

ность ФЕС, сложное геологическое строение пластов, неравномерная интенсивность воздействия и т. д.), данный вывод можно распространить и на другие подобные объекты.

Применение данного подхода открывает ряд возможностей для анализа и оптимизации системы заводнения:

- Выявление нагнетательных скважин, оказывающих наибольшее влияние на конкретные добывающие;
- Выявление и устранение непроизводительной, избыточной закачки воды, предупреждение ранних прорывов воды;
- Увеличение равномерности воздействия системы заводнения по площади объекта путем достижения оптимальной компенсации по конкретным добывающим скважинам.

При реализации предложенного подхода наблюдается положительный эффект в динамике технологических показателей ряда добывающих скважин. Данный метод может быть использован при текущем мониторинге разработки месторождений с целью формирования программы мероприятий по оптимизации режима работы нагнетательных скважин.

Библиографический список

1. Сагитов Д. К., Хальзов А. А., Лепихин В. А. Оперативная коррекция компенсации отборов закачкой на нефтяных месторождениях // Нефтепромысловое дело. – 2012. – № 1. – С. 26–28.
2. Анкудинов А. А., Ваганов Л. А., Сохошко С. К. Комплексный подход к анализу реализуемой системы заводнения и ее совершенствованию // Нефтяное хозяйство. – 2016. – № 8. – С. 48–49.
3. Анкудинов А. А., Ваганов Л. А. Экспресс-оценка сложившейся системы ППД методами многофакторного анализа и материального баланса // Инженерная практика. – 2015. – № 6–7. – С. 8–11.
4. Антонов М. С. Оптимизация системы заводнения путем построения карт текущей и накопленной компенсации на примере колганской толщи Вахитовского нефтяного месторождения // Нефтепромысловое дело. – 2011. – № 3. – С. 18–21.
5. Гусева Д. Н. Комплексный подход к оптимизации системы заводнения // Научно-технический вестник ОАО «НК «Роснефть». – 2015. – № 4. – С. 45–47.

Сведения об авторах

Ваганов Лев Александрович, к. т. н., доцент кафедры разработки и эксплуатации нефтяных и газовых месторождений, Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень, тел. 89292696905, e-mail: vlv@mail.ru

Сенцов Алексей Юрьевич, начальник управления, филиал ООО «ЛУКОЙЛ-Инжиниринг» «КогалымНИПИнефть» в г. Тюмени

Анкудинов Александр Анатольевич, ведущий инженер, филиал ООО «ЛУКОЙЛ-Инжиниринг» «КогалымНИПИнефть» в г. Тюмени

Полякова Наталья Сергеевна, инженер, филиал ООО «ЛУКОЙЛ-Инжиниринг» «КогалымНИПИнефть» в г. Тюмени

Information about the authors

Vaganov L. A., Candidate of Engineering, Associate professor at the Department of Development and Exploitation of Oil and Gas Fields, Industrial University of Tyumen, phone: 89292696905, e-mail: vlv@mail.ru

Sencov A. Yu., Head of Department, Branch of LLC «LUKOL-Engineering» «KogalymNIPneft» in Tyumen

Ankudinov A. A., Leading Engineer, Branch of LLC «LUKOL-Engineering» «KogalymNIPneft» in Tyumen

Polyakova N. S., Engineer, Branch of LLC «LUKOL-Engineering» «KogalymNIPneft» in Tyumen

УДК 622.236;544.4

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РАЗЛОЖЕНИЯ БИНАРНОЙ СМЕСИ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ВОЗДЕЙСТВИЮ НА НЕФТЯНОЙ ПЛАСТ KINETICS OF A BINARY MIXTURE DECOMPOSITION IN RELATION TO THE EFFECTS ON OIL RESERVOIR

