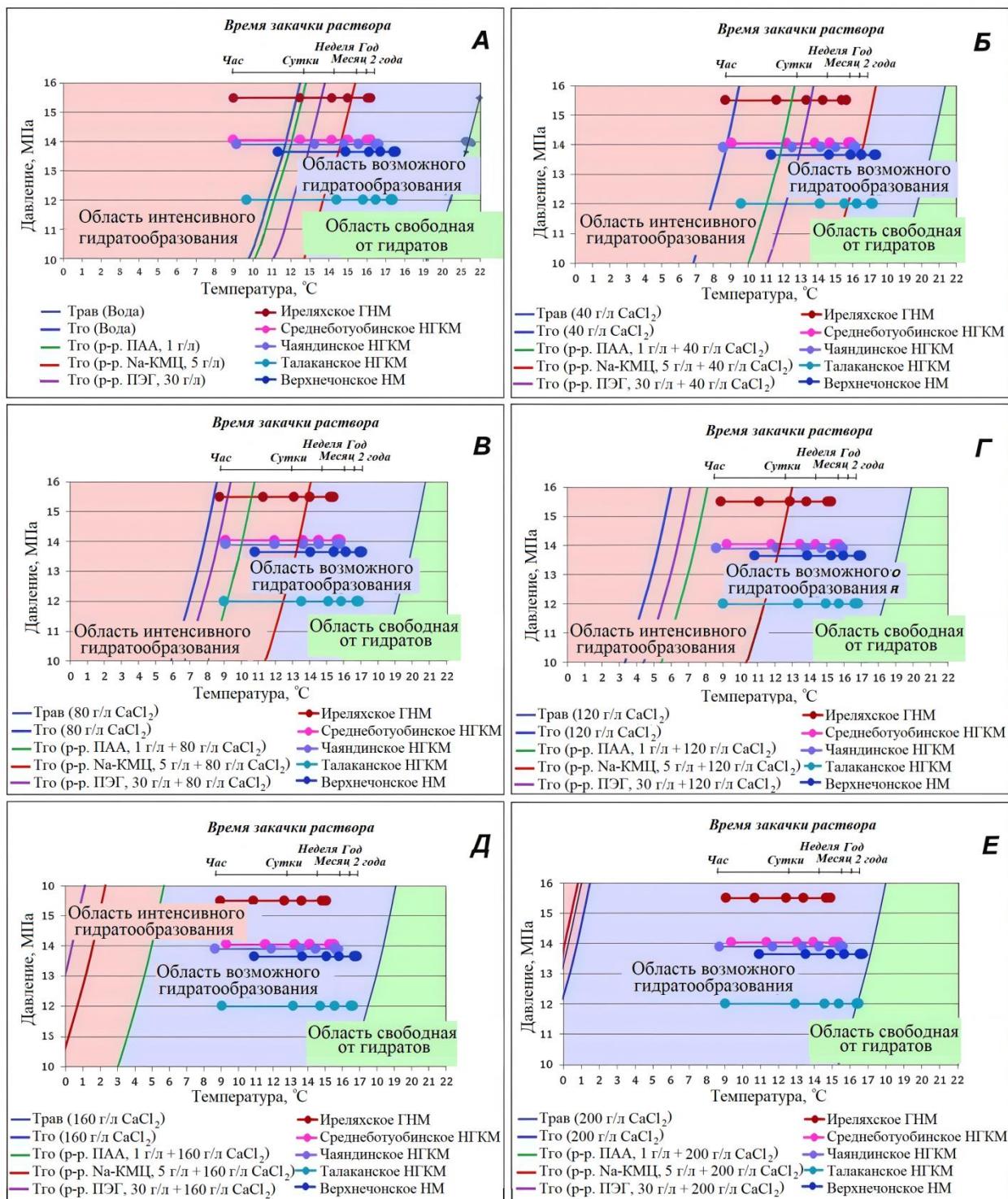


Рисунок 39 – Термобарические условия гидратообразования в зависимости от температуры, продолжительности закачки и концентрации раствора, где А – растворы полимеров, Б – Е – смесь растворов полимеров с раствором CaCl<sub>2</sub> (общая минерализация смеси равнялась Б – 40 г/л, В – 80 г/л, Г – 120 г/л, Д – 160 г/л и Е – 200 г/л)

Раствором с наиболее выраженными промотирующими свойствами в данном случае является раствор ПАА (1 г/л), где в область интенсивного гидратообразования попадают термобарические условия характерные для закачки этого раствора в течении

месяца на Иреляхском ГНМ, недели на Среднеботубинском НГКМ, дня на Чаяндинского НГКМ и часа на Талаканском НГКМ и Верхнечонском НМ. При этом, на начальном этапе воздействия на пласт вероятность образования газогидратов возрастает в ряду: вода – р-р Na-КМЦ (5 г/л) - р-р ПЭГ (30 г/л) – р-р ПАА (1 г/л).

Расчет условий образования гидратов природного газа в растворах хлорида кальция в диапазоне концентраций от 40 до 200 г/л (рис. 39), а также в их смесях с растворами полимеров с аналогичным содержанием соли показал, что с ростом концентрации соли происходит смещение условий гидратообразования и равновесных условий по температурной шкале в область низких температур, при незначительном снижении температур закачиваемых растворов, что приводит к смещению термобарических условий в призабойной зоне нагнетающих скважин из области интенсивного гидратообразования в область возможного образования гидратов для всех рассмотренных систем, что не устраняет риски образования гидратов в призабойной зоне.

Однако, при внесении в систему с Na-КМЦ соли происходит смещение условий гидратообразования в область высоких температур на 1,6°C, что можно объяснить увеличением вязкости раствора при взаимодействии с солью в результате образования в этой среде кальциевой соли карбоксиметилцеллюлозы. Дальнейшее увеличение концентрации соли в системе приводит к смещению условий гидратообразования в область низких температур.

Таким образом, показано, что добавление соли в реакционную систему приводит к снижению вероятности образования гидратов в призабойной зоне нагнетательных скважин за счет смещения термобарических условий из области интенсивного гидратообразования, в область их возможного образования, кроме системы с растворами Na-КМЦ, где при минимальном рассмотренном содержании соли происходит смещение условий гидратообразования в область высоких температур на 1,6°C, что указывает на промотирующие свойства соли в этой системе при ее низких концентрациях. В других рассмотренных системах такого эффекта не наблюдалось.

## ГЛАВА 5. ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ НЕФТИ НА ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРАТОВ ПРИРОДНОГО ГАЗА В ПОРИСТОЙ СРЕДЕ, НАСЫЩЕННОЙ РАСТВОРАМИ ПОЛИМЕРОВ И ХЛОРИДА КАЛЬЦИЯ

При образовании гидратов природного газа в нефтенасыщенных пластах, необходимо учитывать влияние на эти процессы не только минерализованных пластовых вод, но и самой нефти. Ввиду того, что нефть является смесью разнообразных жидких углеводородов, она хорошо растворяет углеводородные газы, из которых могут образовываться гидраты в зоне водонефтяного контакта. Поэтому, исследование влияния нефти на образование газогидратов является необходимым условием при выборе агентов ее вытеснения.

Однако нефть с водой образуют несмешивающиеся фазы, где граница раздела фаз имеет ограниченную площадь. В связи с чем, влияние нефти на образование гидратов, которое может быть только на границе раздела фаз, по сравнению с образованием гидратов из свободного объема воды, будет ничтожно мало и оценить его не представляется возможным. Поэтому исследования влияния нефти на процессы образования гидратов проводили в водонефтяных эмульсиях, обладающих большой площадью границы раздела фаз «вода-нефть».

Водонефтяные эмульсии (ВНЭ) получали путем смешивания воды или растворов полимеров в механическом многолопастном смесителе со скоростью вращения вала смесителя равной 1200 об/мин. Смешивание компонентов проводили до образования однородной массы коричневого цвета. Массовое соотношение нефти к воде в исследуемой смеси составляло 2 к 8 во всех проведенных экспериментах. Выбор именно такого соотношения смешиваемых веществ обусловлен тем, что при этом соотношении получаются высоковязкие эмульсии по консистенции, напоминающей шоколадный мусс, а также обладающие высокой стойкостью к расслоению. Данные свойства получаемых эмульсий были необходимы для четкой фиксации образования эмульсии и для наличия времени существования эмульсии достаточного для проведения эксперимента. Полученные таким образом эмульсии являются эмульсиями второго рода и типа «масло в воде».

Исследование стабильности ВНЭ, полученных путем смешения пресной воды и растворов полимеров (растворов ПАА с концентрацией 1 г/л, Na-КМЦ с концентрацией 5 г/л и ПЭГ с концентрацией 30 г/л) с нефтью Иреляхского ГНМ, показало, что наиболее устойчивыми к разделению являются эмульсии, приготовленные из смеси нефти с раствором ПЭГ, поскольку время их образования минимально, а расслоения этой

эмulsionий добиться не удалось, даже после ее экспозиции в течение более чем 60 суток при комнатной температуре. Наименее устойчивыми можно считать эмульсии из растворов Na-KMЦ, так как при их образовании не удалось получить эмульсию с высокой вязкостью даже при 15 минутном перемешивании (табл. 14).

Таблица 14 – Параметры образования и разложения ВНЭ, приготовленных из дистиллированной воды и растворов ПАА, Na-KMЦ, ПЭГ

Состав ВНЭ	Доля нефти в ВНЭ, % мас.	Время образования ВНЭ, с	Время расслоения ВНЭ, сутки
Дистиллированная вода + Нефть	20	226	35
ПАА + Нефть	20	336	<1
Na-KMЦ + Нефть	20	>900	-
ПЭГ + Нефть	20	26	>60 (не расслоилась)

Исследование равновесных условий образования гидратов природного газа в системах «природный газ-песок-растворы полимеров-нефть» и «природный газ-песок-растворы полимеров-нефть-раствор  $\text{CaCl}_2$ » показало, что в данных системах, также, как и в системах без нефти, происходит образование смеси гидратов первой ступени с кристаллической структурой КС-І и второй ступени с кристаллической структурой КС-ІІ. При этом равновесные условия образования гидратов первой ступени согласуются с рассчитанными на программе PVTsim условиями образования гидратов метана в свободном объеме воды, кроме смесей с концентрациями  $\text{CaCl}_2$  160 и 200 г/л, в которых равновесные условия смещены в область высоких температур на 0,9 и 2,8°C, соответственно (рис. 40 А).

Условия образования гидратов второй ступени КС-ІІ в исследуемых системах показало, что наличие нефти в песке незначительно смещает условия образования гидратов природного газа в область высоких температур на 0,5-1°C относительно условий образования гидратов природного газа в пористой среде с водой. Возможно, такое смещение связано с обогащением гидрата гомологами метана С2-С4, растворимость которых в нефти лучше, чем растворимость метана (рис. 40 Б).

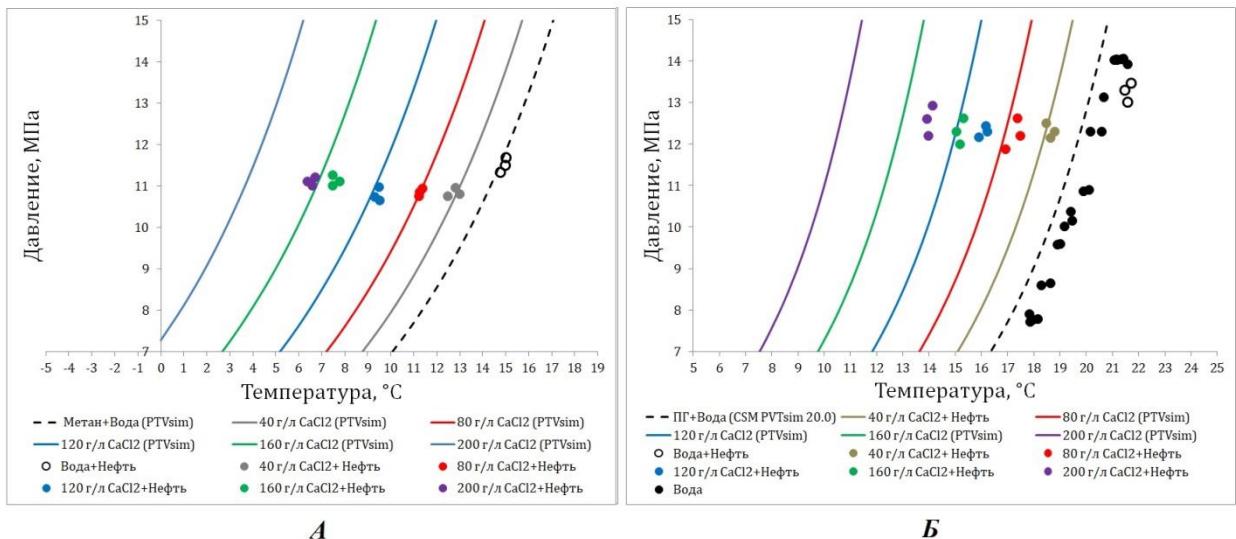


Рисунок 40 – Равновесные условия образования гидратов природного газа из смеси растворов  $\text{CaCl}_2$  с нефтью в пористой среде первой (А) и второй (Б) ступеней

Внесение в исследуемую систему соли раствора  $\text{CaCl}_2$  также как в системах без нефти приводит к смещению равновесных условий гидратообразования в область низких температур и высоких давлений. Однако при сравнении оказанного действия раствора  $\text{CaCl}_2$  в системе с нефтью с его действием в системах без нее, видно, что внесение раствора соли приводит к смещению условий образования гидратов в область низких температур по сравнению с экспериментальными данными для растворов  $\text{CaCl}_2$  в песке и в область высоких температур относительно расчётных условий образования гидратов природного газа в свободном объеме растворов  $\text{CaCl}_2$  (рис. 41).

