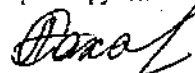


На правах рукописи



Сахапова Альфия Камилевна

**АЦЕТОНО- И КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ СМОЛЫ В
КАЧЕСТВЕ ТАМПОНАЖНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ РЕМОНТНО-
ИЗОЛЯЦИОННЫХ РАБОТ В СКВАЖИНАХ**

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Казань-2006

Работа выполнена в Казанском государственном технологическом университете, Татарском научно - исследовательском и проектном институте нефти «ТатНИПИнефть».

Научный руководитель

доктор технических наук, профессор
Архирсев Вячеслав Петрович

Официальные оппоненты

доктор технических наук, профессор
Крупин Станислав Васильевич

кандидат технических наук
Баранов Юрий Васильевич

Ведущая организация

Региональный научно-технологический
центр Урало-Поволжья
(РНТЦ ОАО ВНИИнефть)

Защита состоится «20» сентября 2006 года в 10 часов на заседании диссертационного совета Д 212.080.01 в Казанском государственном технологическом университете, по адресу: 420015, г. Казань, ул. К.Маркса, 68 (зал заседаний Ученого совета).

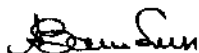
С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке КГТУ, Татарского научно - исследовательского и проектного института нефти.

Автореферат разослан 14 августа 2006 г

Ученый секретарь

диссертационного совета

доктор технических наук, профессор



А.Е. Зайкин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время большинство нефтяных месторождений России находится на поздней стадии разработки и характеризуется уменьшением добычи нефти, высокой степенью обводненности добываемой продукции и наличием большого фонда простояющих скважин.

Снижению обводненности добываемой продукции способствует проведение ремонтно-изоляционных работ (РИР). Существующие технологии и тампонирующие составы не обеспечивают достаточной эффективности РИР. Одной из причин низкой эффективности является широкое использование составов на базе минеральных вяжущих веществ, приводящее к ухудшению коллекторских свойств продуктивных коллекторов и снижению добычи нефти. В этом аспекте большую актуальность приобретают полимерные тампонажные материалы, в том числе на основе ацетоноформальдегидной и карбамидоформальдегидной смол. Механизм образования из них твердых продуктов и свойства последних отличаются от таковых у минеральных тампонажных растворов, благодаря чему возникает возможность достижения качественно новых показателей при РИР в скважинах.

Преимуществом этих смол является их высокая проникающая способность в поры и микротрещины пласта, наличие на отечественном рынке сбыта, низкая стоимость и экологическая безопасность.

Учитывая нерешенность проблем, связанных с обводненностью добываемой продукции и недостаточной эффективностью технологий, разработка новых полимерных тампонажных составов для РИР является важной научно-технической и актуальной задачей.

Цель работы - повышение эффективности ремонтно-изоляционных работ в скважинах за счет разработки новых полимерных композиций на основе карбамидоформальдегидной и ацетоноформальдегидной смол и новых технологий проведения РИР на скважинах.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- анализ состояния проблемы обводнения нефтяных скважин и применяемых технологий ремонтно-изоляционных работ;
- обоснование выбора ацетоноформальдегидной и карбамидоформальдегидной смол для ремонтно-изоляционных работ;
- разработка водоизоляционных композиций на основе ацетоноформальдегидной и карбамидоформальдегидной смол;
- изучение структуры, технологических и прочностных свойств разработанных водоизоляционных композиций различных составов, а также устойчивости образующихся полимерных камней к действию агрессивных сред;
- изучение механизма отверждения водоизоляционных композиций;
- разработка нового способа изоляции зон водопритока в скважине;

-практическая реализация результатов, оценка их технико-экономической эффективности.

Научная новизна. Впервые исследованы свойства и закономерности механизма отверждения тампонажных композиций на основе смесей ацетоноформальдегидной и карбаминоформальдегидной смол.

Показано, что по сравнению с полимерными композициями на основе индивидуальных смол композиции на основе смесей ацетоно- и карбаминоформальдегидных смол позволяют более эффективно регулировать скорость процесса их отверждения как в щелочной, так и в кислой средах; улучшить физико-механические свойства образующегося полимерного камня (увеличивается прочность камня при изгибе и сжатии, уменьшается хрупкость и усадка).

Изменение свойств тампонажных материалов обусловлено образованием комплексов с межмолекулярными водородными связями в смесях ацетоно- и карбаминоформальдегидных смол. Установлен механизм отверждения ацетоноформальдегидной смолы и полимерной композиции в щелочной среде, который осуществляется по типу альдольной и кротоновой конденсации.

