

БЕЗОПАСНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ ДЛЯ СТИМУЛИРОВАНИЯ НЕФТЕДОБЫЧИ

Н.М. Кузнецов^{1*}, Е. Н. Александров²

¹Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия

²Институт биохимической физики им. Н.М. Эммануэля РАН, Москва, Россия

В работе на качественном уровне теоретически исследуются скорости фильтрации и распада аммонийной селитры в зависимости от времени тепловыделения и от скорости ввода селитры в поровое пространство коллектора около перфораций. Предполагается, что полевые испытания при различных скоростях ввода раствора селитры в скважину позволят получить количественные данные о фильтрации, теплопередачи и кинетике тепловыделения в коллекторе.

Для оценки прироста температуры в коллекторе под действием реакции бинарной смеси (селитра + окислитель) выполнен расчет температуры при разложении селитры в водном растворе (300 г воды на 1 кг селитры) с учетом окисления малой доли нефти в пласте около скважины кислородом, выделяющимся при разложении селитры.

Ключевые слова: нефтедобыча, бинарные смеси, взрывобезопасность, селитра, скин-слой

DOI: <https://doi.org/10.18599/grs.19.4.12>

Для цитирования: Кузнецов Н.М., Александров Е.Н. Безопасность применения бинарных смесей для стимулирования нефтедобычи. *Георесурсы*. 2017. Т. 19. № 4. Ч. 2. С. 379-382. DOI: <https://doi.org/10.18599/grs.19.4.12>

Введение

Бинарная смесь (БС) – аммонийная селитра (АС) и инициатор ее экзотермического разложения (ИР), водные растворы которых закачивают в призабойную зону (ПЗП) обрабатываемой скважины с целью повышения нефтеотдачи пласта путем нагрева и удаления «скин-слоя» (СК), ответственного за недобор из недр около половины разведанных запасов. Водные растворы АС и ИР, закачивают в скважину по отдельным каналам, и они реагируют в зоне продуктивного пласта, выделяя горячие газы, масса которых равна массе закачанной в скважину селитры. Горячие газы уходят в пласт под давлением, создаваемым реакцией. Взрывобезопасность в (Александров и др., 2016) достигалась регулированием процесса реакции БС в скважине с целью удержания температуры в зоне реакции ниже 320°C. $T = 320^\circ\text{C}$ – это нижняя граница температуры, по достижении которой на стенде фиксировали взрыв малых порций (1-5 см³) рабочего раствора селитры (АС – 67%, вода – 33%).

Случаи взрывов селитры в нефтяных скважинах в работах с целью стимулирования нефтедобычи с помощью БС в доступной литературе найти не удается. Для подтверждения безопасности АС, применяемой для повышения нефтеотдачи пластов (ПНП), необходимо обоснование, базирующееся на современной теории взрывоопасных процессов, и на эксперименте, выполненном на стенде, и/или в скважинах. Ключевыми при этом становятся подбор реагентов и создание условий, в которых при протекании реакции БС в пласте выделившееся тепло, в основном, поглощается не молекулами селитры, как это имеет место при протекании взрывоопасной реакции в скважине, а породой пласта и водой, доля которой в

пластовом нефтесодержащем флюиде трудноизвлекаемых запасов (ТИЗ), как правило, близка к 0,9, а в не извлекаемых запасах (НИЗ) доля воды близка к 99,99 (Александров и др., 2016; Кузнецов, 2016).

Воздействие БС на процессы в коллекторе зависит от температуры среды и от скорости ввода реагентов в поровое пространство породы нефтяного пласта около перфораций. В настоящей работе в основном на качественном уровне теоретически исследуются скорости фильтрации и распада селитры в зависимости от времени тепловыделения и от скорости ввода АС в поровое пространство, составляющее, в среднем, 20-40% объема коллектора около перфораций. Для оценки прироста температуры в коллекторе под действием реакции БС (АС+ИР) выполнен расчет температуры при разложении селитры в водном растворе (300 г воды на 1 кг селитры), с учетом окисления малой доли нефти в пласте около скважины кислородом, выделяющимся при разложении селитры.