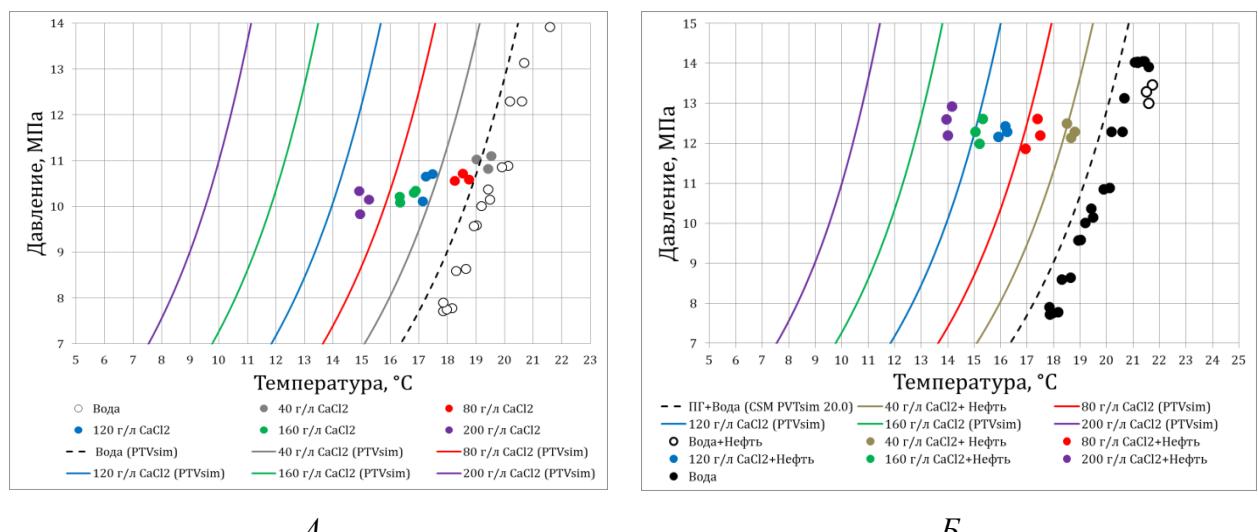


Рисунок 41 – Равновесные условия образования гидратов в системах «ПГ-песок-раствор  $\text{CaCl}_2$ » (А) и «ПГ-песок-раствор  $\text{CaCl}_2$ -нефть» (Б)

Таким образом, установлено, что в системе с нефтью действие  $\text{CaCl}_2$  как термодинамического ингибитора не утрачивается, вероятно, за счет концентрирования соли на границе раздела фаз «раствор электролита – нефть» из-за наличия природных ПАВ, содержащихся в нефти.

Исследование состава газа в гидрате показало, что в системах с нефтью, содержание гидратов КС-І ниже, чем в ранее рассмотренных системах. Низкое содержание гидрата метана возможно связано с его более низкой растворимостью в нефти, чем у его более тяжелых гомологов. Также это подтверждается большим значением  $\Sigma(\text{C}2\text{-C}4)$  в экспериментально определенном составе газа из гидрата, чем в составе, полученным расчетным методом, что указывает на образование гидратов с кристаллической структурой КС-ІІ переменного состава и увеличенным по сравнению с равновесным составом гидратов содержанием компонентов С2-С4 (табл. 15), которое приводит к смещению равновесных условий образования гидратов второй ступени на 0,5-1°C в область высоких температур.

Таблица 15 – Компонентный состав газа полученного при диссоциации гидратов природного газа из смеси растворов  $\text{CaCl}_2$  с нефтью в пористой среде

Компоненты газа полученного из гидрата, % мол	Концентрация $\text{CaCl}_2$ в исследуемой смеси, г/л											
	0		40		80		120		160		200	
Расчетный состав	Эмпирический состав	Расчетный состав	Эмпирический состав	Расчетный состав	Эмпирический состав	Расчетный состав	Эмпирический состав	Расчетный состав	Эмпирический состав	Расчетный состав	Эмпирический состав	
CO <sub>2</sub>	0,052	0,041	0,052	0,035	0,048	0,15	0,048	0,165	0,045	0,118	0,043	0,124
N <sub>2</sub>	0,19	0,18	0,16	0,19	0,15	0,27	0,14	0,15	0,13	0,23	0,13	0,26
CH <sub>4</sub>	83,30	81,42	79,92	80,72	76,92	80,17	75,86	80,06	74,07	79,83	73,28	80,33
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	12,31	12,41	14,81	13,29	16,47	13,29	17,24	13,69	18,12	13,6	18,29	13,22
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	3,51	4,905	4,27	4,83	5,49	5,44	5,74	5,24	6,58	5,54	7,15	5,42
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,362	0,378	0,449	0,356	0,581	0,4	0,608	0,392	0,696	0,404	0,759	0,394
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,282	0,249	0,330	0,233	0,339	0,236	0,362	0,269	0,357	0,239	0,344	0,219
$\Sigma\text{C}2\text{-C}4$	16,46	17,94	19,86	18,71	22,88	19,37	24,19	19,59	25,75	19,78	26,55	19,25
nKC-II/ nKC-I	-	7,61	-	6,54	-	6,41	-	6,24	-	6,12	-	5,92

С добавлением раствора  $\text{CaCl}_2$  в систему, содержание  $\Sigma(\text{C}2\text{-C}4)$  в составе газа, полученного экспериментальным путем, становится меньше этого параметра для расчетного состава газа, при этом разница в содержании компонентов С2-С4 между расчетным и эмпирическим составами газа из гидрата с ростом концентрации соли

увеличивается, при незначительном снижении  $n\text{KC-II}/n\text{KC-I}$ . Данное обстоятельство указывает на то, что в присутствии соли избыточное по сравнению с равновесным составом содержание компонентов C2-C4 в составе гидрата уменьшается, что приводит к приближению равновесных условий образования гидратов в этой системе к равновесным условиям образования гидратов исходного газа в свободном объеме раствора хлорида кальция.

Равновесные условия образования гидратов природного газа, полученные из смеси растворов ПАА, Na-КМЦ и ПЭГ с нефтью и растворами  $\text{CaCl}_2$ , а также составы газа, полученные при их диссоциации, хорошо согласуются с данными для смеси нефти и воды (рис. 42).

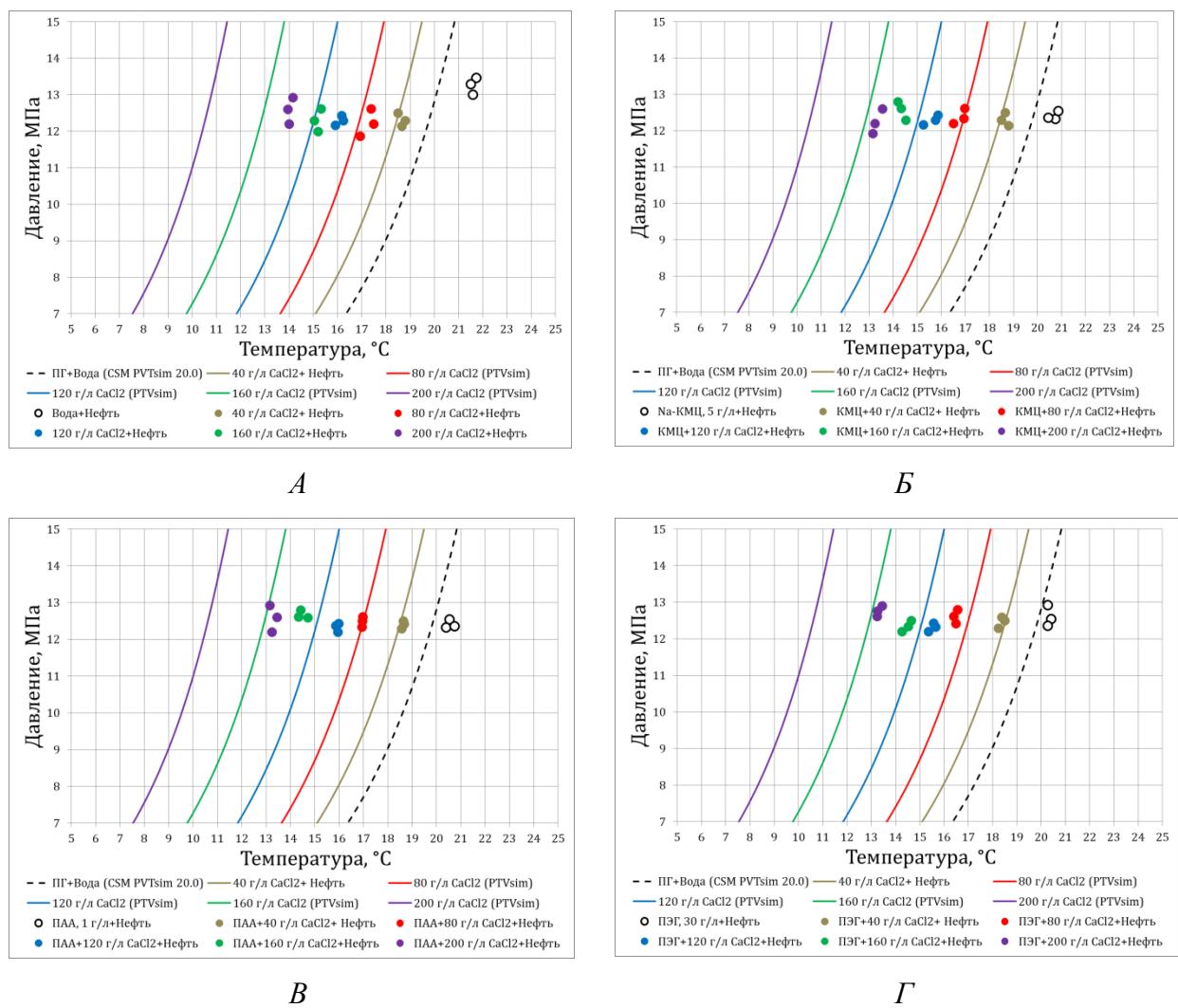


Рисунок 42 – Равновесные условия образования гидратов природного газа второй ступени в пористой среде, насыщенной смесями растворов полимеров с растворами  $\text{CaCl}_2$  и нефтью, где А – водные растворы  $\text{CaCl}_2$ , Б, В и Г – смеси растворов Na-КМЦ, ПАА и ПЭГ, соответственно

Изучение кинетических характеристик образования гидратов в системах, содержащих нефть, показало, что скорость ГО и степень превращения воды в гидрат значительно снижаются для систем с нефтью, приготовленных из растворов Na-КМЦ и ПАА, и достигают минимальных значений. Так, скорость ГО в растворах Na-КМЦ и ПАА в 12 и 31,5, а степень превращения воды в гидрат в 6 и 1,5 раза, соответственно, ниже, чем эти параметры при образовании гидратов в системах без нефти (табл. 16).

Степень превращения воды в гидрат в смеси растворов ПЭГ с нефтью увеличилась на 13,14% до 7,06%. Такой рост степени гидратообразования в системах с раствором ПЭГ можно связать с изначально низким значением степени превращения воды в гидрат в растворах ПЭГ.

Значения переохлаждения исследуемых систем снижаются до 3,17 – 3,91°C для воды и растворов ПАА и Na-КМЦ и до 6,1°C для раствора ПЭГ. Изменение значений переохлаждения в системах с ВНЭ, вероятно, связано с увеличением количества центров кристаллизации и содержанием естественных ПАВ в составе нефти, приводящих к более быстрому началу процесса гидратообразования.

