

УДК 622.276.6

**Н. В. Сенчук**, инженер-технолог (ОАО «Завод горного воска»),  
**А. В. Макаревич**, доктор химических наук, профессор, заведующая лабораторией химического обеспечения интенсификации нефтедобычи (РУП «ПО «Белоруснефть», БелНИПИнефть)

### ПОЛИМЕРНЫЙ РЕАГЕНТ НА ОСНОВЕ ГИДРОЛИЗОВАННОГО ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА ДЛЯ ОГРАНИЧЕНИЯ ВОДОПРИТОКОВ В НЕФТЯНЫЕ СКВАЖИНЫ

Представлены результаты исследований по разработке и внедрению реагента для ограничения водопритока в нефтяные скважины на основе щелочного гидролизата отходов полиакрилонитрильных (ПАН) волокон. Получены экспериментальные данные о кинетике и механизме протекания щелочного гидролиза в зависимости от структуры отходов ПАН волокон, соотношения компонентов реакционной смеси и температурно-временных режимов процесса, а также о молекулярном строении продуктов реакции. Усовершенствованы методы определения влажности и измельчения волокон. Базируясь на результатах лабораторных и заводских технологических экспериментов, в ОАО «Завод горного воска» налажено производство реагента для ограничения водопритока ОВП-1, конкурентоспособного на внешнем рынке. Оценена эффективность применения реагента при проведении ремонтно-изоляционных работ в эксплуатационных скважинах РУП «Производственное объединение «Белоруснефть».

There were introduced the results of studies concerning development and implementation of reagent for oil well water shut-off based on alkali hydrolyzated polyacrylonitrile (PAN) waste fiber. Experimental data were obtained on kinetics and mechanism of alkali hydrolysis depending on PAN fiber structure, relation of components of reaction mixture and temperature-time process conditions as well as on molecular structure of reaction products. The methods of determination of fiber humidity and cutting were improved. Based on the results of laboratory and plant experiments, the production of reagent for water shut-off named OVP-1, competitive on export markets, was tuned up at JSC «Zavod Gornogo voska». The efficiency of implementation of reagent while performing of capital repairs in producer wells of RUE «Production Association «Belorusneft» was estimated.

**Введение.** Крупнейшие нефтяные месторождения Республики Беларусь (Речицкое, Осташковичское, Вишанское и др.), открытые в 60-70-х гг. прошлого века, находятся в четвертой, завершающей, стадии разработки. Для увеличения нефтеотдачи пластов и снижения объемов попутно добываемой воды в РУП «Производственное объединение «Белоруснефть» регулярно проводятся геолого-технические мероприятия по ограничению водопритоков [1]. Высокоэффективными селективными водоизолирующими реагентами, применяемыми для обработки нефтяных коллекторов, подобных белорусским, являются щелочные гидролизаты ПАН [2]. В настоящей статье обсуждены результаты исследований, нацеленных на разработку технологии синтеза отечественного реагента ОВП-1 указанного назначения посредством щелочного гидролиза отходов ПАН волокон. Реагент адаптирован к геолого-техническим условиям белорусских промыслов и успешно используется при проведении ремонтно-изоляционных работ (РИР) в нефтяных скважинах.

**Основная часть.** С применением комплекса химических и физико-химических методов выполнены лабораторные исследования по оптимизации (по критерию качества гидролизатов) рецептурно-технологических параметров

щелочного гидролиза двух видов отходов ПАН волокон. Это волокно полиакрилонитрильное техническое (Нитрон) – завод «Полимир» ОАО «Нафтан» (ТУ ВУ 300042199.041-2008) и остриг искусственного меха (КНОП) – ОАО «Белфа» (ТУ ВУ 400076540.043-2005). Существенное отличие указанных видов полимерного сырья состоит в следующем. Волокна КНОП проходят множество стадий обработки, предусмотренных процессом производства искусственного меха, включая сушку до остаточной влажности не более 1,5%. Отходы волокна Нитрон отбираются на стадии промывки после прядения, т. е. до операции сушки, и имеют регламентируемую влажность до 60%.