Практическая значимость: По результатам проведенных исследований были разработаны новые полимерные тампонажные композиции для ремонтно-изоляционных работ на основе смесей ацетоно-, карбаминоформальдегидных смол, обладающие стабильностью при хранении, регулируемые сроками отверждения и улучшенными физико-механическими свойствами образующихся полимерных камней (патент РФ № 2259469). Разработан новый универсальный способ изоляции зон водопритока, применение которого позволяет использовать более широкий ряд тампонажных материалов, снизить риск возникновения аварийной ситуации с одновременным повышением эффективности ремонтных работ (патент РФ № 2237797). Разработанный способ успешно применен на 6 скважинах ОАО «Татнефть» с достижением 100%-ной водоизоляции. Разработан и применяется в ОАО «Татнефть» РД 153-39.0-275-02 «Технология ликвидации нарушений эксплуатационной колонны и негерметичности цементного кольца» с использованием ацетоноформальдегидной и карбаминоформальдегидной смол. Полимерные тампонажные составы на основе ацетоно-, карбаминоформальдегидной смол применены на 43 скважинах ОАО «Татнефть». За цикл разработанных технологий диссертанту присвоено звание лауреата Всероссийского конкурса «Инженер года».

Апробация работы. Основные положения диссертации докладывались на следующих научных конференциях: VIII Международной научно-практической конференции «Нефть, газ. Нефтехимия - 2001», г. Казань 2001 г.; II научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов научно-

образовательного центра Казанского государственного университета «Материалы и технологии XXI века», г. Казань, 2001 г.; научно - практической конференции молодых работников ОАО «Татнефть» «Техника, технология и экономика разработки и эксплуатации нефтяных месторождений Татарстана в начале 21 века», г. Альметьевск, 2002 г.; XVII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии «Материалы и нанотехнологии», г. Казань, 2003 г.; юбилейной научно-методической конференции «III Кирпичниковские чтения» г. Казань, 2003 г.; молодежной научно-практической конференции «Техника, технология и экономика разработки и эксплуатации нефтяных месторождений Татарстана в начале XXI века», г. Бугульма 2003 г.; семинаре главных инженеров и специалистов ОАО «Татнефть», г. Альметьевск 2003 г.; II Всероссийской научно-практической конференции «Разработка, производство и применение химических реагентов в нефтяной и газовой промышленности», г. Москва 2004 г.; 11-ой международной конференции студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений», г. Казань 2005 г.; отчетных научных конференциях КГТУ 2004 – 2006 гг.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 13 печатных работ, в том числе 2 научные статьи, 8 тезисов доклада на научно - практических конференциях, 1 руководящий документ, 2 патента на изобретение.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, основных выводов и рекомендаций. Работа изложена на 160 страницах машинописного текста, содержит 32 таблицы, 37 рисунков, список использованной литературы из 123 наименований, 1 приложение.

Благодарность. Автор выражает свою глубокую и искреннюю благодарность за консультации и практическую помощь при выполнении диссертационной работы научным руководителям: к.х.н., доценту Кузнецовой О.Н. и к.т.н. Кадырову Р.Р., а также сотрудникам лаборатории водонепроницаемых работ отдела ЭРС института «ТатНИПИнефть», сотрудникам кафедры химической технологии пластических масс КГТУ.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов исследования были использованы: ацетоформальдегидная смола (АЦФ) (ТУ 2228-006-48090685-2002), карбамидоформальдегидная смола (КФЖ) (ГОСТ 14231 - 88) производства ЗАО «Химсинтез» г. Чапаевск. В качестве катализаторов отверждения - отход производства изопропилбензола - алюминохлорид (ТУ 38.102163-89), едкий натр (ГОСТ 2263-79).

В работе применялись следующие методы исследования: ИК – спектроскопия, ¹Н ЯМР и ¹³С ЯМР – спектроскопия, стандартные методы физико-

механических испытаний, времени отверждения, реологических, гидронизирующих и других свойств материалов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Влияние содержания компонентов и температуры среды на характеристики полимерной композиции

Проведенные исследования ацетоноформальдегидной смолы показали существенное влияние объема приготавливаемой композиции на стабильность ее характеристик (табл.1). При малых объемах приготовленного полимерного раствора его сроки отверждения получались более длительными и нестабильными, чем при больших объемах, что объясняется в случае небольших объемов композиции более интенсивным охлаждением раствора и снижением скорости отверждения.