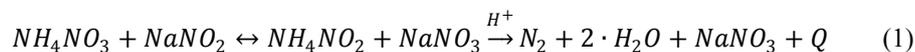
А. И. Варавва, В. Е. Вершинин, Р. А. Идиятуллин
A. I. Varavva, V. E. Vershinin, R. A. Idiatullin

Тюменский государственный университет, г. Тюмень
ООО «Центр нефтяных технологий», г. Москва

Ключевые слова: термогазохимическое воздействие; интенсификация притока; кинетика химических реакций; раствор нитрата аммония; бинарная система

Key words: thermal-pressure induced impact; stimulation of the influx; kinetics of chemical reactions; ammonium nitrate solution; binary mixture

На практике применяются различные методы интенсификации добычи высоковязкой нефти. Одним из перспективных и представляющих научный интерес является метод термогазохимического воздействия на призабойную зону скважины путем подачи в продуктивный пласт химически активной бинарной смеси [1]. В работах [1, 2] предлагается обрабатывать призабойную зону пласта бинарной смесью, основным компонентом которой является водный раствор двух солей — нитрита натрия ($NaNO_2$) и нитрата аммония (NH_4NO_3). Взаимодействие исходных реагентов можно упрощенно представить в виде двух последовательных реакций



Нитрит аммония (NH_4NO_2) разлагается в пласте под действием кислотных катализаторов на азот и воду. В результате реакции (1) выделяется $Q_r = 300$ кДж/моль тепла, прогревается призабойная зона скважины, а выделяющийся в ходе реакции газ под давлением входит в пласт. После обработки бинарными смесями понижается вязкость нефти, из призабойной зоны устраняется кальматация, вымываются загрязнения и парафины, увеличивается естественная трещиноватость карбонатных коллекторов [1–3].

Кинетика химической реакции (1) оказывает непосредственное влияние на увеличение давления в призабойной зоне обрабатываемой скважины. В данной работе исследуется влияние концентрации исходной бинарной смеси и начальной температуры на кинетику химической реакции (1).

Кинетика химической реакции. Исходные вещества в водном растворе диссоциируют на ионы. В растворе фактически идет реакция между нитрит-ионом и аммоний-ионом



Кинетика многостадийной реакции (2) была изучена в работах [4–6]. В работе [4] определено, что реакция (2) имеет третий порядок

$$d[N_2]/dt = k' \cdot [NH_4^+][NO_2^-][HNO_2].$$

С другой стороны, в работе [5] реакция (2) описывается как реакция второго порядка: $d[N_2]/dt = k \cdot [NH_4^+][NO_2^-]$. В работе [6] показано что, в диапазоне pH от 1 до 4, когда влияние вторичного солевого эффекта и разложения азотистой кислоты незначительно, эти подходы дают идентичные результаты.

Лабораторные исследования кинетики химической реакции. Для определения влияния температуры, концентрации солей и присутствия катализатора на скорость реакции были проанализированы лабораторные эксперименты [3]. В ходе экспериментов бинарную смесь различной концентрации (50, 60, 70 %) помещали в термостат, внутри которого на всем протяжении эксперимента поддерживалась постоянная температура. Бинарная смесь концентрации 50 и 60 % представляет собой раствор, концентрации 70 % — суспензию.

Заранее приготовленную бинарную смесь температурой 10–15 °С помещали в термостат, после чего доводили температуру до рабочего значения. В ходе эксперимента регистрировались температура бинарной смеси и скорость тепловыделения в каждый момент времени. По окончании опыта раствор взвешивался для определения убыли массы образца.

Для ускорения реакции (1)–(2) в поровом пространстве можно использовать кислотные катализаторы. При низких значениях pH -реакция (2) ускоряется [5]. Эксперименты проводились в присутствии катализатора и без него. В качестве катализатора использовались альдегиды, действие которых сводится к синтезу кислоты в рабочем растворе [3]. Расчетное количество альдегида добавлялось в бинарную смесь после ее нагрева до рабочей температуры непосредственно перед началом реакции.