Экспериментально установлено, что отходы волокон КНОП характеризуются более длительным временем гидролиза по сравнению с волокнами Нитрон. Это, очевидно, обусловлено монолитностью первых и пористостью вторых. Как видно на рис. 1, влажные волокна Нитрон, в противоположность волокнам КНОП, содержат систему пор, выходящих на поверхность.

Высокая пористость и развитая внутренняя поверхность свежесформованных по мокрому способу волокон Нитрон являются их отличительной особенностью [3]. В результате последующей сушки волокон и удаления влаги поры обычно закрываются (их стенки смыкаются).

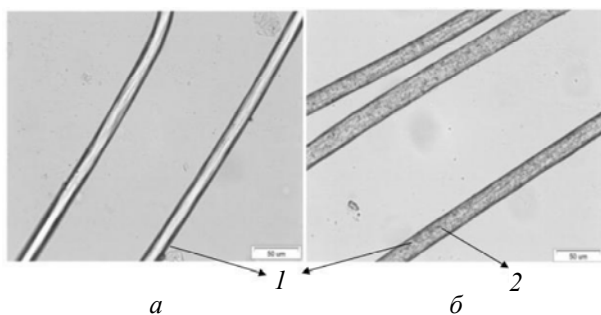


Рис. 1. Оптико-микроскопические изображения образцов отходов ПАН волокон:  
*a* – КНОП; *б* – Нитрон (влажные);  
 1 – волокна; 2 – поры

Наблюдения за изменением структуры волокон в ходе протекания первой (гетерофазной) стадии гидролиза показали, что с течением времени происходит утоньшение волокон за счет растворения гидролизованного ПАН в щелочном растворе. Наличие пор и дефектов способствует проникновению щелочного реагента внутрь волокон, и скорость растворения волокон возрастает. Очевидно, это обусловлено увеличением площади межфазной поверхности, на которой идет реакция. Чем выше влажность волокон, тем быстрее протекает процесс их гидролиза с образованием водорастворимого продукта. Скорость растворения отходов волокон КНОП приблизительно в 2 раза ниже, чем волокон Нитрон. По результатам структурных исследований был сделан вывод, что наиболее приемлемыми для переработки в гидролизаты являются влажные порис-

тые типовой толщины (25–30 мкм) ПАН волокна. Нитрон предпочтительнее в качестве сырья, чем волокна КНОП. Последние требуют более длительной щелочной варки и образуют более вязкие гидролизаты. Так как отходы волокон Нитрон и КНОП существенно отличаются по реакционной способности (первые гидролизуются гораздо легче, чем вторые), недопустимо их смешение в единой реакционной смеси.

Сравнительные заводские технологические и лабораторные эксперименты показали, что при масштабировании процесса с целью достижения заданной степени гидролиза ПАН следует увеличить продолжительность щелочной варки волокон. С учетом этого были введены соответствующие поправочные коэффициенты для определения оптимальных температурно-временных параметров гидролиза в реальных производственных условиях.

По результатам ИК-спектральных и титриметрических исследований были получены дополнительные сведения о механизме и кинетических закономерностях протекания щелочного гидролиза отходов волокна Нитрон и молекулярном строении продуктов реакции.

Как следует из анализа ИК-спектров, представленных на рис. 2, в ходе гидролиза происходит химическое превращение нитрильных групп ( $-\text{C}\equiv\text{N}$ ) исходного акрилонитрильного сополимера, на что указывает постепенное вырождение дублетной полосы при 2340–2460  $\text{cm}^{-1}$ , отвечающей валентным колебаниям этой группы.

