

**Научный совет РАН по проблемам геологии и разработки
месторождений нефти и газа
(НСПГРМНГ РАН)
Нанотехнологическое общество России
(НОР)
Парламентский Центр «Научоемкие технологии,
интеллектуальная собственность» ФС РФ
(ПЦ «НТИС» ФС РФ)
Российский государственный университет нефти и газа имени И.М.Губкина
(РГУ нефти и газа имени И.М.Губкина)
Фонд содействия экономическому развитию им. Байбакова Н.К.
(Фонд Байбакова)**

НАНОЯВЛЕНИЯ ПРИ РАЗРАБОТКЕ МЕСТОРОЖДЕНИЙ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ: ОТ НАНОМИНЕРАЛОГИИ И НАНОХИМИИ К НАНОТЕХНОЛОГИЯМ

В основе миллиардного бизнеса – «нано»

**Материалы IV Международной Конференции
«NANOTECHOILGAS-2014»**

Москва, РГУ нефти и газа имени И.М.Губкина, 11-12 ноября 2014г.



МОСКВА – 2014

«Наноявления при разработке месторождений углеводородного сырья: от наноминералогии и нанохимии к нанотехнологиям» / под ред. Хавкина А.Я., Изотова В.Г. // Материалы IV Международной Конференции в г. Москва 11-12 ноября 2014г., НСПГРМНГ РАН, НОР, ПЦ ФС РФ «НТИС», РГУ нефти и газа имени И.М.Губкина, Фонд Байбакова, М., Нефть и газ, 2014, 369с.

ISBN 978-5-905851-19-3

Представлены материалы IV Международной Конференции, показывающие определяющее влияние наноявлений в нефтегазовых пластах и промышленном оборудовании на эффективность добычи нефти и газа.

В числе докладчиков Конференции представители России, Франции, Германии, Казахстана из городов Москвы, Санкт-Петербург, Страсбурга, Алма-Аты, Казани, Тюмени, Уфы, Ижевска, Новосибирска, Бугульмы, Альметьевска, Петрозаводска, Томска.

На Конференции прошли заседания Пленарные и по тематическим секциям: NC – Нанохимия нефтегазовых систем, NP – Наноявления в нефтегазовой сфере, NM – Наноминералогия коллекторов и флюидоупоров нефти и газа, NT – Нефтегазовые нанотехнологии, NE – Наноматериалы и охрана окружающей среды при добыче нефти и газа, а также NA – стендовые доклады в рамках вышеуказанных тематических секций.

Для организаторов научной деятельности, специалистов по нанотехнологиям и разработке месторождений нефти и газа.

«Nanophenomena at the hydrocarbon fields development: from nanomineralogy and nanochemistry to nanotechnologies»[®] / under ed. Khavkin A.Ya., Izotov V.G. // Materials of the IV International Conference, Moscow, November 11-12, 2014, SCGDOGFRAS RNS, PC «HTIP» FA RF, Gubkin RSUO&G, Baybakov foundation, M., Oil&Gas, 2014, 369p.

It is presented the materials the IV International Conference, showing determining influence nanophenomena in oil-and-gas layers and in the trade equipment on efficiency of an oil and gas recovery.

Among lecturers of Conference representatives the lecturers from of Russia, France, Germany, Kazakhstan from cities of Moscow, Sankt-Petersburg, Strasburg, Alma-Ata, Kazan, Tumen, Ufa, Izhevsk, Novosibirsk, Bugulma, Almetjevsk, Petrozavodsk, Tomsk.

At Conference have passed sessions Plenary and thematic: NC – Nanochemistry of petroleum systems, NP – Nanophenomena and nanofluidics in oil & gas fields, NM – Nanomineralogy of oil & gas reservoirs and seals, NT – Petroleum nanotechnologies, NE – Nanomaterials and environmental protection in oil & gas industry, and also NA – posters session within the framework of above-stated thematic sessions.

For organizers of scientific activity, experts on nanotechnologies and on development of oil and gas fields.