Статья состоит из трех разделов. В первых двух разделах рассмотрены режимы быстрого и медленного ввода растворов БС в пласт около скважины. В третьем разделе приведены результаты расчета температуры, которая устанавливается в замкнутом объеме порового пространства породы, пласта (коллектора), заполненного водным раствором селитры, которая в результате ее разложения и частичного (0,01-0,03) окисления нефти, содержащейся в пластовом флюиде вода+нефть, разогревает ПЗП, способствуя полному удалению скин-слоя, перекрывающего доступ нефти к добывающим скважинам (Александров и др., 2016; Александров, Александров, Кузнецов и др., 2013). Следует отметить, что в экспериментах на скважинах пока изучен лишь режим быстрого ввода реагентов в пласт.

*Ответственный автор: Николай Михайлович Кузнецов
E-mail: n-m-kuznetsov@yandex.ru

I. Режим быстрого ввода 10-20 тонн БС в пласт (в течение 1-го часа)

В этом случае в соответствии с практикой сначала в коллектор вводится сравнительно небольшое количество горячего пара, либо БС, подогретой или со специальными добавками, ускоряющими разложение селитры в реакции БС. В результате в коллекторе около перфораций создается относительно тонкий горячий слой. Затем вводится холодная БС под давлением в сотни атм. Холодная БС выходит из перфорационных отверстий в виде струй и, не успев нагреться в тонком горячем слое около перфораций, проникает через него в холодную пористую породу, вытесняя из пор в ПЗП нефть и воду.

Ко времени окончания закачки в ПЗП 2-3 десятков тонн БС в коллекторе имеется слой породы приблизительно цилиндрической формы, заполненной в порах раствором селитры. Назовем его слоем 1. При пористости $\frac{1}{4}$ объем (V) этого слоя в четыре раза больше объема (V_p) введенного раствора селитры. Радиус цилиндра (т.е. толщина слоя 1) выражается формулой:

$$r = (V_p / \pi L)^{1/2},$$

где L – длина перфорированной части трубы. Отсюда при $V_p = 80 \text{ м}^3$ и $L = 4 \text{ м}$ следует $r = 2,52 \text{ м}$. Реально внешняя граница слоя 1, заполненного раствором БС, будет размытой согласно закону фильтрации, образуя переходный подслой толщиной $\sim 1 \text{ м}$, в котором заполнение пор раствором закачанных реагентов изменяется от $\sim 100\%$ практически до нуля. По экспериментальным данным при быстром вводе в скважину большой порции водного раствора БС (десятки м^3) в течение от часа до 2-х часов тепловыделение в коллекторе продолжалось от суток до 4-х суток (Кузнецов, 2016), т.е. на два порядка дольше времени ввода БС.

При прохождении неоднородного струйного потока в тонком слое около перфораций, как показал опыт, сохраняются малые участки с высокой температурой (Александров и др., 2016). Согласно теории (Кузнецов, 2016) тепло затем передается в породу, содержащую при остановке подачи БС в скважину неподвижный раствор. При его нагревании за счет тепла реакции БС и окисления нефти выделившимся кислородом формируется тепловая волна (Кузнецов, 2016). Отметим, что такое же состояние коллектора можно получить, создав горячий слой около перфораций не перед вводом в коллектор всего объема холодной БС, а после такого ввода.

Тепловая волна аналогична волне горения. Подобно ламинарному горению она движется по веществу медленно. Для перехода в детонационную волну распространение горения должно ускоряться. Для этого горение должно стать турбулентным. Но при распространении горения в порах его турбулизация невозможна вследствие трения и, соответственно, малых чисел Рейнольдса (Ландау, Лифшиц, 1986). Поэтому, возможность детонации в рассматриваемом случае следует исключить.

II. Режим медленного (в течение 10-20 часов) ввода 20-30 тонн водного раствора БС в пласт. Закачка растворов БС в поровое пространство коллектора

Этот случай пока не реализован на практике в полной мере, но его реализация в разных вариантах была бы

полезной для получения количественных экспериментальных данных о кинетике тепловыделения в коллекторе. При анализе движения БС и тепловыделения в коллекторе используем аналогию между процессами при введении БС в скважину и в пласт и при использовании компонент природного газа в газовой горелке. Газ, вышедший из горелки в замкнутое воздушное пространство без поджигания, со временем образует с воздухом смесь, которая может взорваться, например, при зажигании спички или от искры в электрическом приборе. Однако при работающей горелке в окружающее пространство поступают только продукты сгорания газа, и возможность взрыва тем самым исключается. Подобно этому селитра в коллекторе не может взорваться, если она разлагается в коллекторе около перфораций. Это условие может быть выполнено при достаточно медленной подаче БС. В этом случае доказательства взрывобезопасности, приведенные выше в первом разделе, становятся излишними.