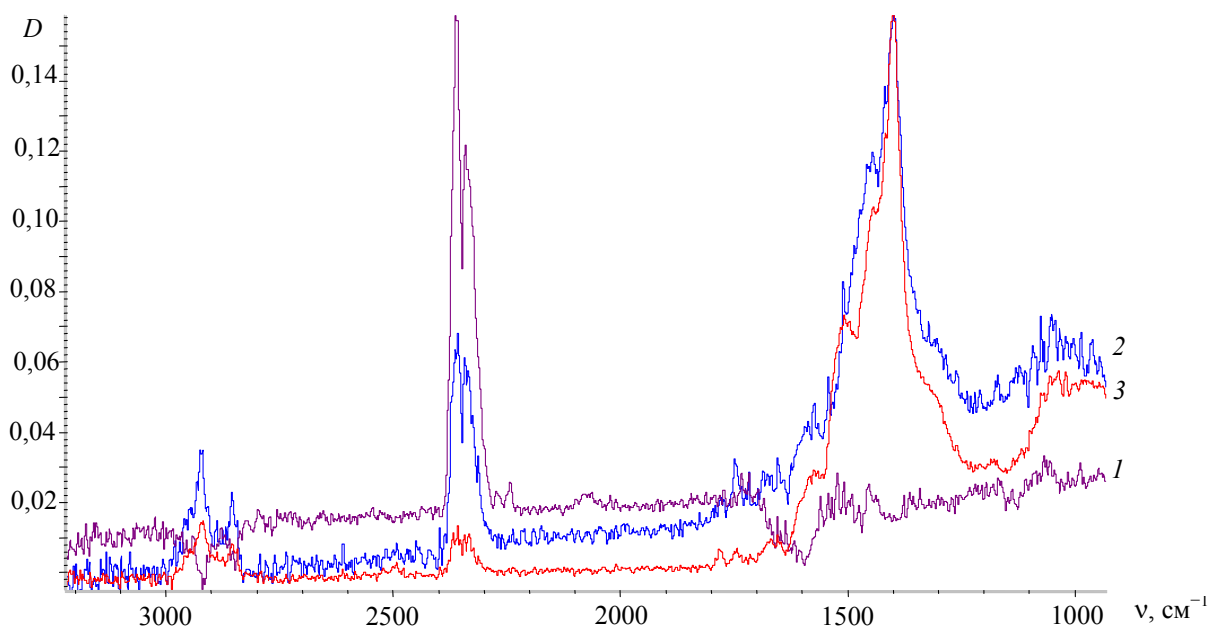


Рис. 2. ИК-спектры:  
 1 – отходы волокна Нитрон; 2, 3 – продукты их щелочного гидролиза, полученные при продолжительности щелочной варки: 2 – 1 ч; 3 – 7 ч

С другой стороны, появляются полосы поглощения при частотах 1650 и 1580  $\text{см}^{-1}$ , очевидно, относящиеся к валентным колебаниям связи C=O соответственно в амидной ( $-\text{CONH}_2$ ) (полоса амид I) и карбоксилатной ( $-\text{COONa}$ ) группах. С увеличением времени гидролиза наблюдается возрастание интенсивности этих полос относительно интенсивности полосы при 2920  $\text{см}^{-1}$ , обусловленной валентными колебаниями групп  $-\text{CH}_2-$  макромолекулярной цепи, которая была принята за внутренний стандарт [4].

На накопление значительного количества карбоксилатных групп в сополимере, подвергнутом щелочному гидролизу, указывают данные потенциометрического титрования гидролизатов водным раствором соляной кислоты (рис. 3). Наличие этих групп придает продуктам гидролиза сополимера свойства полиэлектролитов. Константы кислотности нейтрализованных полимерных гидролизатов по данным потенциометрического анализа (средняя ветвь потенциометрической кривой) изменяются в пределах  $\text{p}K_a = 4,3-4,5$ , что соответствует типовым величинам кислотности карбоновых кислот [5]. Карбоксилатные группы являются ответственными за реакционную способность полимерных гидролизатов в процессах солеобразования с катионами многовалентных металлов растворенных солей пластовой воды, т. е. за функциональные возможности гидролизатов как осадкообразующих водоизолирующих реагентов.

На рис. 4 представлена блок-схема технологической линии по производству реагента для ограничения водопритока ОВП-1 (ТУ ВУ 600125053.031-2006)

на основе щелочного гидролизата отходов волокна Нитрон.