ISBN 978-5-905851-19-3

© – авторы докладов, 2014 – свои доклады (authors of reports, 2014 - the own reports)

© – Хавкин А.Я., Изотов В.Г., 2014 – редактирование, составление, эмблема (Khavkin A.Ya., Izotov V.G., 2014, – editing, drawing up, an emblem)

NA3	Пожаро- и выбросоопасность угольных пластов – следствие единого геомеханико-термодинамического и физико-химического процесса, происходящего в угольных пластах при их отработке.....	325
	<i>Опарин В.Н., член-корреспондент РАН, Киряева Т.А.</i> (Институт горного дела им. Н.А.Чинакала СО РАН, Новосибирск)	
NA4	Нанодетформации угля как проявление «геомеханической температуры».....	331
	<i>Киряева Т.А.</i> (Институт горного дела им. Н.А.Чинакала СО РАН, Новосибирск)	
NA5	Химические аспекты применения комплексонов в современных технологиях добычи, сбора и подготовки нефти.....	336
	<i>Казанкин Д.С., Борхович С.Ю., Шеховцова Е.В.</i> (ФГБОУ ВПО «Удмуртский государственный университет», Институт нефти и газа им. М.С.Гуцериева, Ижевск)	
NA6	Исследования поведения эмульсионных капель в ВЧ и СВЧ электромагнитных полях.....	339
	<i>Ковалева Л.А., Зиннатуллин Р.Р., Муллаянов А.И., Благодичнов В.Н., Амекачев Р.М.</i> (Центр микро- и наномасштабной динамики дисперсных систем, БГУ, Уфа)	
NA7	Картинирование минеральных наночастиц для эффективной разработки нефтяных месторождений на поздней стадии.....	344
	<i>*Хавкин А.Я., **Изотов В.Г., **Ситдикова Л.М., **Сидорова Е.Ю., **Изотов П.В.</i> (*ИГЭП РАЕН, Москва, **К(П)ФУ), Казань)	
NA8	Метаболическая инженерия в топливной энергетике.....	348
	<i>Ананян М.А.</i> (ЗАО «Концерн Наноиндустрия», Москва)	
NA9	Нанотехнологии для ТЭК – важнейшее направление работы РАН.....	351
	<i>Хавкин А.Я.</i> (РГУ нефти и газа имени И.М.Губкина, Москва)	
NA10	Нанотехнологии на лондонском форуме 2013г. по инновационным МУН.....	359
	<i>Хавкин А.Я.</i> (Нанотехнологическое общество России, Москва)	
NA11	Обзор прессы: нанотехнологии в газовой отрасли.....	364
NA12	Об издании журнала «Нефтегазовые нанотехнологии».....	368
	<i>Изотов В.Г.</i> , (Нанотехнологическое общество России, Москва)	
17.00-	<u>Итоговое заседание.</u>	
17.20	Сопредседатели заседания: Мурадов А.В. – Проректор РГУ нефти и газа им. И.М.Губкина, д.т.н., проф., д.чл. РАЕН. Хавкин А.Я. – Профессор РГУ нефти и газа имени И.М.Губкина, Председатель Оргкомитета Конференции, д.т.н., д.чл. РАЕН,	
17.00-	<u>Выработка документов конференции, выдача сертификатов участникам</u>	
17.20		
17.20-	<u>Заседание секции «Нанотехнологии для нефтегазового комплекса»</u>	
17.30	<u>Нанотехнологического общества России, прием новых членов секции</u>	
17.30-	Конференц-фуршет	
18.30		

Информационный спонсор Конференции



ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРИМЕНЕНИЯ КОМПЛЕКСОНОВ В СОВРЕМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ ДОБЫЧИ, СБОРА И ПОДГОТОВКИ НЕФТИ

Д.С.Казанкин, С.Ю.Борхович, Е.В.Шеховцова
ФГБОУ ВПО «Удмуртский государственный университет»,
Институт нефти и газа им. М.С. Гуцериева, Ижевск

Выявлен механизм и закономерности взаимоусиливающего действия смеси двух и более комплексонов в реакциях связывания с ионами железа. На этой основе предложена инновационная технология их применения в нефтяной промышленности. Проведен анализ возможности применения этих композиций для кислотной обработки скважин и пластов, а также для сбора и подготовки железно- и сероводородсодержащих нефтей.

Практическое применение комплексонов в нефтяной и газовой промышленности основано на их уникальной способности эффективно ингибировать процесс роста кристаллов. Блокируются только активные центры кристаллов, поэтому требуется малый расход комплексонов, что является предпосылкой для создания новейших экономичных и экологических технологий.

Традиционная сфера применения комплексонов в нефтегазовой отрасли – это борьба с солеотложением, а также ингибирование образования FeS при подготовке и транспортировке железно- и сероводородсодержащих нефтей.

Промышленный выпуск многих комплексонов и снижение их цены позволяет рассматривать их как заменитель ингибиторов коррозии. Вместо пассивирования поверхности металла, благодаря комплексонам достигается нейтрализация активных центров коррозии не только на поверхности металла, но и в окружающей её агрессивной среде (рис. 1).