Таблица 16 – Кинетические параметры образования гидратов природного газа из ВНЭ, полученных из растворов ПАА, Na-КМЦ, ПЭГ и дистиллированной воды и из растворов ПАА, Na-КМЦ, ПЭГ и дистиллированной воды в свободном состоянии

Полимер	Степень переохлаждения ( $\Delta T$ ), °C	Скорость ГО нормированная по воде, $\times 10^{-4}$ моль/с	Степень превращения воды в гидрат ( $W_h$ ), %
Дистиллированная вода	10,78	0,365	31,44
Дистиллированная вода + Нефть	3,17	0,020	9,93
ПАА	7,33	0,505	46,08
ПАА + Нефть	3,54	0,016	7,51
Na-КМЦ	10,44	0,343	11,58
Na-КМЦ + Нефть	3,91	0,018	7,71
ПЭГ	7,65	0,202	6,24
ПЭГ + Нефть	6,10	0,017	7,06

Изучение кинетических параметров ГО в смесях раствора  $\text{CaCl}_2$  с нефтью показало, что увеличение концентрации  $\text{CaCl}_2$  сначала приводит к резкому возрастанию скорости гидратообразования в 2,5 раза и степени превращения воды в гидрат на 8% с последующим снижением данных параметров практически на исходный уровень, как без добавления соли (рис. 43).

При этом, изменение скорости гидратообразования и степени превращения воды в гидрат в смесях растворов полимеров с нефтью и пластовой водой по мере увеличения количества соли в системе незначительно и находится в пределах статистической

погрешности. Степень переохлаждения во всех исследуемых системах увеличивается с ростом концентрации соли в смеси. Вероятно, увеличение значений кинетических характеристик процесса гидратообразования в системе «пористая среда – раствор  $\text{CaCl}_2$  – нефть» связано с особенностями распределения соли в объеме водной фазы и накоплением на границе раздела фаз природных ПАВ, увеличивающих скорость гидратообразования и степень превращения воды в гидрат.

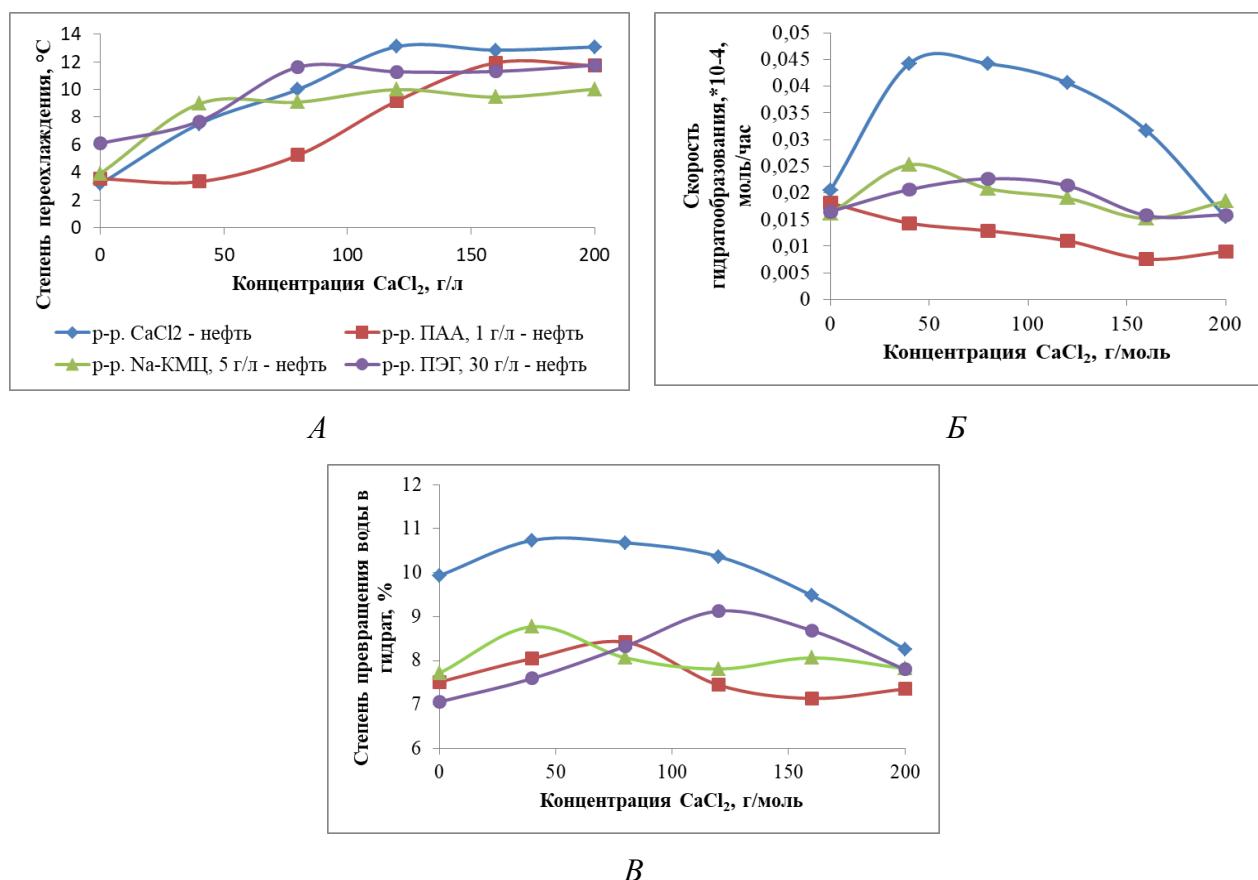


Рисунок 43 – Зависимость переохлаждения (А), скорости гидратообразования (Б) и степени превращения воды в гидрат (В) от концентрации раствора  $\text{CaCl}_2$  при гидратообразовании в системах «пористая среда – вода / раствор полимера – нефть – хлорид кальция»

Таким образом, показано, что в системе «пористая среда – вода / раствор полимера – нефть –  $\text{CaCl}_2$ » ингибирующие свойства соли как термодинамического ингибитора образования гидратов второй ступени выше, чем в системах без нефти, при этом действие соли как кинетического ингибитора в присутствии нефти не установлено, так как нефть в данном случае оказывает большее ингибирующее влияние на образование гидратов.

5.1. Расчет температуры добываемой водонефтяной эмульсии на устье добывающих скважин нефтяных месторождений юго-западной Якутии и оценка возможности образования гидратов природного газа

Далее были рассчитаны температуры добываемой нефти на устье добывающих скважин. Расчет проводился также как и для процесса закачки растворов вытеснения в пласт по формуле Намиота, однако исходные данные для расчета были изменены, так как при расчете учитывалось отрицательное изменение глубины при подъеме жидкости за счет изменение знака геотермического градиента (табл. 17).

В качестве теплоемкости добываемой жидкости использовали теплоемкость водонефтяной эмульсии с соотношением воды к нефти равным 80/20 массовых частей. Также за начальную температуру добываемой жидкости была взята пластовая температура. Как и при расчете температуры закачиваемого раствора вычисления проводили в два этапа: первый – для толщи грунта с положительной температурой от глубины залегания нефтяного пласта до нижней границы ММП, второй от нижней границы ММП до поверхности. Исходные данные для расчета приведены в таблице 17.

Таблица 17 – Исходные данные для расчета температуры добываемой жидкости на устье добывающей скважины

	Коэффициент теплопроводности горных пород ( $\lambda$ ), $\text{Вт}(\text{м}\cdot^{\circ}\text{C})$	Плотность горных пород ( $\rho_n$ ), $\text{кг}/\text{м}^3$	Геотермический градиент ( $\Gamma$ ), $^{\circ}\text{C}/\text{м}$	Диапазон глубин ( $z$ ), м	Радиус скважины ( $r_i$ ), см	Дебит жидкости ( $q$ ), $\text{дм}^3/\text{с}$	Температура добываемой жидкости в призабойной зоне скважины ( $T_v$ ), $^{\circ}\text{C}$	Температура нейтрального слоя ( $T_0$ ), $^{\circ}\text{C}$	Удельная теплоемкость раствора ( $C$ ), $\text{Дж}(\text{кг}\cdot^{\circ}\text{C})$
ПЕРВЫЙ ЭТАП									
Иреляхское ГНМ	3,17	2409	-0,0090	1452,5-700	8,4	5,79	13	13	3765
Среднеботубинское НГКМ	3,32	2367	-0,0085	1532,5-400	8,4	5,79	13	13	3765
Чаяндинское НГКМ	3,36	2361	-0,0083	1455-300	8,4	5,79	12	12	3765
Талаканское НГКМ	3,07	2446	-0,0071	1420-80	8,4	5,79	12	12	3765
Верхнечонское НМ	2,98	2360	-0,0077	1625-50	8,4	5,79	14,5	14,5	3765
ВТОРОЙ ЭТАП									
Иреляхское ГНМ	2,74	2047	-0,0040	700-0	8,4	5,79	5,08	0	3765
Среднеботубинское НГКМ	2,99	2395	-0,0071	400-0	8,4	5,79	4,49	0	3765
Чаяндинское НГКМ	3,02	2192	-0,0094	300-0	8,4	5,79	5,66	0	3765
Талаканское НГКМ	2,98	2636	-0,0625	80-0	8,4	5,79	5,62	2	3765
Верхнечонское НМ	1,60	1600	-0,1026	50-0	8,4	5,79	6,20	2	3765

Показано, что при продвижении к поверхности температура добываемой ВНЭ снижается. При этом по мере снижения мощности ММП в ряду рассматриваемых месторождений и с ростом продолжительности непрерывной добычи нефти из скважины температура добываемой нефти на устье добывающих скважин увеличивается (рис. 44).

Также на температуру добываемой жидкости на устье скважины влияет продолжительность непрерывной добычи. Так, например, в первые часы добычи жидкости на Иреляхском ГНМ, где мощность ММП достигает 700 метров, температура добываемой жидкости снижается до 1,7°C, через сутки температура составляет 7,7°C, через неделю – 9,1°C, через месяц – 9,7°C, через год – 10,4°C и через 2 года – 10,6°C.

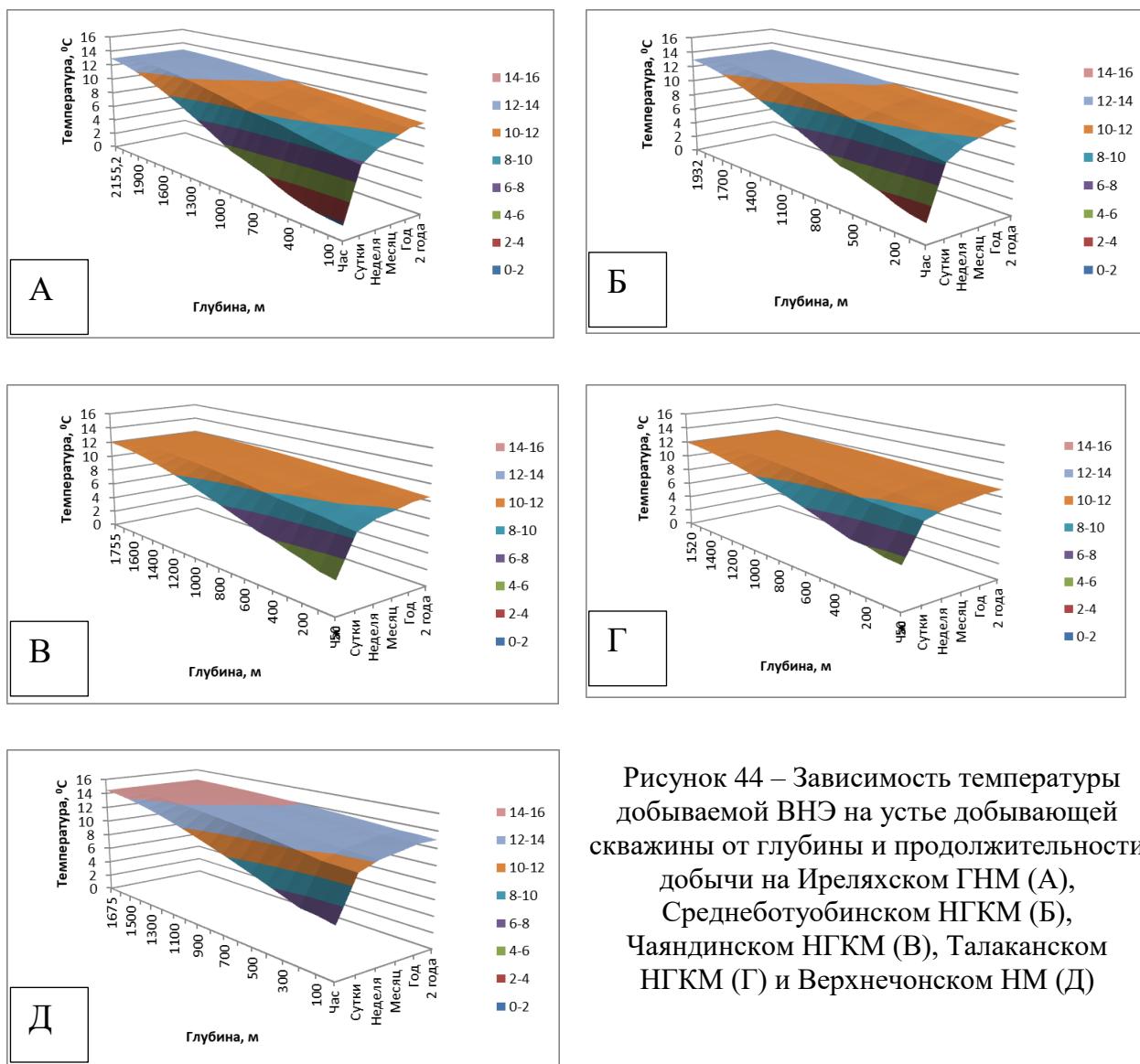


Рисунок 44 – Зависимость температуры добываемой ВНЭ на устье добывающей скважины от глубины и продолжительности добычи на Иреляхском ГНМ (А), Среднеботуобинском НГКМ (Б), Чаяндинском НГКМ (В), Талаканском НГКМ (Г) и Верхнечонском НМ (Д)

Установлено, что температура добываемой жидкости на 7,1-4,5°C ниже, чем температура закачиваемого в пласт раствора, где с увеличением мощности ММП разница температур увеличивается. Вследствие чего, можно предположить, что вероятность образования гидратов при добыче нефти выше, чем при закачке растворов в пласт.