В ОАО «Завод горного воска» работают две такие линии для обеспечения планов поставки реагента в РУП «Производственное объединение «Белоруснефть».

Опыт производства ОВП-1 показал, что для улучшения качества готового продукта необходимо было усовершенствовать технологические операции входного контроля, а также измельчения полимерного сырья – отходов волокна, поступающих с завода «Полимир» ОАО «Нафтан»

В частности, была отмечена низкая схожимость результатов повторных определений влажности образцов волокна. В соответствии с ТУ ВУ 300042199.041-2008 массовую долю воды в волокне полиакрилонитрильном техническом определяют методом, регламентированным ГОСТ 14870. Этот метод предусматривает высушивание навески волокон массой 1–5 г при температуре 105°C до постоянной массы. Вместе с тем было установлено, что в партиях отходов волокна Нитрон и отбираемых образцах имеются волокна существенно разной структуры и влажности (высоко влажные жгуты и более сухое «распушенное» волокно).

Сделано предположение, что в связи с высокой неоднородностью по структуре и влажности навеска 1–5 г отходов волокна является неоптимальной для обеспечения точности измерения влагосодержания. Чтобы выяснить этот вопрос, были отобраны 5 серий образцов отходов волокна массой 1; 3; 5; 10 и 15 г (по три повторности в каждой серии).

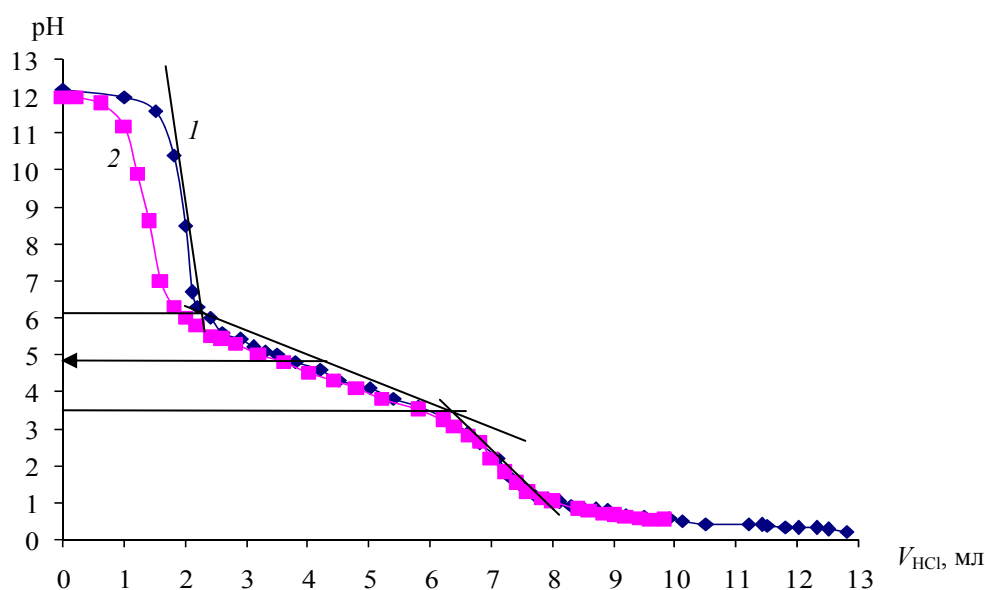


Рис. 3. Динамика изменения pH 10%-ных водных растворов щелочных гидролизатов отходов волокна Нитрон, полученных при времени щелочной варки 1 ч (1) и 7 ч (2), в ходе их титрования 1 н. водным раствором соляной кислоты