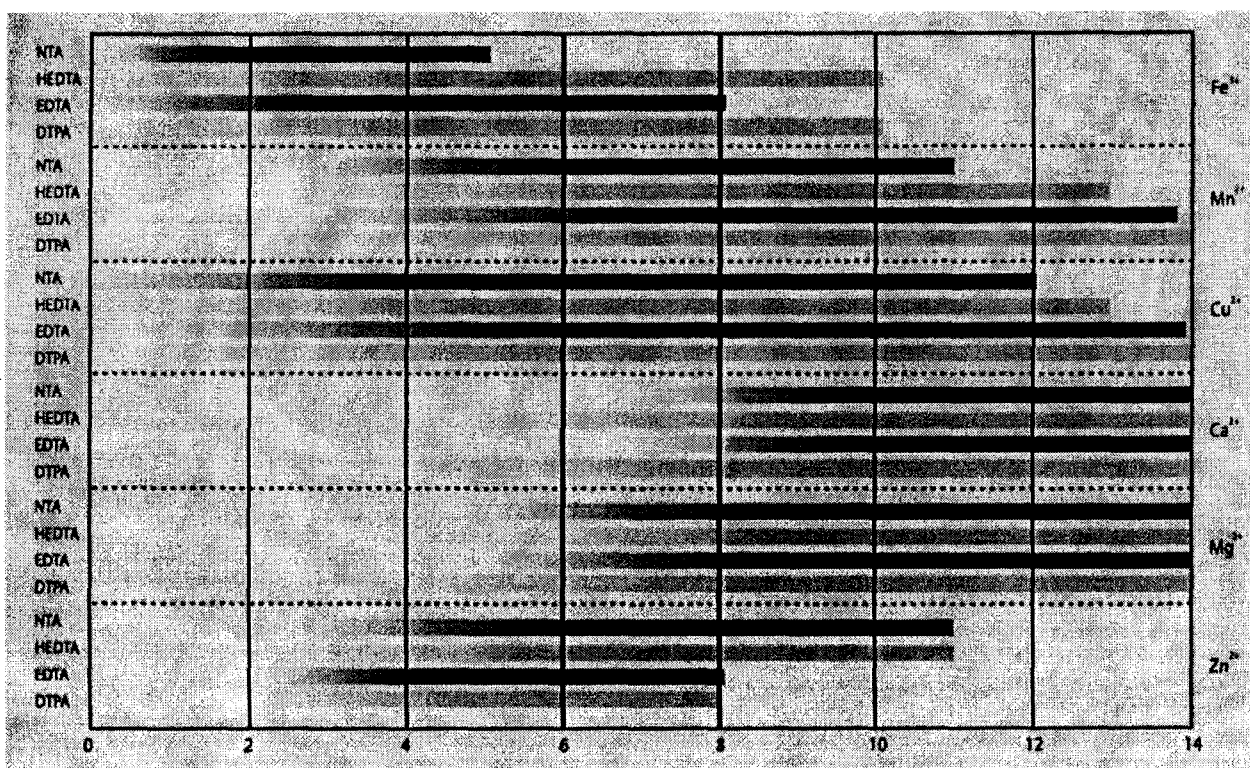


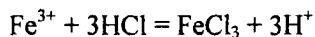
Рис. 1. Области pH существования устойчивых комплексов с ионами металлов для отдельных комплексонов.

Важной особенностью является также избирательность в связывании ионов металлов. Эти свойства могут быть использованы в совершенно новых областях.

На базе Института нефти и газа им М.С. Гуцериева и ФГБОУ ВПО «Удмуртский государственный университет» (г. Ижевск) проводятся исследования по инновационному применению комплексонов для проведения кислотной обработки пласта (КОП) и очистки призабойной зоны пласта (ПЗП) при кислотной обработке скважин (КОС). Кризисное ограничение строительства новых скважин заставляет нефтедобывающие компании по максимуму использовать старые фонды с минимальными затратами. В этих условиях действенным методом восстановления дебита скважин является технологии КОП и КОС, особенно для карбонатных коллекторов УР и России. Анализ опыта применения показывает, что КОП повышает дебит скважин на 120-410%.

К сожалению, объём применения данной технологии в нефтедобывающих компаниях упал в несколько раз (в Западной Сибири). Сервисные компании, работая по заученному шаблону, не имея ни научной основы, ни взвешенного подхода к выполнению работ, дискредитировали метод.