Зависимость объема (y) селитры в коллекторе от времени (t) описывается уравнением:

$$dy/dt = J - y/\tau, \quad (1)$$

где J – скорость подачи селитры в коллектор, τ – время разложения селитры при взаимодействии со второй компонентой БС.

Решение уравнения (1) выражается в виде:

$$y = \exp(-\int_0^t dt / \tau) \int_0^t \exp(\int_0^z dz / \tau) J dz. \quad (2)$$

При переменных J и τ (зависящих от времени) уравнение (2) решается только численно. Если J и τ постоянны, то интегралы в (2) берутся и

$$y = J\tau [1 - \exp(-t/\tau)]. \quad (3)$$

Отсюда

$$y = J\tau \text{ при } t/\tau \gg 1. \quad (4)$$

Эта промежуточная асимптотика с точностью 5% наступает уже при $t/\tau = 3$. Количество разложившейся селитры (Y) в асимптотике (4) составляет:

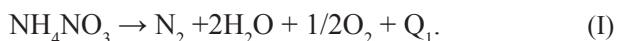
$$Y = J(t - \tau) \approx Jt \gg y. \quad (5)$$

Выход на промежуточную асимптотику (4) получен в приближении постоянного значения τ . Но за время (4) согласно (5) разложится большое (по сравнению с y) количество селитры, и выделится, соответственно, много тепла. Это приведет к подъему температуры в коллекторе около перфораций и к уменьшению времени t на порядок величины или более. Соответственно, промежуточная асимптотика с постоянным значением τ не достигается и для вычисления y нужно знать зависимость τ от времени и решать уравнение (1) или интегралы в (2) численно. Функцию $\tau(t)$ можно будет найти как решение обратной задачи по экспериментальным данным предполагаемой практической реализации медленного введения БС.

III. Расчет температуры

Для определения температур, которые могут достигаться в коллекторе под действием БС (с аммиачной селитрой), приведем расчет температуры при разложении селитры в водном растворе (300 г воды на 1 кг селитры), заполняющим пористую породу, и окисления нефти

кислородом, выделяющимся при разложении селитры в реакции:



$Q_1 = 2600$ кДж/(кг селитры) (Андреев, Беляев, 1960).

При окислении нефти в реакция



выделяется тепло $Q_2 = 2380$ кДж/(кг селитры). Расчет температуры выполнен для изохорического процесса. Энергия продуктов реакции (I) вычислялась в приближении идеального газа. Учитывалась энергия поступательных, вращательных и колебательных степеней свободы молекул. Искомая температура при выделении тепла $Q_1 + Q_2$ определяется трансцендентным уравнением баланса энергии:

$$E_n + E_v + E_k + E_{\text{исп}} + E_{1n} = Q_1 + Q_2, \quad (\text{III})$$

где E_n , E_v , E_k , $E_{\text{исп}}$ и E_{1n} – приращение энергии поступательного и вращательного движения молекул, энергии внутримолекулярных колебаний, теплота испарения воды и приращения тепловой энергии твердой породы соответственно. Все эти слагаемые, как и $Q_1 + Q_2$, отнесены к 1 кг селитры. Из одного моля селитры в реакциях (I) и (II) образуются 1 моль N_2 , 8/3 моля воды, 1/3 моля CO_2 . Кроме этого, в продуктах останется от водного раствора селитры, содержащего 30 весовых % воды, еще 1,2 моля воды. Итого в продуктах будет $8/3 + 1,2 \approx 3,9$ молей воды. Для пересчета от моля селитры на один ее килограмм, указанные выше количества молей умножаются на 12,5. Нужные для вычисления E_k характеристические температуры внутримолекулярных колебаний молекул составляют: для азота – 3300 К; для воды – 5260 К, 5400 К, 2295 К; для углекислого газа – 1995 К, 3380 К, 960 К, 960 К) (Краткий справочник физико-химических величин..., 1957). Теплота испарения воды при нормальной температуре (273 К) составляет 600 кал/г $\approx 2,51$ кДж/г.