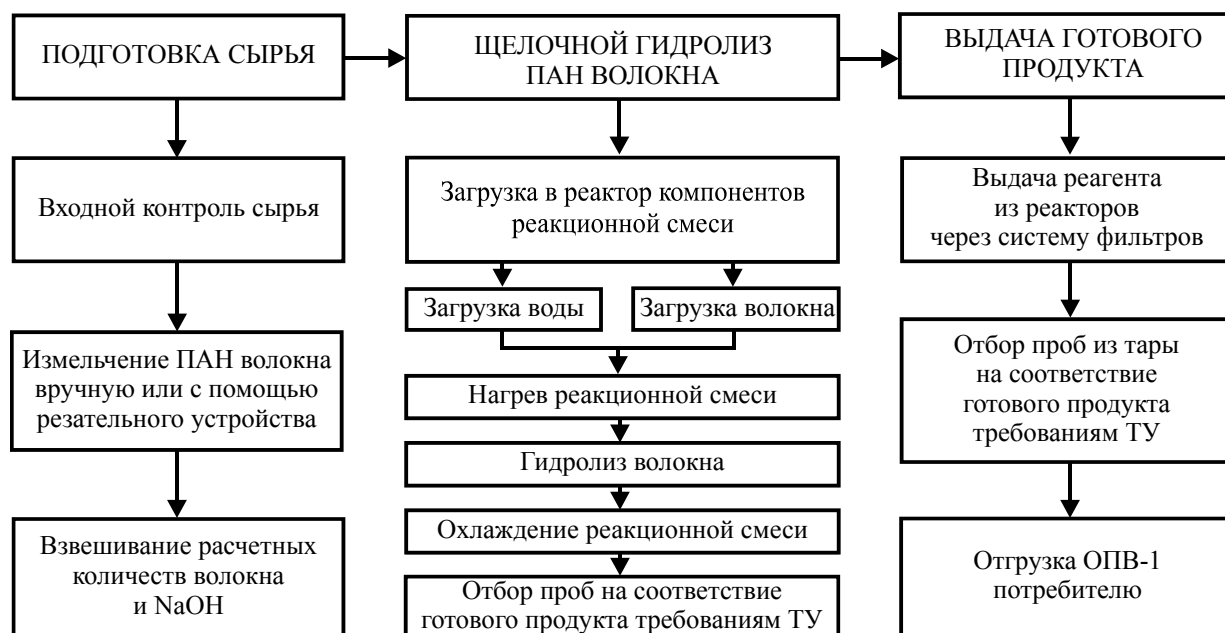


Рис. 4. Блок-схема технологического процесса производства реагента ОПВ-1

Влажность образцов определяли высушиванием (в суховоздушном термощкафу при температуре 105°C) до постоянной массы. Результаты представлены в табл. 1.

Как видно из данных табл. 1, при увеличении навески волокна до 15 г статистическое распределение результатов определений влажности приблизилось к нормальному, а пара-

метры  $S_x$  и  $\Delta$  приобрели допустимые значения [6].

С учетом полученных результатов в методику определения массовой доли воды в отходах волокна Нитрон было внесено изменение, согласно которому масса навески волокна увеличена до 15 г, а количество повторных определений – до пяти.

Таблица 1

**Результаты определения влажности отходов волокна Нитрон методом высушивания в зависимости от массы навесок волокна**

Номер серии	Масса навески, г	Номер образца	Влажность, %	Результаты статистической обработки (при доверительной вероятности 0,95)		
				Среднее арифметическое значение влажности и доверительный интервал, %	Среднеквадратичное отклонение ( $S_x$ )	Ошибка ( $\Delta$ ), %
1	1	1	29,24	42,82 ± 30,9	12,4	72,2
		2	53,69			
		3	45,52			
2	3	1	25,70	30,9 ± 35,3	14,2	114
		2	47,00			
		3	20,10			
3	5	1	40,70	36,09 ± 38,3	15,4	106,3
		2	18,87			
		3	48,71			
4	10	1	41,00	37,95 ± 13,3	5,3	35
		2	31,78			
		3	41,08			
5	15	1	40,47	41,6 ± 6,5	2,6	15,5
		2	39,76			
		3	44,58			

С учетом наличия гетерофазной стадии гидролиза ПАН-волокна, скорость протекания которой зависит от структурных параметров (в частности, от степени измельчения) волокон и интенсивности массообменных процессов в реакторе, было рекомендовано усовершенствовать операцию измельчения. Процесс ручной резки был заменен на автоматизированный. С этой целью заводом была закуплена волоконизмельчительная роторная машина «ВИРМ-1,8», которая предназначена для мерной резки натуральных, синтетических и смешанных волокнистых отходов в виде как жгутов, так и «путанки» (рис. 5).