Основная сложность применения технологии состоит в появлении (из НКТ, в составе кислоты, при растворении породы) ионов железа в солянокислой среде. При значительной концентрации кислоты в ПЗП образуются хорошо растворимые соли железа, которые затем проникают в пласт:



Выработка кислоты и последующая промывка ПЗП создают условия, в которых соли железа при длительном стоянии в пласте гидролизуются и превращаются в основные соли по реакции: $\text{FeCl}_3 + \text{HON} \leftrightarrow \text{FeONCl}_2 + \text{HCl}$

Основные соли железа малорастворимы, поэтому приводят к закупорке пор и результат обработки кислотой становится отрицательным.

Все ранее известные пути решения проблемы являются тупиковыми:

1) Использование соляной кислоты с минимальным содержанием ионов железа (менее 0,0001%) – дорогой реагент, который обогащается ионами Fe^{3+} двигаясь в НКТ и при смешивании с пластовой водой;

2) Использование абгазной (отход химпроизводств) соляной кислоты с увеличенной концентрацией ингибитора коррозии даёт побочный эффект: стабильные нефтекислотные эмульсии и кольматацию ПЗП гидроокисью железа. Например, если в отработанной кислоте содержание Fe^{3+} увеличивается до 0,25%, то проницаемость ядра снижается в 20 раз. Проницаемость не снижается только при содержании железа в отработанной кислоте менее 0,0005%;

3) Проведение последовательных кислотных обработок имеющимися реагентами – трудоёмкий и бесперспективный процесс. Первичные обработки производят малыми объёмами кислоты 0,2 – 0,4 м³ на 1 м мощности пласта, при концентрации кислоты 5-8%. К сожалению, эффект КОП непродолжителен. Требуется повторные обработки в больших объёмах. В конечном итоге содержание HCl в 1 м пласта доходит до 2,5–5,0 м³, а концентрация HCl до 20-25%. Затем повторные обработки становятся неэффективными, а показатели ПЗП необратимо ухудшаются со временем.

Инновационное решение данной проблемы – применение комплексонов для связывания ионов железа. До недавнего времени применение комплексонов для этих целей ограничивалось высокой ценой, но промышленный выпуск, в том числе для нужд нефтяной промышленности, вывел данный способ в ряд рентабельных. Предварительный патентный поиск не выявил аналогичных решений для технологий КОП и КОС в нефтегазовой отрасли.

В проведенных экспериментах было показано, что комплексоны в составе кислотного раствора эффективно связывают ионы железа и устраняют их из зоны реакции. Цель работы заключалась в разработке высокоэффективных реагентов для кислотной обработки пласта и скважин. Междисциплинарный подход, использование современных измерительных приборов, и индивидуальный подход к каждой скважине позволят создавать конкурентоспособные реагенты для кислотной обработки.

Новизной данного исследования является создание композиций состоящих из двух или трёх различных комплексонов с установлением состава и констант устойчивости, ранее неизученных смешаннолигандных комплексов.

На основе построенных диаграмм долевого распределения комплексных частиц в зависимости от кислотности раствора, было выяснено, что в отдельных зонах кислотности в растворах суще-

ствуют одновременно как двойные, так и тройные комплексные соединения. Смешаннолигандные комплексы оказались более устойчивы к гидролизу в агрессивных средах (рН, окислители, температура более 100° С), а также они обладают улучшенными комплексообразующими свойствами: устойчивость, низкая коррозионная активность, низкая токсичность, высокая биоразлагаемость и диспергирующая способность. При этом наблюдается расширение области рН существования синергетических комбинаций по сравнению с одиночными комплексами при одинаковом мольном соотношении компонентов. Всё это позволяет создавать более эффективные рецептуры кислотных растворов с меньшими затратами реагентов.

Следующим приложением данного методологического подхода является создание более эффективных реагентов для ингибирования образования FeS при совместной транспортировке железистых и сероводородсодержащих нефтей. Расширение области рН, в которой сохраняется устойчивость синергетической комбинации комплексов, позволяет избежать негативных последствий при нарушении технологических регламентов при сборе и подготовке нефти.

Перспективность применения выявленных закономерностей комплексообразования открывает пути поиска других областей применения синергетических комбинаций комплексов в нефтегазовой отрасли России.

Литература

1. Комплексоны и комплексонаты металлов / *Н.М. Дятлова, В.Я. Темкина, К.И. Попов* // М., Химия, 1988, 544с.
2. *Васильев В.П.* Комплексоны и комплексонаты // Соросовский образовательный журнал, 1996, № 4, с.39-44.
3. *Меркулов Д.А., Корнев В.И.* Математическая задача для расчета равновесных концентраций частиц при комплексообразовании в поликомпонентных системах // Вестник Удмуртского университета, 2007, № 8, с.97–104.