Расчеты для смеси растворов полимеров и хлорида кальция с концентрациями 40, 80, 120, 160 и 200 г/л с нефтью показали, что соль большого влияния на температуру добываемой жидкости не оказывает.

Для определения возможности образования гидратов природного газа на устье добывающих скважин при добыче нефти, по полученным данным степени переохлаждения систем «Природный газ-вода/раствор полимера-песок-нефть» и «Природный газ-вода/раствор полимера-песок-раствор хлорида кальция-нефть» были построены зависимости температур гидратообразования, равновесных температур гидратообразования и температур добываемой ВНЭ на устье скважины от давления и продолжительности добычи (рис. 45). Давление на устье скважины принималось равным пластовому.

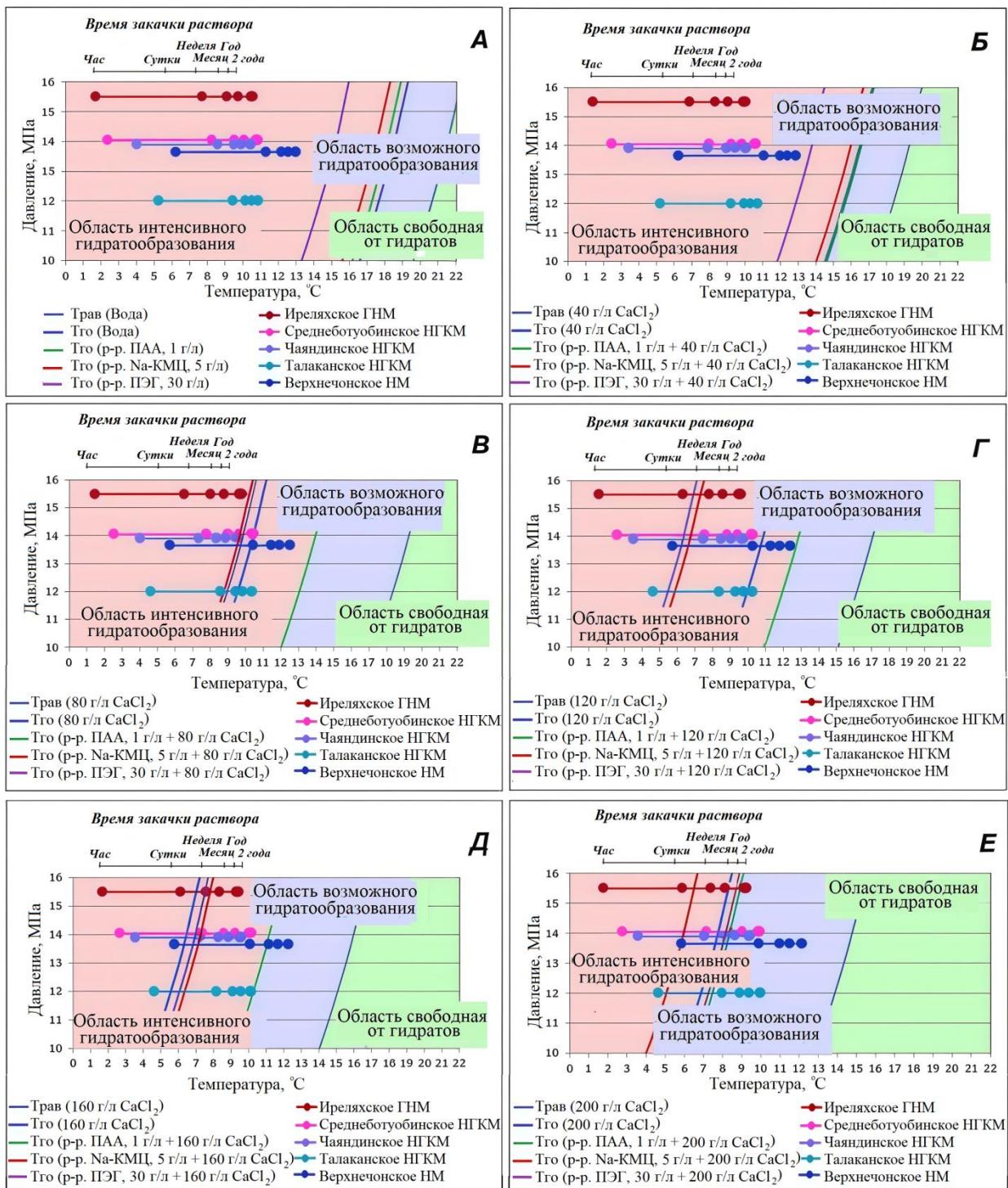


Рисунок 45 – Термобарические условия гидратообразования в зависимости от температуры, продолжительности добычи и концентрации раствора, где А – растворы полимеров, Б – Е – смесь растворов полимеров с раствором CaCl<sub>2</sub> (общая минерализация смеси равнялась Б – 40 г/л, В – 80 г/л, Г – 120 г/л, Д – 160 г/л и Е – 200 г/л)

Видно, что при добыче жидкости состоящей из ВНЭ с соотношением массовых частей нефти к воде (растворам полимеров) равным 20/80, термобарические условия на устье скважины находятся в области интенсивного образования гидратов. При этом, растворы полимеров в смеси с нефтью проявляют свойства кинетического ингибитора, так

как их кривые образования гидратов находятся в область низких температур относительно кривой образования гидратов в ВНЭ полученной из воды.

При добавлении в исследуемые системы хлорида кальция происходит смещение условий гидратообразования и равновесных условий в область низких температур, однако увеличение концентрации соли до 200 г/л приводит к переходу термобарических условий на устье скважин в область вероятного образования гидратов при продолжительности непрерывной добычи более суток для Талаканского и Верхнечонского месторождений, более недели для Чаяндинского и Среднеботуобинского НГКМ и более месяца для Иреляхского ГНМ. При этом с ростом концентрации соли растворы ПАА выступают в роли промоторов, а растворы Na-КМЦ и ПЭГ – ингибиторов гидратообразования.

Таким образом, показано, что при добыче нефти в виде ВНЭ риски образования гидратов природного газа на устье добывающих скважин выше, чем при закачке полимерных растворов в пласт, несмотря на то, что нефть является сильным кинетическим ингибитором образования гидратов природного газа.

В качестве примера практического применения полученных результатов можно рекомендовать недропользователям применять на месторождениях расположенных в зоне распространения ММП противогидратные составы на начальных этапах закачки растворов в пласт и проводить противогидратные мероприятия на всем протяжении добычи нефти.

## Заключение

1. Установлено, что применяющийся с системе ППД Иреляхского ГНМ высокоминерализованный раствор, а также растворы ПАА являются несовместимыми с пластовой водой хлоркальциевого типа, характерной для месторождений нефти юго-западной Якутии, вследствие выпадения в осадок при их смешении сульфата кальция и кальциевой соли акриламида, соответственно. Показано, что наиболее подходящим для применения в качестве вытесняющего агента с точки зрения нефтевытесняющих и стабильности реологических свойств являются растворы Na-КМЦ с концентрацией 5 г/л и ПЭГ с концентрацией 30 г/л.

2. Выявлены основные термобарические и кинетические закономерности при образовании гидратов природного газа в песчаных образцах, насыщенных растворами полимеров и их смесями с раствором  $\text{CaCl}_2$  и нефтью:

- установлено, что при образовании гидратов природного газа во всех исследованных системах происходит образование смеси гидратов метана с кубической структурой КС-І и гидратов переменного состава с кубической структурой КС-ІІ с высоким содержанием углеводородов C2–C4;
- установлено, что по влиянию на кинетические характеристики гидратообразования растворы ПАА можно отнести к кинетическим промоторам, а растворы Na-КМЦ и ПЭГ к кинетическим ингибиторам гидратообразования;
- в исследованной пористой среде свойства растворов  $\text{CaCl}_2$  как термодинамического ингибитора становятся менее выражеными при образовании гидратов структуры КС-ІІ по сравнению с расчетными равновесными условиями образования гидрата исходного природного газа в растворах  $\text{CaCl}_2$ , соответствующих концентраций вследствие увеличения в образуемых гидратах доли гомологов метана C2-C4;
- показано, что нефть во всех рассмотренных системах выступает в роли сильного кинетического ингибитора, кратно снижая скорость и степень превращения воды в гидрат, при этом значительно уменьшая степень переохлаждения пористой среды. Раствор хлорида кальция выступает в роли термодинамического ингибитора, однако величина смещения равновесных условий образования гидратов второй ступени больше, чем в системах без нефти и приближается к их расчетным значениям. Увеличение концентрации  $\text{CaCl}_2$  не приводит к значительному снижению кинетических характеристик процесса гидратообразования.

3. Расчет температур закачиваемых растворов и добываемой ВНЭ показал, что:

- температура закачиваемых растворов в призабойной зоне нагнетательных и ВНЭ на устье добывающих скважин с ростом мощности ММП снижается, а с увеличением

продолжительности закачки и добычи возрастает;

- при пластовом давлении для всех рассмотренных месторождений термобарические условия на устье добывающих и в призабойной зоне нагнетательных скважин находятся в области стабильности газовых гидратов вне зависимости от продолжительности воздействия;
- увеличение продолжительности закачки растворов полимеров в пласт, а также внесение в систему соли хлорида кальция приводит к смещению термобарических условий в призабойной зоне нагнетательных скважин из области интенсивного гидратообразования в область возможного образования газогидратов. А при добыче ВНЭ увеличение в ней концентрации хлорида кальция приводит переходу термобарических условий на устье добывающих скважин из области интенсивного гидратообразования в область вероятного образования гидратов только в случае большой продолжительности воздействия;
- риски образования газогидратов в нефтедобывающем оборудовании больше при добыче нефти, чем при закачке в пласт растворов вытеснения;