Рис. 5. Волоконизмельчительная роторная машина «ВИРМ-1,8»

Принцип работы машины состоит в следующем. Исходный материал загружается на ленту транспортера. Далее волокна поступают в блок подачи материала, где уплотняются между прижимным обрешиненным барабаном и полированным роликом, а затем – в зону резки. Измельченный материал падает на ленту выходного транспортера и выносится за пределы машины. При наличии в подаваемом материале металлических включений срабатывает металлодетектор, останавливающий подающий транспортер. Машина позволяет проводить резку волокна с производительностью до 900 кг/ч. Ввод в действие волоконизмельчительной машины и переход на автоматизированную резку волокна позволил существенно ускорить рассматриваемую технологическую операцию и улучшить качество подготовки сырья. Это, в свою очередь, дало возможность интенсифицировать процесс щелочной варки отходов ПАН волокон за счет более равномерного распределения волокнистых частиц в объеме реактора и активизации массообменных процессов на стадии растворения волокон в щелочном растворе.

Теперь рассмотрим технологию применения реагента ОВП-1 при проведении РИР в скважинах. Рабочий раствор ОВП-1 получают смешением его товарной формы с пресной водой в разных объемных соотношениях в зависимости от приемистости скважин (преимущественно 1 : 1). Основная цель разбавления – снизить вязкость раствора реагента до технологически приемлемых значений (чтобы не получить высокого гидродинамического сопротивления при закачке в скважину). С другой стороны, степень разбавления должна быть ограничена во избежание снижения объемного выхода тампонажного материала, формирующегося при смешении полимерного гидролизата с коагулянтном – минерализованной пластовой водой, содержащей катионы кальция и магния, или водными растворами солей указанных металлов. Для создания в обводненных зонах пласта гидролизующих экранов на основе кальций-магниевых солей гидролизованного ПАН в обрабатываемый интервал пласта поочередно через буферы пресной воды закачивают оторочки рабочего раствора ОВП-1 и выше указанных коагулянтов. Типовая схема водоизоляционных работ представлена на рис. 6.

При проведении РИР в скважинах белорусских нефтяных месторождений в качестве коагулянта ОВП-1 используют высокоминерализованные пластовые (попутно добываемые) воды [7]. Плотность этих вод и содержание в них солеобразующих (с гидролизированным ПАН) катионов  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  может изменяться в широких пределах [8].

С учетом этого были выполнены эксперименты по установлению минимальной минерализации пластовой воды (коррелирующей с ее плотностью), которая обеспечивает при смешении воды с рабочим раствором ОВП-1 коагуляцию гидролизованного ПАН и образование устойчивого к размыву тампонажного осадка. Кроме этого, была выявлена зависимость объемного выхода, деформационно-прочностных и адгезионных характеристик тампонажного осадка от минерализации пластовой воды и температуры.

Пробы рабочего раствора ОВП-1 (концентрации 50 об. % по товарному реагенту) смешивали с пластовой водой заданной минерализации (плотности) в объемном соотношении 1 : 1 и термостатировали при температуре 70°C, имитирующей пластовую, в течение 3 и 9 ч. Затем образцы реакционных смесей осматривали (в нагретом состоянии). Отмечали, образуется ли устойчивый тампонажный осадок, и, при наличии такового, оценивали его структурно-механические показатели.