Математическая модель. В тепло- и массообменных процессах участвуют две фазы: 1 — вода, 2 — газ. Водная фаза представляет собой многокомпонентный раствор реагентов и продуктов реакции. Исходные вещества в воде диссоциируют на ионы. Считаем, что водный раствор содержит 5 компонент: 0 — чистая вода; 1 — NH_4^+ ; 2 — NO_3^- ; 3 — Na^+ ; 4 — NO_2^- .

Так как в ходе опытов обеспечивается свободный выход образующихся газов из зоны реакции, давление в колбе постоянно и близко к атмосферному: $p = p_{атм}$. Теплоемкости фаз будем считать постоянными. Ввиду небольших объемов исследуемых веществ допустимо считать, что температура всего объема бинарной смеси и выделившегося газа в каждый момент времени одинакова и равна T . Уравнения сохранения массы фаз и компонентов и закон сохранения энергии в интегральной форме имеют вид [7]:

$$\begin{aligned} \frac{dC_{1k}\rho_1V_1}{dt} &= J_{1k}, \\ \rho_2 \frac{dV_2}{dt} + \rho_2 q_2 &= J_2, \end{aligned} \quad (3)$$

$$\frac{\partial(\rho_1 c_1 T V_1 + \rho_2 c_2 T V_2)}{\partial t} + \rho_2 q_2 c_2 T + J_2(c_1 - c_2)T - J_2 Q_2 = -Q_{ext},$$

$$V_1 + V_2 = V_0; \quad \sum_{k=0}^4 C_{1k} = 1,$$

индексами 1 и 2 обозначены водная и газовая фазы, нижний индекс k соответствует различным компонентам смеси; C_{1k} — массовая концентрация k -го компонента в водном растворе; ρ_i — плотность i -ой фазы; V_i — объем, занимаемый i -ой фазой; V_0 — общий объем сосуда; J_{1k} — интенсивность образования массы k -го компонента в результате химической реакции; J_2 — интенсивность образования массы газа, c_i — теплоемкость i -ой фазы; q_2 — поток газа через газоотводную линию; $Q_2 = Q_r/M_2$ — количество тепла, выделяющееся в ходе реакции, приходящееся на 1 кг выделившегося газа; Q_{ext} — количество тепла, отводимое от системы в результате работы термостата.

Система уравнений (3) должна быть дополнена замыкающими соотношениями. Зависимость плотности бинарной смеси от концентрации реагентов и продуктов реакции аппроксимировалась линейной зависимостью, построенной на основе экспериментальных данных

$$\rho_1 = C_1 \cdot ([C_{11}] + [C_{14}]) + C_2 \cdot ([C_{12}] + [C_{13}]) + C_3,$$

$$C_1 = 2,68 \cdot 10^{-2} \frac{\text{кг}}{\text{моль}}; \quad C_2 = -6,40 \cdot 10^{-3} \frac{\text{кг}}{\text{моль}}, \quad (4)$$

$$C_3 = 1000 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3},$$

где $[C_{1k}] = C_{1k}\rho_1/M_{1k}$ — мольная концентрация k -го компонента в растворе. Зависимостью плотности газа от температуры пренебрегаем, считая $\rho_2 = \text{const}$.

Для расчета интенсивности теплообмена между фазами необходимо знать скорость реакции (1). Считаем, что скорость диссоциации исходных реагентов велика и определяющей является реакция между ионом аммония и нитрит-ионом (2). Скорость химической реакции (2) пропорциональна мольным концентрациям участвующих в ней ионов. На практике реакция (1) инициируется путем добавления в бинарную смесь альдегидов, уменьшающих значение pH в растворе. Ввиду идентичности законов скорости реакции третьего и второго порядка при низких значениях pH будем считать, что реакция (1) — химическая реакция второго порядка. Тогда интенсивность реакции, отнесенная к единице объема бинарной смеси, равна

$$j = k[C_{11}][C_{14}], \quad (5)$$

где k — константа скорости реакции; j — скорость реакции. Стехиометрические коэффициенты реакции дают скорость образования продуктов реакции

$$\begin{aligned} j_{11} &= j_{14} = -j, \\ j_{12} &= j_{13} = 0, \\ j_{10} &= 2j, \\ j_2 &= j. \end{aligned} \quad (6)$$