4. Наиболее подходящим для применения в качестве агента вытеснения на нефтяных месторождениях Непско-Ботуобинской антеклизы из-за влияния ММП, совместимости с пластовой водой, термобарических и кинетических особенностей гидратообразования в пористой среде, является раствор Na-KМЦ с концентрацией 5 г/л.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каширцев, В.А. Органическая геохимия нафтидов востока Сибирской платформы / В.А. Каширцев. – Якутск: ЯФ Изд-ва СО РАН, 2003. – 160 с.
2. Ситников, В.С. Геология и нефтегазовый потенциал юго-западных территорий Республики Саха (Якутия): реалии, перспективы, прогнозы / В.С. Ситников, Т.К. Баженова, И.А. Бурова и др. – СПб: ВНИГРИ, 2014. – 498 с.
3. Сафонов, А.Ф. Геология нефти и газа / А.Ф. Сафонов – Якутск: Якутский филиал Изд-ва СО РАН, 2000. – 166 с.
4. Конторович, А.Э. Нефтегазоносные бассейны и регионы Сибири / Непско - Ботуобинский регион / А.Э. Конторович, В.С. Сурков, А.А. Трофимук и др. – Новосибирск, 1994. – Вып.7. - 76 с.
5. Юрова, М.П. Перспективы освоения нефтегазоносных территорий Республики Саха (Якутия) / М.П. Юрова // Вести газовой науки. – 2011. – № 3(8). – С. 96-99.
6. Бакина, В.В. Древние карбонатные толщи Восточной Сибири и их нефтегазоносность / В.В. Бакина, А.Б. Горина, С.Л. Дмитриевский, Л.Н.Илюхин, и др. // Научный мир, Москва, 2000. – 104 с.
7. Дмитриевский А.Н., Томилова Н.Н., Юрова М.П., Рудое А.А. Вулканогенные природные резервуары Якутии / А.Н. Дмитриевский, Н.Н. Томилова, М.П. Юрова, А.А.. Рудое // М.: ГЕОС, 2002. – 100 с.
8. Россоховатская, Д. Недра становятся ближе / Д. Россоховатская // "Коммерсантъ Власть". – 2008. – №44. – С. 82-84.
9. Воробьев, В.С. Модель распространения терригенных коллекторов и засоленных песчано-гравелитистых отложений в пределах месторождений центральной части Непского свода / В.С. Воробьев, И.В. Чеканов, Я.С. Клиновая // Геология нефти и газа. – 2017. – № 3. – С. 47-60.
10. Филимонова, И. Нефть и газ Якутии: перспективы и ограничения / С. Моисеев, В. Немов, И. Проворная // Нефтегазовая вертикаль. – 2019. – № 20-21. – С. 32-42.
11. Атласов, Р.А. Основные газогелиевые месторождения непско-ботуобинской нефтегазовой области / Р.А. Атласов, М.В. Николаева, А.Г. Иванов, В.В. Верейкина // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2022. - №2(136). – С. 9-19

- 12 Мандельбаум М.М. Непско-Ботуобинская антеклиза: история выявления, геология, перспективы освоения / М.М. Мандельбаум, Г.А. Хохлов, В.А. Кондратьев // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. 2004. – №1. – С. 28-37
- 13 Воробьев, В.Н. Месторождения нефти и газа центральной части Непско-Ботуобинской антеклизы / В.Н. Воробьев, С.А. Моисеев, В.А. Топешко, В.С. Ситников // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. – 2006. – № 7. – С. 4-17.
- 14 Коваленко, И.А. Сейсмогеологическая модель отложений терригенного венда на северо-восточном склоне Непско-Ботуобинской антеклизы / И.А. Коваленко, Ю.И. Кузнецова, А.Ю. Калинин, А.А. Дучков // Геофизические технологии. – 2022. – № 3. – С. 85-95.
- 15 Конторович, А.Э. Тектоника вендурийского структурного яруса осадочного чехла Лено–Тунгусской нефтегазоносной провинции (Сибирская платформа) А.Э. Конторович, С.Ю. Беляев, А.А. Конторович, В.О. Красавчиков, М.М. Мандельбаум, С.А. Моисеев, А.Ф. Сафонов, В.С. Ситников, А.В. Хоменко // Геология и геофизика. – 2004. – Т. 45. – № 1. – С. 100–109.
- 16 Пономаренко, А.С. Геология залежей углеводородов, приуроченных к терригенным коллекторам Непско-Ботуобинской нефтегазоносной области / А.С. Пономаренко // Наука и техника в газовой промышленности. – 2021. – №1. – С. 3–10
- 17 Крючков, В.Е. Перспективы увеличения разведанных запасов углеводородов Чаяндинского нефтегазоконденсатного месторождения / В.Е. Крючков, А.А. Пензин // Вести газовой науки. – 2016. – №1 (25). –С. 34-39.
- 18 Данькина, Т. А. Литологическое строение улаханского нефтегазоносного горизонта на северо-востоке Непско-Ботуобинской антеклизы / Т. А. Данькина, А. М. Фомин // Известия Томского политехнического университета. Инженеринг георесурсов. – 2011. – № 318 (1). – С. 89-92
- 19 Решения четвертого Межведомственного регионального стратиграфического совещания по уточнению и дополнению стратиграфических схем венда и кембрия внутренних районов Сибирской платформы / СНИИГиМС. – Новосибирск, 1989. – 64 с.
- 20 Губина, Е.А. Венд-нижнекембрийский карбонатный нефтегазоносный мегакомплекс Непско-Ботуобинской нефтегазоносной области / Е.А. Губина // Нефтегазовая геология. Теория и практика. – 2011. – Т. 6. – №4. – 7 с.

- 21 Мельников, Н.В. Венд-кембрийский солеродный бассейн Сибирской платформы (Стратиграфия, история развития) / Н.В. Мельников – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009. – 148 с.
- 22 Готовцев, С.П. О геокриологической изученности южной части западной Якутии / С.П. Готовцев, И.В. Климовский // Природные ресурсы Арктики и Субарктики. – 2020. – Т. 25. – № 2. – С. 81-86.
- 23 Семенов, В. П. Геотермические условия Вилюйской синеклизы / В. П. Семенов, М. Н. Железняк // Криосфера Земли. – 2013. – Т. 17, № 4. – С. 3-10.
- 24 Вожов, В. И. Геотермические условия нефтегазоносности Сибирской платформы / В.И. Вожов, Ф.Г. Гураи, А.И. Сурнин // Советская геология. – 1983. – № 10. – С. 49-56.
- 25 Железняк, М.Н. Геотемпературное поле и криолитозона юго-востока Сибирской платформы: дис. д-ра геол.-минер. наук / М.Н. Железняк. – 2008. – 339 с.
- 26 Балобаев, В.Т. Подземные воды Центральной Якутии и перспективы их использования / В.Т. Балобаев, Л.Д. Иванова, Н.М. Никитина В.В. Шепелев, Н.С. Ломовцева, В.И. Скутин – Новосибирск : Издательство СО РАН. Филиал "Гео", 2003. - 135 с.
- 27 Янников, А.М. Перспективы использования глубокозалегающих водоносных горизонтов для закачки слабоминерализованных вод / А.М. Янников, С.А. Янникова, Зырянов И.В., А.Ю. Корепанов // Горная промышленность. – 2022. – №1. – С. 76-81.
- 28 Букаты, М.Б. Гидрогеологическое строение западной части Сибирской платформы / М.Б. Букаты // Геология и геофизика. – 2009. – № 11.– С. 1201–1217.
- 29 Дроздов, А. В. Особенности подмерзлотных рассолоносных систем алмазных месторождений на юге Западной Якутии / А.В. Дроздов, С.В. Каверин // iPolytech Journal. – 2012. – №1 (60). – С. 64-70.
- 30 Воробьев, В.Н. Месторождения нефти и газа центральной части непско – ботуобинской антеклизы / В.Н. Воробьев, С.А. Моисеев, В.А. Топешко, В.С. Ситников // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. – 2006. – № 7. – С. 4-17.
- 31 Косачук\_К вопросу о формировании нефтяных залежей месторождений НБА.pdf
- 32 Косачук, Г.П. Нефтегазоносность Астраханского свода: обз. инф. / Г.П. Косачук. – М.: ИРЦ Газпром, 2004. – 99 с.
- 33 Абукова, Л.А. Модели и механизмы нисходящей миграции УВ из осадочного чехла в приподнятые блоки фундамента / Л.А. Абукова // Нефтегазовая гидрогеология на

- современном этапе (теоретические проблемы, региональные модели, практические вопросы). – 2007. – С. 191–209.
- 34 Яковлев, Ю.И. Гидродинамическое обоснование выделения водонапорных систем депрессионного типа / Ю.И. Яковлев, Р.Г. Семашев // Геология нефти и газа. – 1982. – № 9.
- 35 Пономаренко, А.С. Особенности строения пустотного пространства ботубинского горизонта / А.С. Пономаренко // Вестник евразийской науки. – 2021. – № 13 (5). – 9 с.
- 36 Юрова, М.П. Разломно-блоковые модели залежей углеводородов Мирнинского свода Непско-Ботубинской антеклизы / М.П. Юрова, Н.Н. Томилова // Вести газовой науки. – 2012. – № 1 (9). – С. 139-147.
- 37 Моисеев, С.А. Трудноизвлекаемые запасы карбонатного комплекса венда и нижнего кембрия Непско-Ботубинской антеклизы / С.А. Моисеев, Е.Н. Кузнецова, В.А. Топешко // Интерэкско Гео-Сибирь. – 2015. – № 2 (1). – С. 105-109.
- 38 Бодунов, Е.И. Геохимическая характеристика газов и нефтей Ботубинского района Якутии / Е.И. Бодунов, А.Н. Изосимова, И.Н. Зуева и др. // Геология нефти и газа. – 1981. – № 8. – С. 20–29.
- 39 Анциферов, А.С. Непско-Ботубинская антеклиза – новая перспективная область добычи нефти и газа на Востоке СССР / А.С. Анциферов, В.Е. Бакин, В.Н. Воробьев и др. – Новосибирск: Наука, 1986. – 245 с.
- 40 Арчегов, В.Б. Блоковая делимость и нефтегазоносность Сибирской платформы / В.Б. Арчегов, Э.А. Базанов и др. // Нефтегазовая геология на рубеже веков. – 1999. – Т. 1: Фундаментальные основы нефтяной геологии. – С. 156–162.
- 41 Стоянов, С.С. Механизм формирования разрывных зон / С.С. Стоянов. – М.: Недра, 1977. – с. 143
- 42 Ивченко, О.В. Влияние разрывной тектоники на нефтегазоносность вендско-нижнекембрийских отложений южных районов Сибирской платформы (Непско-Ботубинская антеклиза и сопредельные территории) / О.В. Ивченко, Е.Е. Поляков, М.В. Ивченко // Вести газовой науки. – 2016. – № 1 (25). – С. 40-62.
- 43 Сафонов, А.Ф. Зоны нефтегазонакопления на северо-востоке Непско-Ботубинской антеклизы / А.Ф. Сафонов // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. – 2006. – № 7. – С. 18–24
- 44 Мельников, Н.В. Прогноз коллекторов в палеозойских отложениях Сибирской платформы / Н.В. Мельников // В кн.: Геология и нефтегазоносность Лено-Тунгусской провинции. – М.: Недра, 1977. – С. 146–150.

45. Абросимова, О.О. Особенности строения отложений Кембрийского комплекса в пределах Мирнинского выступа (Непско-Ботуобинская антеклиза) / О.О. Абросимова, С.И. Кулагин // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 316, № 1. – С. 48-52.
46. Роднова, Е.Н. Коллекторские свойства карбонатных пород в контактовых ореолах интрузивных траппов Тунгусской синеклизы. – В кн.: Литологическое изучение коллекторов нефти и газа. – М.: Недра, 1973. – С. 133-142.
47. Изюмченко, Д.В. Оценка и совместимость водных ресурсов Чаяндинского ГНМ для технического водоснабжения и заводнения / Д.В. Изюмченко, Г.П. Косачук, С.В. Буракова и др. // Газовая промышленность. – 2009. – № 11. – С. 43-46.
48. Истомин, В.А. О возможной гидратонасыщенности пористых сред низкотемпературных газовых залежей / В.А. Истомин, Д.В. Изюмченко, В.И. Лапшин [и др.]///Эффективность освоения запасов углеводородов. Науч.-техн. сб. в 4 ч. – 2010. – Ч. 2: Разработка и эксплуатация месторождений. Комплексные исследования нефтегазоконденсатных пластовых систем. – С. 32–45.
49. Шиц, Е.Ю. Исследование совместимости пластовой воды Иреляхского ГНМ с агентами поддержания пластового давления / Е.Ю. Шиц, А.Ф. Сафонов, А.Ф. Федорова, А.С. Портнягин // Нефтяное хозяйство. – 2008. – №1. – С. 82-86.
50. Воробьев, В.С. Причины засолонения терригенных пород в пределах Верхнечонского месторождения (Восточная Сибирь) / В.С. Воробьев, Я.С. Клиновая // Газовая промышленность. – 2017. – № 4 – С. 36-42.
51. Попов, В.Г. Литолого-гидрогохимическая роль плотностной конвекции в седиментационных бассейнах с галогенными формациями / В.Г. Попов // Литология и полезные ископаемые. – 2000. – № 4. – С. 413–420.
52. Пиннекер, Е.В. Основные гипотезы формирования состава концентрированных рассолов / Е.В. Пиннекер // Основы гидрогоеологии. Гидрогохимия. – Новосибирск: Наука, 1982. – С. 202–206.
53. Питьева, К.Е. Подземные воды палеозоя Северного Прикаспия / К.Е. Питьева. – М.: Изд-во МГУ, 1971. – 354 с.
54. Нигаматов, Ш.А. Прогноз зон засолонения песчаников ботуобинского горизонта на примере Чаяндинского месторождения (Восточная Сибирь) / Ш.А. Нигаматов, Л.Р. Исмагилова, А.Н. Бощенко // ПРО-Нефть – 2019. – № 3 – С. 35-40
55. Валяшко, М. Г. Геохимические закономерности формирования месторождений калийных солей / М. Г. Валяшко. – М. : Изд-во МГУ, 1962. – 398 с