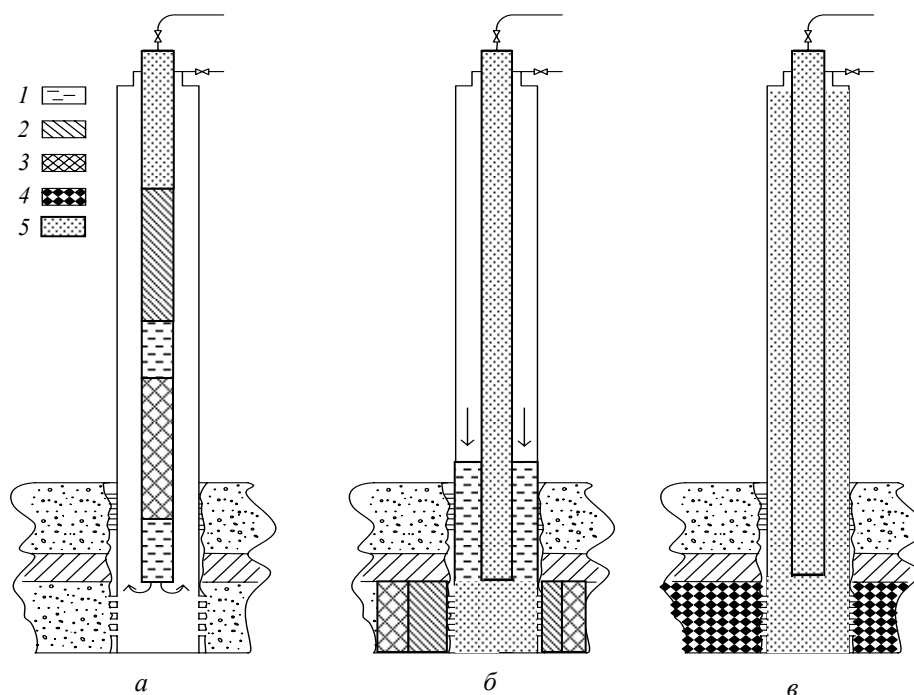


Рис. 6. Схема РИР с применением реагента ОВП-1:

- а* – закачка реагента в насосно-компрессорные трубы;  
*б* – задавливание реагента в пласт, *в* – формирование тампонажного материала в пласте;  
 1 – пресная вода, 2 – минерализованная пластовая вода или водный раствор  $\text{CaCl}_2$ ,  
 3 – водный раствор реагента ОВП-1 (40–60 об. %), 4 – тампонажный материал, 5 – задавочная жидкость

Как видно из данных табл. 2, добавление в пробы рабочего раствора ОВП-1 равного объема пластовой воды плотностью  $1,05\text{--}1,075\text{ г/см}^3$  (что соответствует ее общей минерализации  $75\text{--}110\text{ г/л}$  и суммарному содержанию ионов кальция и магния в пределах  $10\text{--}15\text{ г/л}$ ) не вызвало коагуляции ПАН-гидролизата при температуре  $70^\circ\text{C}$ . Образование устойчивого, прочного при сдвиговых усилиях тампонажного осадка происходило, если (в условиях опыта) в качестве коагулянта использовали пластовую воду плотностью  $1,10\text{ г/см}^3$  (общая минерализация порядка  $140\text{ г/л}$ , суммарное содержание ионов кальция и магния около  $20\text{ г/л}$ ) и более.

На основании полученных результатов был сделан вывод, что для приготовления рабочего раствора ОВП-1, наряду с пресной водой, может быть использована слабоминерализованная пластовая (попутная) вода плотностью не более  $1,07\text{ г/см}^3$ . В частности, это необходимо для повышения морозостойкости раствора в зимний период. С другой стороны, не рекомендовано проведение РИР по действующей технологической схеме с применением в качестве коагулянта ОВП-1 низкоминерализованной пластовой воды, что может снизить стойкость к размыву тампонажного материала.