Таблица 1 – Технологические характеристики полимерной композиции на основе ацетоноформальдегидной смолы

Объем полим. раствора, см ³	Состав раствора, см ³		Температура раствора при смешивании ингредиентов, °С	Температура окружающей среды, °С	Время, мин	
	АЦФ	10% вод. р-р едкого натра			гелеобразования	отверждения
100	91	9	23,0	20	285	410
500	455	45	26,0	20	175	275
900	819	81	27,5	20	120	185
1000	910	90	27,5	20	105	155
1200	1092	108	28,0	20	95	140
1500	1365	135	30,0	20	60	120

ИК-спектроскопические исследования начала отверждения ацетоноформальдегидной смолы в присутствии катализатора отверждения NaOH показали, что при увеличении содержания щелочи увеличивается содержание межмолекулярных водородных связей типа OH...OH (полоса поглощения при 3400-3600 см⁻¹). Этот факт может быть объяснен тем, что в присутствии сильной щелочи часть карбонильных групп претерпевает превращение в диольную. Образующиеся гидроксигруппы образуют водородные связи с атомом кислорода оставшихся карбонильных групп, на которых сконцентрирован достаточно высокий отрицательный заряд. Величина этого заряда весьма высока, свидетельством этому является величина химического сдвига сигнала атома углерода C=O в спектре ЯМР ¹³C, равная 216,1 и 216,7 м.д. (рис. 1). Полоса поглощения карбонильной C=O группы при увеличении

NaOH исчезает в ИК спектрах, что свидетельствует об участии данной группы в процессе отверждения ацетоформальдегидной смолы.

Возможно, что это связано с протеканием процесса альдольной конденсации при отверждении ацетоформальдегидной смолы (схема 1).

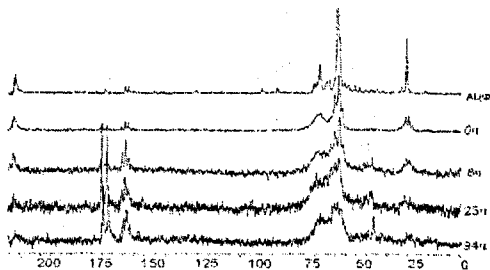
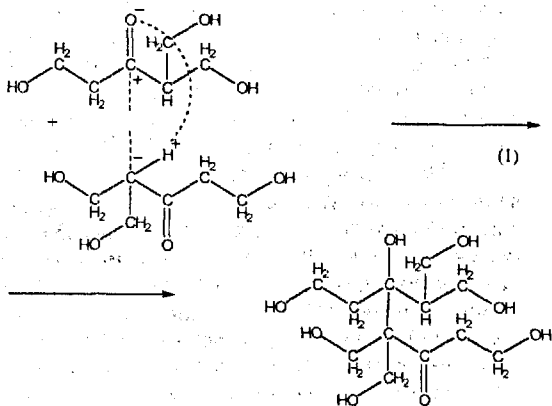


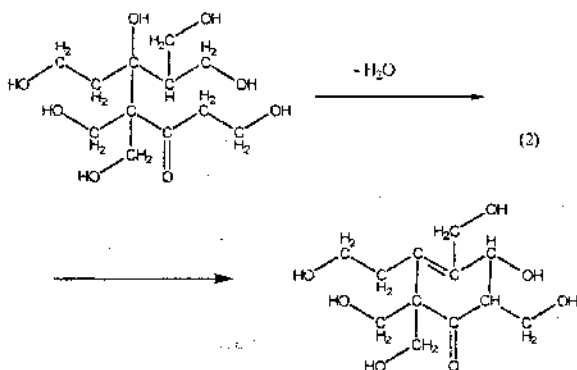
Рис. 1 - ЯМР ^{13}C -спектры отверждения АЦФ в щелочной среде

Важным дополнением к информации, полученной методом ИК-спектроскопии, является анализ спектров ЯМР ^{13}C отверждающегося образца АЦФ (рис. 1). Помимо факта закономерного уменьшения интенсивности сигнала углерода карбонильной группы было зафиксировано образование сигналов в районе 160-175 м.д. На основании величин химсдвига данных сигналов можно, с достаточной долей уверенности, утверждать,



что при отверждении смолы процесс альдольной конденсации не является конечной реакцией. Величина химсдвига 160-175 м.д. соответствует сигналам атомов углерода при двойной связи, что является индикатором образования в смеси продукта кротоновой конденсации (схема 2).

Интересно то, что исходная смола также содержит примеси продукта кротоновой конденсации, что, видимо, является следствием наличия в образце остатков едкого натра катализатора поликонденсации (рис. 1). В ИК-спектрах полосы поглощения $1650 - 1664 \text{ см}^{-1}$ также свидетельствуют о наличии двойной связи $\text{C}=\text{C}$ в образцах с различным содержанием катализатора. При низком содержании щелочи, возможно, преобладает механизм, при котором через метилольные группы образуются простые эфирные связи.