- 56 Поливанова, А.И. Роль плотности и состава в перемещении растворов (по экспериментальным данным) / А.И. Поливанова // В кн.: Новые данные по геологии, геохимии и полезным ископаемым соленосных бассейнов. – Новосибирск: Наука, 1982. – С. 16–28.
- 57 Носарева С. П. Формирование и геохимические особенности рассолов южного Предуралья : дис. канд. геол.-мин. наук. – Пермь, 2007. – 166 с
- 58 Рыжов, А.Е. Структура порового пространства пород-коллекторов ботубинского горизонта Чаяндинского месторождения / А.Е. Рыжов, Т.А. Перунова, Д.М. Орлов // Вести газовой науки. – 2011. – №1 (6). – С. 162-174
- 59 Фукс, А.Б. О времени формирования физических свойств и состава пластовых УВ-систем Непско-Ботубинской НГО / А.Б. Фукс // Геология нефти и газа. – 1989. – № 2. – С. 46–49.
60. Чистякова, Н.Ф., Драванте В.В., Сивцев А.И. Современное геотемпературное поле венд-нижнекембрийских отложений Среднеботубинского нефтегазоконденсатного месторождения / Н.Ф. Чистякова, В.В. Драванте, А.И. Сивцев // Нефтегазовая геология. Теория и практика. – 2022. – Т.17. – №4. – [http://www.ngtp.ru/rub/2022/46\\_2022.html](http://www.ngtp.ru/rub/2022/46_2022.html)
- 61 Некрасов, И.А. Криолитозона северо-востока и юга Сибири и закономерности ее развития / И.А. Некрасов. – Якутск: Якутское книжное издательство, 1976. – 244 с.
- 62 Справочник по геологии нефти и газа, Недра, Москва, 1984. – 480 с.
- 63 Региональные и тематические геокриологические исследования: сборник статей под ред.: В. С. Якупова и И. В. Климовского / Новосибирск : Наука. Сибирское отделение, 1975. – 154 с.
- 64 Девяткин, В. Н. Температура в земной коре Якутии / В. Н. Девяткин // Геология и геофизика. – 1985. – Т. 26, № 6. – С. 145-148.
- 65 Фукс, А.Б. Пластовые углеводородные системы и продуктивность месторождений южной части Лено-Тунгусской нефтегазоносной провинции: автореф. дис. д-ра геол.-мин. наук / А.Б. Фукс. – М., 2000. – С. 32.
- 66 Филимонова И. Нефть и газ Якутии: перспективы и ограничения / И. Филимонова, С. Моисеев, В. Немов, И. Проворная // Нефтегазовая вертикаль. – 2019. – № 20-21. – С. 32-42.
- 67 Алексеев, Н.Н. Нефть и газ в структуре топливно-энергетического комплекса Республики Саха (Якутия): состояние и перспективы развития /Н.Н. Алексеев, В.С. Ситников, Н.А. Петров, Е.А. Тетерина // Вестник СВФУ. – 2011. – №4. – С. 44-48.

- 68 Генеральная схема развития нефтяной отрасли Российской Федерации на период до 2020 года: Приказ Министерства энергетики РФ от 6 июня 2011 года №212 // Министерство Энергетики Российской Федерации. - <https://policy.asiapacificenergy.org/sites/default/files/General%20Scheme%20for%20the%20Development%20of%20Gas%20Industry%20until%202030%20%28RU%29.pdf>
- 69 Ахметов, Н.З. Причины ухудшения проницаемости призабойной зоны добывающих скважин во времени по восточно-сулевской площади. НТЖ / Н.З. Ахметов, В.Г. Фадеев, М.М. Салихов, И.Г. Газизов // Нефтегазопромысловое дело. – 2003. – №12. – С. 31-34.
- 70 Борисов, Ю.П. Влияние неоднородности пластов на разработку нефтяных месторождений/ Ю.П. Борисов, В.В. Воинов, З.К. Рябинина. - М.: Недра, 1970. - 288 с.
- 71 Губанов, Б.Ф. Исследование и разработки методов и технических средств увеличения нефтеотдачи путем повышения охвата пластов воздействием// Автoreферат на соискание ученой степени д-ра. техн. наук. – М.: ВНИИнефть. – 1982. – 36 с.
- 72 Green Don W. Enhanced oil recovery / W. Green Don Green; G. Willhite Paul (Ed) // Society of Petroleum Engineers'Richardson, Texas, Second Printing. – 2003. – p. 545.
- 73 Ермилов, О.Е. Физика пласта, добыча и подземное хранение газа / О.Е. Ермилов, В.В. Ремизов, А.И. Ширковский, Л.С. Чугунов. – М.: Наука. – 1996. – 541с.
- 74 Салихов, М.М. Технологии восстановления продуктивности добывающих скважин. НТЖ / М.М. Салихов, Р.Б. Рафиков, И.Г. Газизов, Р.М. Шайхутдинов // Нефтегазопромысловое дело. – 2003. – №12. – С.42-47.
- 75 Ягафаров, А.К. К вопросу применения неионогенных ПАВ низких концентраций в нефтепромысловом деле / А.К.Ягафаров, Н.П. Кузнецов, И.А. Кудрявцев и др. // Нефтегазопромысловое дело. – 2004. – №11. – С.16-18.
- 76 Мангазеев, В.П. Рациональное использование попутного нефтяного газа с целью увеличения нефтеотдачи пластов / В.П. Мангазеев, М.А. Городников, Ю.А. Целищев и др. // Тезисы докладов II Международной конференции по химии нефти .г. Томск. – 1994. – С.124.
- 77 Григорашенко, Г. И. Применение полимеров в добыче нефти/ Г.И. Григорашенко, Ю.В. Зайцев, В.В. Кукин и др. - М.: Недра, 1978. - 213 с.
- 78 Лысенко, В.Д. Инновационная разработка нефтяных месторождений / В.Д. Лысенко. – М.: Недра, 2000. – 516 с.

- 79 Газизов, А.Ш. Полимердисперсная композиция для повышения охвата пластов воздействием / А.Ш. Газизов // Сб. трудов ВНИПИнефтепромхим. – 1987.— Казань, – С. 85-93.
- 80 Мамедов, Ю.Г. Мировой опыт изучения и внедрения физико-химических методов увеличения нефтеотдачи пластов / Ю.Г. Мамедов // ЖРХО им. Менделеева. – 1995. – Т. 39. – № 5. – С. 13-16.
- 81 Сидоров, И.А. Физико-химические методы увеличения охвата пластов заводнением за рубежом/ И.А. Сидоров, Ю.А. Подщубный, В.А. Кан – М.: ВНИИОЭНГ, ОЗЛ, 1982. – 35 с.
- 82 Сургучев, М.Л. Физико-химические микропроцессы в нефтегазоносных пластах/ М.Л. Сургучев, Ю.В. Желтое, Э.М. Симкин. М.: Недра, 1984. – 215 с.
- 83 Халимов, Э.М. Технология повышения нефтеотдачи пластов/ Э.М. Халимов, Б.И. Леви, В.И. Дзюба и др. – М.: Недра, 1984. – 271 с.
- 84 Хисамов, Р.С. Увеличение охвата продуктивных пластов воздействием/ Р.С. Хисамов, А.А. Газизов, А.Ш. Газизов – М.: ОАО «ВНИИОЭНГ», 2003. – 568 с.
- 85 Liu, S. Alkaline surfactant polymer enhanced oil recovery process/ S. Liu// Rice University. Houston. Texas. – 2008. – p. 222.
- 86 Taylor, K. Development of a flow injection analysis method for the determination of acrylamide copolymers in oilfield brines/ K. Taylor, R. Burke, H. Nasr- El-Din, L. L. Schramm// 15th SPE Internationla Symp. Oilfield Chemistry, San Antonio, TX, – 1995. – p. 691-700.
- 87 Манырин, В.Н: Физико-химические методы увеличения нефтеотдачи при заводнении/ В.Н. Манырин, И.А. Швецов. — С: Самар. Дом печати, 2002. — 392;с.
- 88 Сидоров, И.А. Применение растворов полиакриламида для ограничения притока вод в нефтяные скважины / И.А. Сидоров. - М.: ВНИИОЭНГ, ОЗЛ. - 1976. - 58 с.
- 89 Гарейшина, А.З. Биологическая деструкция полимерных растворов, применяемых для повышения\*нефтеотдачи пласта/ А.З. Гарейшина, А.Ш. Газизов, Л.И. Яюс// РНТС. Нефтепромысловое дело. – 1984. – № 8. – С. 18-19.
- 90 Ревизский, Ю.В. Идентификация физико-химических процессов при химическом воздействии на продуктивный коллектор/ Ю.В. Ревизский, А.С. Шайхлисламова, В.П. Будтов и др// Нефтяное хозяйство. – 1995. – № 7. – С. 50-52.
- 91 Lake, L. W., Enhanced Oil Recovery/ L. W. Lake, eds// Englewood Cliffs, New Jersey, Prentice-Hall; – 1989. – p. 550.

- 92 Мищенко, И.Т. Особенности, разработки нефтяных месторождений1 с трудноизвлекаемыми запасами/ И.Т. Мищенко, А.Т. Кондратюк. – Нефть и газ, 1996. – 190 с.
- 93 Способ повышения нефтеотдачи пластов/ Г.Н. Позднышев и др. - Патент РФ № 2266398 С2, Бюл. № 1, 01.06.2007.
- 94 Демахин, С.А. Изучение влияния гидрофобизирующих составов • на водонасыщенность и проницаемость призабойной зоны нефтяного пласта/А.Г. Демахин, В.Б. Губанов// Нефтепромысловое дело. — 2009. – № 6. – С. 25-27.
- 95 Дунаев, В.Ф. Экономика предприятия нефтяной и газовой промышленности / В.Ф. Дунаев, В.А. Шпаков, Н.П. Епифанова, В.Н. Лындик. – М. ФГУП Изд-во «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2006. – 153 с.
- 96 Кабиров, М.М. Повышение нефтеотдачи неоднородных пластов / М.М. Персиянцев, М.М. Кабиров, Л.Е. Ленченкова. – Уфа: Издательство УГНТУ, 1998. – 255 с.
- 97 Шевчук, А.В. Экономика природопользования (теория и практика)/ А.В. Шевчук. – М.: НИА-Природа, 1999. – 308 с.
- 98 Газизов, А.А. Об одном критерии эффективности разработки нефтяной залежи заводнением/ А.А. Газизов, А.Ш. Газизов, А.И. Никифоров// Нефтяное хозяйство. – 2001. – № 7. – С. 42-43.
- 99 Михайлов, Н.Н. Физико-геологические проблемы доизвлечения остаточной нефти из заводненных пластов / Н.Н. Михайлов // Нефтяное хозяйство. — 1997. – №41. –С. 14-17.
- 100 ОСТ-39-195-86. Нефть. Метод определения коэффициента вытеснения нефти водой в лабораторных условиях. М.: изд-во Мпннефтепрома, 1986, - 19 с.
- 101 Гарейшина, А.З. Разработка способов предотвращения биодеструкции полиакриламидов/ А.З. Гарейшина, А.Ш. Газизов, Г.У Ожиганова и др. // ЭИ Нефтепромысловое дело. - 1987. - С. 11-13.
- 102 Ревизский, Ю.В. Идентификация физико-химических процессов при химическом воздействии на продуктивный коллектор/ Ю.В. Ревизский, А.С. Шайхлисламова, В.П. Будтов и др./ Нефтяное хозяйство. – 1995. – № 7. – С. 50-52.
- 103 Алмаев, Р.Х. Применение композиций полимеров и НПАВ для вытеснения нефти / Р.Х. Алмаев // Нефтяное хозяйство. –1993. – № 12. – С. 22-24.
- 104 Алтунина, Л.К. Увеличение нефтеотдачи пластов композициями ПАВ / Л.К. Алтунина, В.А. Кувшинов. – Н.: Наука, 1995. – 198 с.