Таблица 2

**Зависимость коагулирующего действия пластовой воды по отношению к рабочему (50 об. %) водному раствору ОВП-1 от показателя минерализации воды при температуре  $70^\circ\text{C}$ , имитирующей пластовую**

Плотность пластовой воды, $\text{г/см}^3$	Состояние реакционной смеси раствор ОВП-1 – пластовая вода (1 : 1 по объему) после термостатирования в течение, ч	
	3	9
1,05	Однородный раствор	Однородный раствор
1,075	Однородный раствор	Однородный раствор повышенной вязкости
1,08	Хлопьевидный осадок – 5% от объема реакционной смеси	Гелеобразный осадок – 20% от объема реакционной смеси, при перемешивании разрушается с трудом
1,09	Хлопьевидный осадок, легко разрушаемый при перемешивании	Слабосвязанные полимерные сгустки во всем объеме реакционной смеси
1,10	Слабосвязанные полимерные сгустки во всем объеме реакционной смеси	Прочный при сдвиговых усилиях тампонажный материал

**Заключение.** Разработана технология изготовления способом щелочного гидролиза отходов ПАН волокон реагента ОВП-1 для ограничения водопритоков в нефтяные скважины. Показано, что в качестве сырья предпочтительнее использовать влажные отходы волокна Нитрон, нежели остриг искусственного меха. Получены новые экспериментальные данные о механизме и кинетических закономерностях протекания щелочного гидролиза отходов волокна Нитрон и молекулярном строении продуктов реакции. Усовершенствованы метод определения влажности и способ подготовки (посредством резки) волокнистого сырья, подвергаемого гидролизу. Увеличение массы навески волокна с 1–5 до 15 г и количества проб с 3 до 5 при определении влажности повысило достоверность результатов. Вследствие этого удалось обеспечить более точную загрузку в реакторы полимерного сырья и приблизить реальную рецептуру реакционной смеси к заданной. Автоматическое измельчение волокна улучшило качество подготовки сырья и позволило интенсифицировать процесс щелочной варки отходов ПАН волокон. В результате, повысилось качество выпускаемой продукции (реагента ОВП-1). Эффект от РИР, выполненных на месторождениях РУП «Производственное объединение «Белоруснефть» с применением реагента ОВП-1 за период 2005–2010 гг., составил около 198 тыс. т дополнительно добытой нефти.

#### Литература

1. Демяненко, Н. А. Физико-химические методы увеличения нефтеотдачи пластов /

Н. А. Демяненко, В. Г. Пысенков, И. В. Лымарь // Нефтяное хозяйство. – 2004. – № 11. – С. 22–23.

2. Кадыров, Р. Р. Ремонтно-изоляционные работы в скважинах с использованием полимерных материалов / Р. Р. Кадыров. – Казань: Изд-во «Фэн» Академии наук РТ, 2007. – 424 с.

3. Златоустова, Л. А. О микропористости полиакрилонитрильного волокна / Л. А. Златоустова, В. Н. Смирнов, В. А. Медведев // Химические волокна. – 2002. – № 3. – С. 39–42.

4. Тарутина, Л. И. Спектральный анализ полимеров / Л. И. Тарутина, Ф. О. Позднякова. – Л.: Химия, 1986. – 534 с.

5. Эммануэль, Н. М. Курс химической кинетики: учебник для хим. фак. ун-тов. – 4-е изд., перераб. и доп. / Н. М. Эммануэль, Д. Г. Кнорре. – М.: Высш. шк., 1984. – 463 с.

6. Светозаров, В. В. Основы статистической обработки результатов измерений / В. В. Светозаров. – М.: МИФИ, 1983. – 168 с.

7. Сенчук, Н. В. Реагент «ОВП-1» для ограничения водопритоков в нефтяные скважины / Н. В. Сенчук // Нефтепромысловая химия: материалы V Всероссийской науч.-практ. конф., Москва, 24–25 июня 2010 г. – М.: ИЦ РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2010. – С. 60–62.

8. Корниевский, Ф. И. Использование пресных вод рек Днепр и Ведрич для заводнения пластов Речицкого нефтяного месторождения Белоруссии / Ф. И. Корниевский // Нефтепромысловое дело. – 1972. – № 3. – С. 15–20.

*Поступила 07.03.2011*