Скорость образования массы компонентов в ходе реакции равна

$$\begin{aligned} J_{1k} &= j_{1k} M_{1k} V_1, \\ J_2 &= j_2 M_2 V_1. \end{aligned} \quad (7)$$

Определение констант реакции. Для определения констант реакции были проведены эксперименты при постоянной температуре. Для математического описания проведенных опытов воспользуемся системой уравнений (3). В изотермическом случае

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (C_{1k} \rho_1 V_1) &= J_{1k}, \\ J_2 &= \frac{Q_{ext} M_2}{Q_r}. \end{aligned} \quad (8)$$

Интенсивности выделения массы J_{1k} определяются выражениями (5)–(7) и зависят от концентраций реагентов и продуктов реакции в водном растворе.

Так как бинарный раствор был приготовлен заранее при низких значениях температуры, предполагаем, что в начальный момент времени $t = 0$ исходные реагенты достигли в растворе равновесной концентрации. Без катализаторов при начальной температуре раствора 10–15 °С скорость реакции (2) пренебрежимо мала. Тогда начальные условия следующие:

$$C_0 = C_{BC}; \quad C_i = 0,5 \cdot \frac{M_i}{M_1 + M_2 + M_3 + M_4} (1 - C_{BC}), \quad (9)$$

где C_{BC} — исходная массовая концентрация реагентов в водном растворе.

Константа реакции k вычисляется путем минимизации функционала

$$\Delta^2(k) = \sum_n \left[\ln \left(\frac{\tilde{Q}_{ext}^n M_2}{Q_r} \right) - \ln J_2(t_n) \right]^2 \rightarrow \min, \quad (10)$$

где \tilde{Q}_{ext}^n — измеренное в момент времени t_n значение тепловыделения. Система уравнений (8) решалась итерационно, с использованием явной дискретизации по времени.

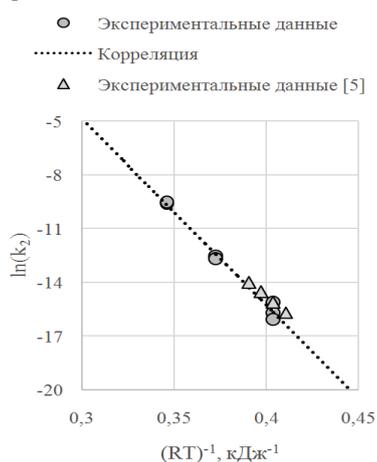


Рис. 1. Сравнение констант скорости реакции (2), полученных в данной работе и в работе [5]

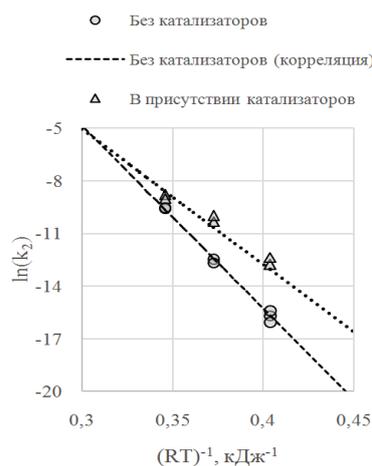


Рис. 2. Сравнение констант скорости реакции (2) в опытах в присутствии катализатора и без него

На рисунке 1 представлено сравнение результатов, полученных в данной работе, и значений, представленных в работе [5]. Наблюдается хорошее совпадение рассчитанных констант реакции (2) с данными, полученными ранее.