- 105 Бабалян, Г.А. Разработка нефтяных месторождений с применением поверхностноактивных веществ // Г.А. Бабалян, Б.И. Леви, А.Б. Тумасян, Э.М. Халимов - М.: Недра, 1983. - 216 с.
- 106 Бриза, К. Новые технологии увеличения нефтеотдачи пластов, используемые на месторождениях Южной Моравии в Чешской Республике/ К. Бриза, А.В. Петухов// Проблемы разработки и эксплуатации месторождений высоковязких нефей и битумов: Материалы научно-технической конференции / под ред. Н.Д. Цхадая. – Ухта: УГТУ. – 2010. – С. 109-116.
- 107 Ленченкова, Л. Е. Повышение нефтеотдачи пластов физико-химическими методами/ Л. Е. Ленченкова-М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 1998. – 394 с.
- 108 Picha, F. J. Geology and hydrocarbon resources of the Outer Western Carpathians and their foreland, Czech Republic/ F. J. Picha, Z. Stráník, J. Krejci// in Golonka J. and Picha F. J., eds., The Carpathians and their foreland: Geology and hydrocarbon resources. AAPG Memoir 84. – 2006. – p. 49-175.
- 109 Thomas, C. P. Surfactant-based enhanced oil recovery mediated by naturally occurring microorganisms/ C. P. Thomas, eds// Soc. Petrol. Eng. Reservoir Eng., Washington. – 1993. – p. 421.
- 110 Горбунов, А.Т. Щелочное заводнение / А.Т. Горбунов, Л.Н. Бученков. – М:: Недра, 1989. – 159 с.
- 111 Позднышев, Г.Н. Перспективные способы добычи; нефти и ликвидации нефтяных загрязнений / Г.Н. Позднышев, В.Н. Манырин,, А.Г. Савельев. – Самара; Издательский дом «БАХРАХ-М», 2004. - 440 с
- 112 Чайковская, Н.П. Исследования в области разработки физико-химических методов выравнивания профиля приемистости нагнетательных скважин// Автореферат дис. на соискание ученой степени канд. техн. наук. — М., 1974. – 17 с.
- 113 Горбунов, А.Т. Применение оторочек мицеллярных растворов для увеличения нефтеотдачи пластов/ А.Т. Горбунов, Д.П. Забродини др// Нефтяное хозяйство. – 1976. – № 6. – С. 43-44.
- 114 Schramm, L. L. Surfactants - Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry/ L. L. Schramm, F Wassmuth, K Mannhart (Ed)// Cambridge University Press, Cambridge, London, – 2000. – 621 p.
- 115 Бурже, Ж.П. Термические методы повышения нефтеотдачи пластов / Сурио М., Комбарну М. – М.: Недра, 1988. – 422 с.

- 116 Желтов, Ю.В. Разработка сложнопостроенных месторождений вязкой нефти в карбонатных коллекторах / Ю.В. Желтов, В.И. Кудинов, Г.Е. Малофеев. – М.: Из-во «Нефть и газ», 1997. – 256 с.
- 117 Крейнин Е.В: Новая термическая технология; добычи вязких нефтей// Нефтяное хозяйство.- 2008: - №1.- С. 73-74.
- 118 Кудинов, В.И. Основы нефтегазопромыслового дела / В .И. Кудинов. – Москва-Ижевск: Институт компьютерных исследований, Удмуртский госуниверситет, 2004. – 720 с.
- 119 Хисамов, Р.С. Управление заводнением и процессами повышения нефтеотдачи пластов. НТЖ / Р.С. Хисамов, А.И. Фролова, М.З. Тазиев и др. // Нефтегазопромысловое дело. – 2003. – №6. – С. 19-26.
- 120 Файзуллин, И.Н. Анализ эффективности методов увеличения нефтеотдачи пластов на залежи горизонта Д1 Абдрахмановской площади. НТЖ / И.Н. Файзуллин, С.А. Яковлев, В.Т. Владимиров и др. // Нефтегазопромысловое дело. – 2002. – №5. – С. 10-16.
- 121 Орлов, Г.А. Сборник инструкций, регламентов и РД по технологиям ОПЗ пластов и стимуляции работы скважин / Г.А. Орлов. – Альметьевск, ОАО «Татнефть», 1998.
- 122 Покладок, О.Л. Структурно-механические и поверхностные свойства наполненных полимерных комплексов / О.Л. Покладок, Л.М. Труфакина // Материалы 6-ой Международной конференции Химия нефти и газа. Томск. – 2006. – С. 340-344.
- 123 Каушанский, Д.А. Создание и промышленное внедрение технологии физико-химического воздействия на продуктивные пластины нефтяных месторождений полимерно-гелевой системой «ТЕМПОСКРИН» // Д.А. Каушанский, В.Б. Демьяновский, М.Д. Батырбаев // Нефтегазопромысловое дело. – 2006. – №8. – С. 28-37.
- 124 Судобин, Н.Г. Композиции для повышения нефтеотдачи на основе биополимера и НА-КМЦ (карбометилцеллюлозы) /Н.Г. Судобин, В.В. Балакин, А.М. Полищук и др. // Материалы 5-ой международной конференции Химия нефти и газа. Томск. 2003. – С. 240-242.
- 125 Гимазова, Г. К. Обзор методов увеличения нефтеотдачи пласта путем потокоотклонения и выравнивания профиля приемистости Г.К. Гимазова, А.К. Вахитова, А.А. Верховых, А.А. Елпидинский // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – №4. – С. 257-262.

- 126 Шелепов, В.В. Способ повышения нефтеотдачи пластов методом заводнения / В.В. Шелепов, Г.Н. Позднышев, К.В. Стрижнев, Е.А. Румянцева // Интервал. – 2005. – №4(5). – С. 34-38.
- 127 Алтунина, Л.К. Композиции для увеличения нефтеотдачи пластов с регулируемыми щелочностью и вязкостью / Л.К. Алтунина, В.А. Кувшинов, Л.А. Стасьева // Тезисы докладов II Международной конференции по химии нефти .г. Томск. – 1994. – С. 130-131.
- 128 Алтунина, Л.К. Концепция саморегулирования в методах повышения нефтеотдачи / Л.К. Алтунина, В.А. Кувшинов // Материалы III Международной конференции по химии нефти и газа. г. Томск. –1995. – С. 9-12.
- 129 Алтунина, Л.К. Нефтеорганические гели для увеличения нефтеотдачи неоднородных пластов с высокой температурой / Л.К. Алтунина, В.А. Кувшинов // Нефтяное хозяйство. – 1995. – №4. – С.10.
- 130 Федоров, К.М. Математическое моделирование процесса обработки нагнетательных скважин гелеобразующим составом ГАЛКА / К.М. Федоров, Н.М. Гаврилова // Материалы IV Международной конференции Химия нефти и газа. г. Томск. –1997. – Т.1. – С. 443-448.
- 131 Селимов, Ф.А. Разработка гелеобразующего реагента «КАРФАС» и результаты проведения ОПР / Ф.А. Селимов, С.А. Блинов и др. // Материалы IV международной конференции Химия нефти и газа. г. Томск. –1997. – Т.1. – С.77-81.
- 132 Сургучев, М.Л. Методы контроля и регулирования процесса разработки нефтяных месторождений. — М., Недра, 1968, — 300 с.
- 133 Рогачев, М.К. Борьба с осложнениями при добыче нефти / М.К. Рогачев, К.В. Стрижнев. –М.: Недра, 2006.–295 с.
- 134 Миловидов, К.Н., Мировая практика применения методов повышения нефтеотдачи. / К.Н. Миловидов, Т.И. Колчанова // Нефтегазопромысловое дело. – 2002. – №8. – С.46-48.
- 135 Ягафаров, А.К. К вопросу применения неионогенных ПАВ низких концентраций в нефтепромысловом деле / Ягафаров А.К., Н.П. Кузнецов, И.А. Кудрявцев и др. // Нефтегазопромысловое дело. – 2004. – №11. – С.16-18.
- 136 Истомин, В.А. Самоконсервация газовых гидратов / В.А. Истомин, В.С Якушев., Н.А. Махонина и др. // Газовые гидраты. – 2006. – С. 36-46.;
- 137 Sloan, E.D. Clathrate hydrate of natural gases, Second Edition: Marcel Dekker Inc., Publishers, New York, 1998 – 705 p.

- 138 Грайсман, А.Г. Теплофизические свойства газовых гидратов / А.Г. Грайсман. – Новосибирск: Наука, 1985. – 94 с.
- 139 Ripmeester, J.A. A new clathrate hydrate structure / J.A. Ripmeester, J.S. Tse, C.I. Ratcliffe, B.M. Powell // Nature. – 1987. – №325. – P.135–136
- 140 Udachin, K.A. Single crystal diffraction studies of structure I, II and H hydrates: structure, cage occupancy and composition / K.A. Udachin, C.I. Ratcliffe, J.A. Ripmeester // J. Supramol. Chem. – 2002. –V. 2. – P. 405–408.
- 141 Макогон, Ю.Ф. Эффект самоконсервации газовых гидратов / Ю.Ф. Макогон // ДАН. – 2003. – Т. 390. – №1. – С. 85-89.
- 142 Waseda, A. Organic geochemistry of gas, gas hydrate, and organic matter from JAPEX/JNOC/GSC et al. Mallik SL-38 gas hydrate production research well / A. Waseda, T. Ushida // Geological Survey of Canada. Bulletin. 2005. – № 585.
- 143 Bily, C. Natural gas hydrates in the Mackenzie Delta, Northwest Territories C. Bily, J.W.L. Dick // Canadian Petroleum Geology Bulletin. – 1974. – P. 340–352.
- 144 Majorowicz, J.A. Natural Gas Hydrates in the Offshore Beaufort–Mackenzie Basin – Study of a Feasible Energy Source II / J.A. Majorowicz, P.K. Hannigan // Natural Resources Research. – 2000. – Vol. 9. – No. 3. – P. 201–214.
- 145 Dallimore, S.R. Scientific Results from JAPEX/ JNOC/GSC Mallik 2L-38 Gas Hydrate Research Well, Mackenzie Delta, Northwest Territories, Canada / S.R. Dallimore, T. Uchida, T.S. Collett [eds]. // Geological Survey of Canada. – 1999. – № 544. – 403 p.
- 146 Dallimore, S. Overview of the 2002 Mallik gas hydrate productin research well program / S. Dallimore, T. Collett, T. Uchida, et al. // Proceedings of the Fourth International Conference on Gas Hydrates, Yokogama, May 19-23, 2002. – P.175-178.
- 147 Истомин, В.А. Газовые гидраты в природных условиях / В.А. Истомин, В.С. Якушев. М., Недра, 1992. – 235 с.
- 148 Collet, T.S. Permafrost associated gas hydrate. In book Natural gas hydtare in oceanic and permafrost environments / T.S Collet., S.R. Dallimore // Ed. By M.D. Max, 2000. – 414 p
- 149 Zhu, Y. Gas hydrate in the Qilian Mountain permafrost, Qinghai, Northwest China / Y. Zhu, Y. Zhang, H. Wen, Z. Lu, P. Wang // Acta Geol. Sin. – 2010. – № 84 (1).– P. 1–10.
- 150 Lu, Z. Gas hydrate occurrences in the Qilian Mountain permafrost, Qinghai Province, China / Z. Lu, Y. Zhu, Y. Zhang, et al. // Cold Regions Science and Technology, Volume 66, Issues 2–3, May 2011. – P. 93–104.
- 151 Zhao, X. Gas hydrate formation and its accumulation potential in Mohe permafrost, China / X. Zhao, J. Deng, J. Li, et. al. // Marine and Petroleum Geology. – 2012. – №35(1). – P. 166–175.