Полагается, что объем пор в породе в четыре раза меньше объема породы вместе с порами и в три раза меньше объема пористой породы за вычетом объема пор. Плотность породы и плотность селитры приняты равными 1,3 г/см³ и 1,735 г/см³. Средняя теплоемкость породы в интервале температур 273-1273 К составляет около 1,1 кДж/(кг К) (Краткий справочник физико-химических величин..., 1957; Справочник. Физические величины..., 1991).

Уравнение (III) с учетом приведенных выше данных решалось методом итераций. Найденное приращение температуры составило 366 К. При этом:

$$T = 366 + T_1, \quad (\text{IV})$$

где T_1 – начальная температура коллектора, зависящая от глубины залегания нефтеносной породы. На глубине 1 км, например, $T_1 \approx 300$ К. При этом из (11) следует: $T = 670$ К.

После нагревания породы введение в коллектор новых порций раствора селитры приведет к дополнительному возрастанию температуры. Механизм повышения

температуры при этом аналогичен тому, что происходит с температурой воды, заполнившей стакан, когда в него втекает струя более горячей воды, а излишек воды выливается наружу.

Выводы

1. Отношение характерных времен фильтрации БС в пористой породе пласта и тепловыделения при разложении селитры существенно зависит от скорости введения БС в скважину.

2. Процесс инициирования БС должен управляться так, чтобы экзотермический распад селитры происходил в основном в коллекторе, а не в скважине. Возможность управления процессом реакции БС таким образом была обнаружена в работе (Александров и др., 2016).

3. Применение БС для стимулирования нефтедобычи безопасно при любой скорости ее введения в коллектор, если выполнен пункт 2.

Литература

- Александров Е.Н., Кузнецов Н.М., Козлов С.Н., Серкин Ю.Г., Низова Е.Е. Добыча трудноизвлекаемых и неизвлекаемых запасов нефти с помощью технологии бинарных смесей. *Георесурсы*. 2016. Т. 18. № 3. Ч. 1. С. 154-159. DOI: 10.18599/grs.18.3.2
- Александров Е.Н., Александров П.Е., Варфоломеев С.Д. Технология добычи нефти на выработанных месторождениях на основе реакции бинарных смесей. *Точка опоры*. 2013. № 168. С. 15.
- Александров Е.Н., Александров П.Е., Кузнецов Н.М., Лунин В.В., Леменовский Д.А., Рафиков Р.С., Чертенков М.В., Ширяев П.А., Петров А.Л., Лиджи-Горяев В.Ю. Высокотемпературный режим реакции бинарных смесей и стимулирование добычи нефти на обводненных месторождениях. *Нефтехимия*. 2013. № 4. С. 312-320.
- Андреев К.К., Беляев А.Ф. Теория взрывчатых веществ. М.: Оборонгиз. 1960. 597 с.
- Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. К.П. Мищенко и А.А. Равделя. Государственное научно-техническое издательство химической литературы. Ленинград. 1957.
- Кузнецов Н.М. К стимулированию нефтедобычи на основе бинарных смесей. *Горение и взрыв*. 2016. Т. 9. № 2. С. 119-127.
- Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Гидродинамика. М.: Наука. 1986. 736 с.
- Справочник. Физические величины. Под ред. И.С. Григорьева, Е.С. Мейлихова. М. Энергоатомиздат. 1991.

Сведения об авторах

Николай Михайлович Кузнецов – доктор физ.-мат. наук, профессор, главный научный сотрудник

Институт химической физики им. академика Н.Н. Семенова РАН

Россия, 119334, Москва, ул. Косыгина, д. 4

E-mail: N-M-kuznetsov@yandex.ru

Евгений Николаевич Александров – доктор хим. наук, Заведующий Лабораторией газового анализа и экзотоксиметрии

Институт биохимической физики им. Н.М. Эммануэля РАН

Россия, 119334, Москва, ул. Косыгина, д. 4

Статья поступила в редакцию 15.06.2017;

Принята к публикации 25.09.2017;