В присутствии катализаторов скорость реакции (2) существенно возрастает (рис. 2). При температуре 25 °С реакция с добавлением катализатора протекает в 14 раз быстрее, чем без него. При высокой начальной температуре влияние катализатора на скорость реакции уменьшается.

При температуре 75 °С реакция в присутствии катализатора быстрее в 1,5 раза. Зависимость константы реакции от температуры была аппроксимирована уравнением Аррениуса

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}, \quad k_0 = 6,9 \cdot 10^7 \frac{\text{м}^3}{\text{моль} \cdot \text{с}}, \quad E = 104 \text{ кДж}, \quad (11)$$

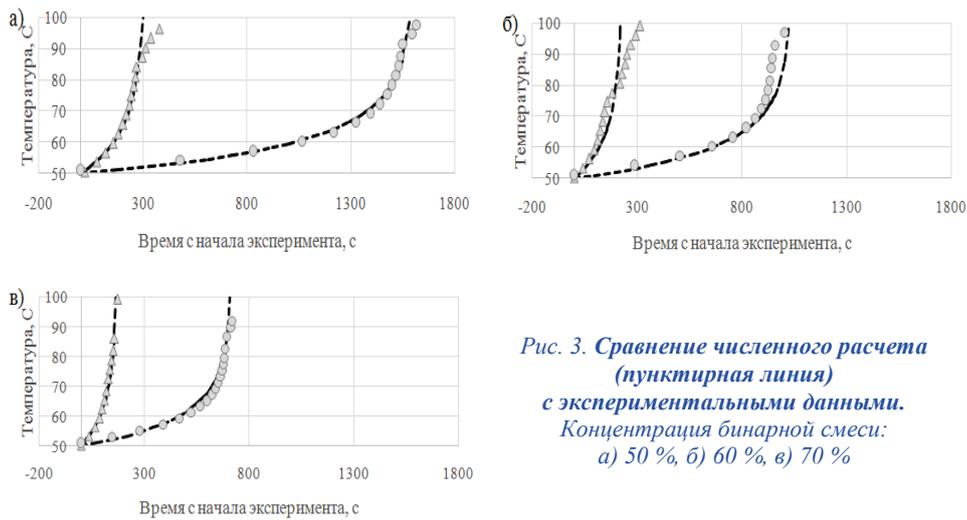
в присутствии катализатора:

$$k' = k'_0 \cdot e^{-\frac{E'}{RT}}, \quad k'_0 = 2,7 \cdot 10^{11} \frac{\text{м}^3}{\text{моль} \cdot \text{с}}, \quad E' = 77 \text{ кДж}. \quad (12)$$

Моделирование адиабатических экспериментов. Наряду с изотермическими экспериментами проводились эксперименты в адиабатическом режиме. Бинарную смесь различной концентрации подогревали до рабочей температуры и помещали в адиабатную оболочку. В ходе эксперимента фиксировали температуру бинарной смеси в каждый момент времени. Из соображений безопасности эксперимент останавливался при достижении 100 °С.

Для верификации полученных зависимостей (11)–(12) численное решение системы уравнений (3) в неизотермическом случае сравнивалось с экспериментальными данными. В расчетах использовались начальные условия (9). Предполагалось, что система не взаимодействует с окружающей средой, $Q_{ext} = 0$. Начальная температура задавалась в соответствии с условиями эксперимента. Теплоемкости принимались равными $c_1 = 3\,000 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$ — для жидкой фазы, $c_2 = 1\,040 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$ — для газовой фазы. Плотность газовой фазы $\rho_2 = 1,2 \text{ кг}/\text{м}^3$.

На рисунке 3 представлено сравнение экспериментальной и расчетной динамики температуры для экспериментов с начальным значением температуры 50 °С.



Наблюдается хорошее совпадение экспериментальных и расчетных данных, как в присутствии катализатора, так и без него. Время, в течение которого температура поднимается до 100 °С, составляет 10–25 мин для экспериментов без катализатора и ~1,5 мин для экспериментов в присутствии катализатора.