- 152 Li, B. The mechanism and verification analysis of permafrost- associated gas hydrate formation in the Qilian Mountain, Northwest China / B. Li, Y. Sun, W. Guo, et al. // *Marine petroleum geology*. – 2017. – №86. – P. 787–797.
- 153 Dai, J. Genetic types of gas hydrates in China / J. Dai, Y. Ni, S. Huang, W. Peng, et al. // *Petroleum Exploration and Development*. – 2017. – №44 (6). – P. 837–848.
- 154 Lau, H.C. Some technical considerations of gas-hydrate development from Chinese permafrost regions / H.C. Lau, M. Zhang, J. Wang, L. Pan // *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*. – 2020. – №23 (1). – 19 p.
- 155 Макогон, Ю.Ф. Мессояха – газогидратная залежь, роль и значение / Ю.Ф. Макогон, Р.Ю. Омельченко // Геология и полезные ископаемые мирового океана. – 2012. – № 3. – С. 5–19.
- 156 Агалаков, С.Е. Геологогеофизические предпосылки существования газогидратов в туронских отложениях Восточно-Мессояхского месторождения / С.Е. Агалаков, А.Р. Курчиков, А.Н. Бабурин // Геология и геофизика. – 2001. – Т. 42. – № 11(12). – С. 1785–1791.
- 157 Макогон, Ю.Ф. Предупреждение образования гидратов при добыче и транспорте газов / Ю.Ф. Макогон, , Г.А. Саркисьянц. – М.: Недра, 1966. – 187 с.
- 158 Закиров, С.Н. Влияние процесса разложения гидратов на разработку Мессояхского месторождения / С.Н. Закиров., Д.А. Дубровский, В.М. Толкач. – М.: ВНИИЭгазпром, 1989. – 84 с.
- 159 Гинсбург, Г.Д. Геологические модели газогидратообразования / Г.Д. Гинсбург, В.А. Соловьев // Литология и полезные ископаемые. – 1990. – №2. – С.76–87
- 160 Гинсбург, Г.Д. О гидратах в недрах Мессояхского месторождения / Г.Д. Гинсбург, А.А. Новожилов // Газовая промышленность. – 1997. – №2. – С. 18–20.
- 161 Миловидов К. Н. Мировая практика применения методов повышения нефтеотдачи / К. Н. Миловидов, Т. И. Колчанова // Нефтегазопромысловое дело. – 2002. – С. 46-48.
- 162 Чэнь, Цюань. Опыт применения полимерного заводнения на дацинском месторождении Китая / Чэнь Цюань, Ци Чуниан, Сяо Гуйпин и др. // Нефтепромысловое дело. – 2002. – № 8. – С. 40 – 41.
- 163 Макогон, Ю.Ф. Гидраты природных газов / Ю.Ф.Макогон. – Москва: Недра, 1974. – 208 с.
- 164 Троицкий, В.М. Физическое моделирование процессов гидратообразования в режиме фильтрации природного газа в поровой среде Чаяндинского нефтегазоконденсатного месторождения / В.М. Троицкий, А.Ф. Соколов, В.А.

- Истомин, С.Г. Рассохин, В.П. Ваньков, А.В. Мизин, А.Е. Алеманов // Вести газовой науки. – 2015. – № 4(24). – С. 99-109
- 165 Булейко, В.М. Фазовое поведение углеводородных систем в водонасыщенном песчаном коллекторе при условиях гидратообразования / В.М. Булейко, Г.А. Вовчук, Б.А. Григорьев, В.А. Истомин // Вести газовой науки. – 2014. – № 4(20). – С. 156-163.
- 166 Seo, Y. Structure and Composition Analysis of Natural Gas Hydrates:  $^{13}\text{C}$  NMR Spectroscopic and Gas Uptake Measurements of Mixed Gas Hydrates / Y. Seo, S.-P. Kang, W. Jang // The Journal of Physical Chemistry A. – 2009. – № 113(35). – P. 9641-9649.
- 167 Kang, S.-P. Formation characteristics of synthesized natural gas hydrates in meso- and macroporous silica gels / S.-P. Kang, J.W. Lee // The Journal of Physical Chemistry B. – 2010. – № 114. – P. 6973–6978.
- 168 Pan, M. Unraveling the Role of Natural Sediments in sII Mixed Gas Hydrate Formation: An Experimental Study / M. Pan, J.M. Schicks // Molecules. – 2023. – № 28(5887). – P.1-18.
- 169 Zaripova, Y. Influence of water saturation, grain size of quartz sand and hydrate-former on the gas hydrate formation / Y. Zaripova, V. Yarkovoi, M. Varfolomeev, R. Kadyrov, A. Stoporev // Energies. – 2021. – № 5. – Vol. 14. – P. 1–15.
- 170 Klapp, S.A. Microstructures of structure I and II gas hydrates from the Gulf of Mexico / S.A. Klapp, G. Bohrmann, W.F. Kuhs, M. Murshed, T. Pape, H. Klein, K.S. Techmer, K.U. Heeschen, F. Abegg // Marine and Petroleum Geology. – 2010. – № 27(1). – P. 116-125.
- 171 Чувилин, Е.М. Фазовые переходы воды в газонасыщенных грунтах / Е.М. Чувилин, Е.В. Перлова, Н.А. Махонина, В.С. Якушев // Геология и геофизика. – 2002. – Т. 43. – № 7. – С. 685-693.
- 172 Чувилин, Е.М. Исследования формирования мерзлых гидратосодержащих пород. Е.М. Чувилин, Е.В. Козлова // Криосфера Земли. – 2005. – Т. 9. – № 1. – С. 73–80.
- 173 Чувилин, Е.М. Экспериментальное изучение образования гидратов  $\text{CO}_2$  в поровом пространстве промерзающих и мерзлых пород / Е.М. Чувилин, О.М. Гурьева // Криосфера Земли. – 2009. – Т.13.– № 3. – С. 70–79.
- 174 Чувилин, Е.М. Гидратообразование в мерзлых и оттаивающих метанонасыщенных породах / Е.М. Чувилин, Д.А. Давлетшина, М.В. Лупачик // Криосфера Земли. – 2019. – Т. 23. – № 2. – С. 50–61.
- 175 Chuvilin, E. Formation of Metastability of Pore Gas Hydrates in Frozen Sediments: Experimental Evidence / E. Chuvilin, D. Davletshina, B. Bukhanov // Geosciences. – 2022. – № 11. – Vol. 12. – P. 419.

- 176 Molokitina, N.S. Dissociation mechanisms at temperatures below the ice melting point for gas hydrates formed from «dry water» / N.S. Molokitina, L.S. Podenko, A.N. Nesterov, A.M. Reshetnikov, A.O. Drachuk, V.P Melnikov., A.Y. Manakov // Proceedings of the 8 th International Conference on Gas Hydrates (ICGH) Beijing, China. 28 July–2 August 2014.
- 177 Дияшев, Р.Н. Технологическая схема разработки Иреляхского газонефтяного месторождения / Р. Н. Дияшев. – Бугульма: В-КРО РАЕН и ТатНИПИнефть, 2000. – 339 с.
- 178 Практическое руководство к определению основных химических компонентов поверхностных вод: Учебно-методическое пособие / Сост. Лабутина Т.М. – Якутск: ЯФ ГУ «Изд – во СО РАН», 2004. – 56 с.
- 179 Рубина, Х.М. Практикум по физической и коллоидной химии / Х.М. Рубина, Л.А. Добринская и др. – М., «Высш. Школа», 1972. – 152 с.
- 180 ГОСТ 33-82 Метод определения вязкости растворов стеклянным вискозиметром. – М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1982 г. – 19 с.
- 181 Богословский, А. В. Устройство и принцип действия вискозиметра «Виброскан» / А. В. Богословский. – Томск: ИХН СО РАН, 2007. – 36 с.
- 182 ГОСТ 3900-83 Метод определения плотности растворов ртутным ареометром. – М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1985. – 36 с.
- 183 Шейдергер, А.Д.. Физика течения жидкости через пористые срезы / А.Д. Шейдергер. – М.: Мир, 1960. – 319 с.
- 184 Ломтадзе, В.Д. Физико-механические свойства горных пород / В.Д. Ломтадзе. – Л.: Недра, 1990. – 328 с.
- 185 Гиматудинов, Ш.К. Физика нефтяного и газового пласта / Ш.К. Гиматудинов, А.И. Ширковский. – М.: Недра, 1982. – 311 с.
- 186 ГОСТ 26450.2-85 Методы определения коэффициента абсолютной газопроницаемости при стационарной и нестационарной фильтрации. – М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1985. – 17 с.
- 187 Стекольщиков, Н.М. Углеводородные растворители / Н.М. Стекольщиков. – М.: Химия, 1986. – 120 с.
- 188 ГОСТ 26450.1-85 Породы горные. Метод определения открытой пористости жидкостенасыщением. – М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1985 г., 24 с.
- 189 Калинко М.К. Методика исследования коллекторских свойств кернов / М.К. Калинко. – М.: Гостоптехиздат, 1963. – 435 с.

- 190 Технический паспорт. Установка для исследования коллекторских свойств керна (УИПК-02М). – М.: завод «НЕФТЕКИП», 1991. – 70 с.
- 191 Кассандрова О.Н. Обработка результатов наблюдений / О.Н. Кассандрова, В.В. Лебедев. – М.: Наука, 1970. – 104 с.
- 192 Кобранова В.Н. Руководство к лабораторным практикумам по курсу «Петрофизика» / В.Н. Кобранова, С.Л. Пацевич, А.В. Дахнов, Б.И. Извеков. – М.: Недра, 1982. – 215 с.
- 193 Linga, P. Enhanced rate of gas hydrate formation in a fixed bed column filled with sand compared to a stirred vessel / P. Linga, N. Daraboina, J.A. Ripmeester, P. Englezos // Chemical Engineering Science. – 2012. – № 68. – Р. 617–623.
- 194 Tian, Y. Kinetics of methane hydrate formation in an aqueous solution with and without kinetic promoter (SDS) by spray reactor / Y. Tian, Y. Li, H. An, J. Ren, J. Su // Journal of Chemistry. – 2017. – Vol. 5208915. – 5 р.
- 195 Намиот, А.Ю. К вопросу об изменении температуры нефтяной или газовой скважины / А.Ю. Намиот // Труды ВНИИ. – Вып. 8. – М.: Гостоптехиздат, 1956.
- 196 Чоловская, И.Д. Распределение температуры в стволе скважины и в пласте при циклическом нагнетании в них рабочих агентов. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. – 2002. – 171 с.
- 197 Константинова, С.А. Физико-механические свойства породных образцов чарской свиты применительно к освоению подкарьерных запасов кимберлитовых трубок «Интернациональная» и «Мир» / С.А. Константинова, Н.П. Крамсков, Н.С. Азанова, Т.Ю. Журавлева // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2002. – № 10. – С. 48-50.
- 198 Гаркушин, П.К. Обоснование параметров разработки месторождений горно-химического сырья методом подземного выщелачивания / П.К. Гаркушин // Горный информационно-аналитический бюллетень . – 2012. – № 7. – С. 25-27.
- 199 Тагер, А.А. Физико-химия полимеров / А.А. Тагер. – М.: Химия, 1968. – 545 с.
- 200 Виноградов, Г.В. Реология полимеров / Г.В. Виноградов, А.Я. Малкин. – М.: Химия, 1980. – 103 с.
- 201 Троицкий, В.М. Применение методов физического и математического моделирования для оценки эффективности использования технологии водогазового воздействия на Чаяндинском нефтегазоконденсатном месторождении / В.М. Троицкий, Б.А. Григорьев, С.Г. Рассохин, А.Ф. Соколов, А.Л. Ковалев, И.Ю. Корчажкина, Е.Л. Фомин, А.В. Мизин, В.П. Ваньков // Научно-технический сборник «Вести газовой науки». – 2018. – № 5(37). – С. 140-155.

- 202 Калачева Л.П. Состав и физико-химические свойства гидратов природного газа Иреляхского ГНМ Якутии / Л. П. Калачева, А. Ф. Федорова, Е. Ю. Шиц, М. Е. Семенов // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2010. – Т. 53, № 9. – С. 16-18.
- 203 Handa, Y.P. Thermodynamic Properties and Dissociation Characteristics of methane and Propane Hydrates in 70-ANG Radius Silica Gel Pores / Y.P. Handa, D.Yu. Stupin // J. Phys. Chem. – 1992. – № 96 (21). – P. 8599–8603.
204. Uchida, T. Dissociation Condition Measurements of Methane Hydrate in Confined Small Pores of Porous Glass / T. Uchida, T. Ebinuma, T. Ishizaki // J. Phys. Chem. B. – 1999. – № 103 (18). – P. 3659– 3662.
- 205 Tohidi, B. Visual Observation of Gas-Hydrate Formation and Dissociation in Synthetic Porous Media by Means of Glass Micromodels / B. Tohidi, R. Anderson, M.B. Clennell,; R.W. Burgass, A.B. Biderkab // Geology. – 2001. – № 29 (9). – P. 867–870.
- 206 Staykova, D.K. Formation of porous gas hydrates from ice powders: Diffraction experiments and multistage model / D.K. Staykova, W.F. Kuhs, A.N. Salamatin, T. Hansen // J. Phys. Chem. B. – 2003. – № 107. – P. 10299-10311.
- 207 Li, S.-L. Initial Thickness Measurements and Insights into Crystal Growth of Methane Hydrate Film / S.-L. Li, C.-Y. Sun, B. Liu, X.-J. Feng, F.-G. Li, L.-T. Chen, G.-J. Chen // AIChE J. – 2013. – № 59 (6). – P. 2145–2154.
- 208 Якушев, В.С. Газовые гидраты в отложениях материков и островов / В.С. Якушев, Е.В. Перлова, Н.А. Махонина и др. // Росс. Хим. Журн. – 2003. – № XLVII. – С. 80-90.