Опубликована 30.11.2017

Safety in Applying Binary Mixtures for Oil Production Stimulation

N.M. Kuznetsov^{1*}, E.N. Aleksandrov²

¹Semenov Institute of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences

²Emmanuel Institute of Biochemical Physics of the Russian Academy of Sciences

*Corresponding author: Nikolay M. Kuznetsov, e-mail: n-m-kuznetsov@yandex.ru

Abstract. The article considers theoretically, on a qualitative level, the rates of filtration and decomposition of ammonium nitrate, depending on the time of heat release and on the rate of nitrate entry into the porous space of the reservoir near the perforations. It is assumed that field tests at different rates of nitrate solution injection into the well will yield quantitative data on filtration, heat transfer and kinetics of heat release in the reservoir. To estimate the temperature increase in the reservoir under the action of the binary mixture reaction (nitrate + oxidant), the temperature was calculated when the nitrate was decomposed in an aqueous solution (300 g of water per 1 kg of nitrate), taking into account the oxidation of a small fraction of oil in the reservoir near the well with oxygen released during the decomposition of nitrate.

Keywords: oil production, binary mixtures, nitrate, explosive safety, skin layer

For citation: Kuznetsov N.M., Aleksandrov E.N. Safety in Applying Binary Mixtures for Oil Production Stimulation. *Georesursy = Georesources*. 2017. V. 19. No. 4. Part 2. Pp. 379-382. DOI: <https://doi.org/10.18599/grs.19.4.12>

References

- Aleksandrov E.N., Kuznetsov N.M., Kozlov S.N., Serkin Yu.G., Nizova E.E. Production of Hard-to-recover and Non-recoverable Oil Reserves by means of Binary Mixtures Technology. *Georesursy = Georesources*. 2016. V. 18. No. 3. Part 1. Pp. 154-159. DOI: 10.18599/grs.18.3.2
- Aleksandrov E.N., Aleksandrov P.E., Varfolomeev S.D., Tekhnologiya dobychi nefi na vyrabotannykh mestorozhdeniyakh na osnove reaktsii binarnykh smesei [Technology of oil production on the developed deposits based on the reaction of binary mixtures]. *Tochka opory*. 2013. June. No. 168. P. 15. (In Russ.)
- Aleksandrov E.N., Aleksandrov P.E., Kuznetsov N.M., Lunin V.V., Lemenovskii D.A., Rafikov R.S., Chertenkov M.V., Shiryayev P.A., Petrov

A.L., Lidzhi-Goryaev V.Yu. Vysokotemperaturnyi rezhim reaktsii binarnykh smesei i stimulirovanie dobychi nefi na obvodnennykh mestorozhdeniyakh [High-temperature reaction regime for binary mixtures and stimulation of oil production in watered fields]. *Neftekhimiya = Petrochemistry*. 2013. No. 4. Pp. 312-320. (In Russ.)

Andreev K.K., Belyaev A.F. Teoriya vzryvchatykh veshchestv [Theory of Explosives]. Moscow: Oborongiz Publ. 1960. 597 p. (In Russ.)

Kratkii spravochnik fiziko-khimicheskikh velichin [A brief table of physicochemical quantities]. Ed. K.P. Mishchenko, A.A. Ravdel. Gosudarstvennoe nauchno-tekhicheskoe izdatel'stvo khimicheskoi literatury. Leningrad. 1957. (In Russ.)

Kuznetsov N.M. K stimulirovaniyu neftedobychi na osnove binarnykh smesei [To stimulate oil production based on binary mixtures]. *Gorenie i vzryv = Combustion and Explosion*. 2016. V. 9. No. 2. Pp. 119-127. (In Russ.)

Landau L.D., Lifshits E.M. Gidrodinamika [Hydrodynamics]. Moscow: "Nauka". 1986. 736 p. (In Russ.)

Spravochnik. Fizicheskie velichiny [Table of Physical quantities]. Ed. I.S. Grigoryev, E.Z. Meilikhov. Moscow: Energoatomizdat Publ. 1991. (In Russ.)

About the Authors

Nikolay M. Kuznetsov – DSc (Physics and Mathematic), Professor, Chief Researcher

Semenov Institute of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences
4 Kosygina str., Moscow, 119334, Russia
E-mail: N-M-kuznetsov@yandex.ru

Evgeniy N. Aleksandrov – DSc (Chemistry), Head of the Laboratory of Gas Analysis and Ecotoxicometry

Emmanuel Institute of Biochemical Physics of the Russian Academy of Sciences
4 Kosygina str., Moscow, 119334, Russia

Manuscript received 15 June 2017;

Accepted 25 September 2017;

Published 30 November 2017