Выводы

- На основе экспериментальных данных были найдены константы реакции разложения нитрита аммония в водном растворе. Определяющей является реакция между нитрит-ионом и аммоний-ионом (2).
- Для использующихся на практике бинарных смесей реакцию (2) с достаточной точностью можно описать как реакцию второго порядка. Были получены зависимости констант реакции от температуры.
- Предложена математическая модель, позволяющая описать кинетику разложения нитрита аммония с учетом ухода из зоны реакции выделяющегося в ходе реакции газа в лабораторных условиях. Предложенная математическая модель и полученные зависимости констант реакции от температуры были верифицированы путем сравнения экспериментов, проведенных в адиабатической оболочке, с результатами расчета. Получено хорошее совпадение расчетной и фактической динамики роста температуры.
- Динамика реакции разложения нитрита аммония в нефтяном пласте будет определяться характеристиками пласта, а также особенностями многофазных течений в пласте.

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

Библиографический список

1. Vershinin V., Fedorov K., Lishchuk A. Mechanisms of Thermal-Pressure Induced Impact of Binary Mixture Reaction Near Wellbore // SPE-182048 Moscow: Russian Petroleum Technology Conference and Exhibition, 2016
2. Александров Е. Н., Кузнецов Н. М. Широкомасштабное нагревание нефтеносного пласта и оптимизация режима добычи жидких углеводородов // Каротажник. – 2007. – № 4. – С. 113–127.
3. Кинетика химических реакций при термогазохимическом воздействии на призабойную зону водными растворами бинарных смесей / В. Е. Вершинин [и др.] // Нефтяное хозяйство. – 2016. – № 12. – С. 114–117.
4. Abel E. Kinetik der Stickst of fentwicklungaus Ammoniumnitrit. II // Monatshefte für Chemie und verwandte Teilerleanderer Wissenschaften. – 1950. – Vol. 81. – P. 539–542.
5. Dusenbury J. H., Powell R. E. Reaction of nitrous acid. I. Ammonium nitrite decomposition // Journal of the American Chemical Society. – 1951. – Vol. 73. – P. 3266–3268.
6. Ewing G. J., Bauer N. B. The kinetics of nitrogen formation from nitrous acid and ammonium or methylammonium ions // The journal of physical chemistry. – 1958. – Vol. 73. – P. 3266–3268.
7. Нигматуллин Р. И. Динамика многофазных сред. Часть 1. – М.: Наука – 1987. – 464 с.

Сведения об авторах

Варавва Артем Игоревич, аспирант кафедры математического моделирования Института математики и компьютерных наук, Тюменский государственный университет, г. Тюмень, тел. 89504898912, e-mail: varavva.ai@gazpromneft-ntc.ru

Вершинин Владимир Евгеньевич, старший преподаватель кафедры моделирования физических процессов и систем физико-технического института, Тюменский государственный университет, г. Тюмень, тел. 89129287236, e-mail: vvershinin@list.ru

Идиятуллин Рафазль Альбертович, заместитель генерального директора ООО «Центр нефтяных технологий», г. Москва, тел. 84954333324, e-mail: 01.idiyatullin@gmail.com

Information about the authors

Varavva A. I., Postgraduate at the Department of Mathematical Modeling, Institute of Mathematics and Computer Science, Tyumen State University, phone: 89504898912, e-mail: varavva.ai@gazpromneft-ntc.ru

Vershinin V. E., Senior Lecturer at the Department of Modeling of Physical Processes and Systems, Physics and Technology Institute, Tyumen State University, phone: 89129287236, e-mail: vvershinin@list.ru

Idiyatullin R. A., Deputy General Director, LLC «Center for Petroleum Technologies», Moscow, phone: 84954333324, e-mail: 01.idiyatullin@gmail.com