Необходимо отметить наличие полосы поглощения группы C-O-C (C-O_{вал}) при 1040 – 1050 см⁻¹. Данный сигнал усиливается при увеличении содержания NaOH, что, возможно, объясняется увеличением количества этих групп в структуре смолы. Это может происходить как при образовании

простых эфирных связей между молекулами АЦФ, так и между альдолями, образованными при альдольной конденсации, которая имеет место в щелочной среде. Уширение полос поглощения в области 3200 – 3600 см⁻¹ и 1600 – 1700 см⁻¹ может быть связано как с увеличением числа водородных связей, в том числе с образующимися молекулами воды, выделяющейся в процессе отверждения, так и с увеличением длины цепи (молекулярной массы) АЦФ.

Проведенные исследования полимерного состава на основе ацетоноформальдегидной смолы показали возможность использования ацетоноформальдегидной смолы для гидроизоляционных работ в скважинах. Однако, применительно к процессам отверждения ацетоноформальдегидной смолы принципиальную трудность представляет влияние объема приготавливаемой композиции на стабильность ее характеристик. С целью возможности регулирования скорости процесса отверждения полимерного раствора на основе ацетоноформальдегидной смолы были исследованы различные добавки.

О влиянии модифицирующих добавок на процесс отверждения ацетоноформальдегидной смолы судили по изменению температуры и вязкости реакционной среды от времени, поскольку процесс отверждения сопровождается выделением тепла и нарастанием вязкости (рис. 2, рис. 3).

Согласно полученным данным введение карбаминоформальдегидной смолы и эфиров целлюлозы замедляет процесс отверждения ацетоноформальдегидной смолы. Причем, наиболее ярко это выражено в присутствии карбаминоформальдегидной смолы, когда отверждение замедляется в сравнении с контрольным экспериментом в два и более раза, приводя к монотонному подъему температуры и нарастанию вязкости, т.е. снижается скорость реакции поликонденсации.

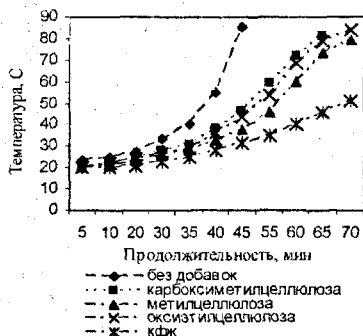


Рис. 2 - Влияние вводимой добавки на температуру отверждаемой смеси

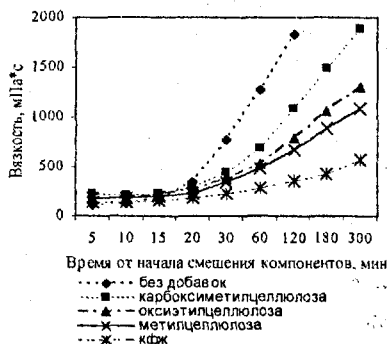


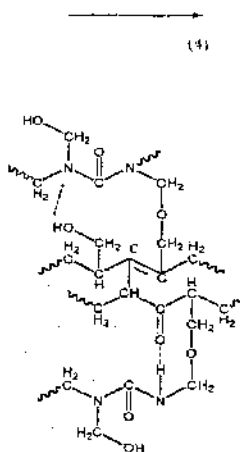
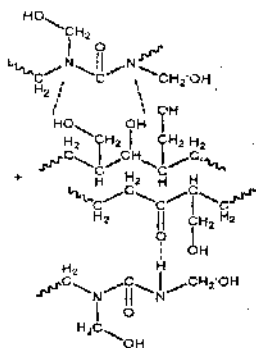
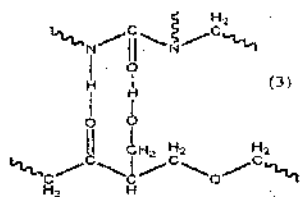
Рис. 3 - Влияние вводимой добавки на вязкость отверждаемой смеси

В смеси смол АЦФ и КФЖ в отсутствие катализатора отверждения наблюдается возникновение новых межмолекулярных водородных связей, причём происходит уширение полосы в области $3000-3600\text{ см}^{-1}$. Это свидетельствует об образовании комплекса АЦФ с КФЖ при участии межмолекулярных водородных связей (схема 3).

Исследования смеси АЦФ:КФЖ (1:1) в процессе отверждения в присутствии едкого натра с помощью методов ИК, ЯМР ^{13}C и ^1H ЯМР спектроскопии показали, что происходит сшивка по механизмам альдольной и кротонной конденсации (схема 4), характерным для ацетоноформальдегидной смолы.

В пользу альдольной конденсации свидетельствует появление химического сдвига водородной связи типа $\text{OH}\dots\text{OH}$ в спектрах ^1H ЯМР при 8,3 м.д. за счет появляющихся OH -групп при карбонильном атоме углерода ацетоноформальдегидной смолы.

Однако, конечным продуктом является не альдоль, а продукт кротонной конденсации. Следует отметить исчезновение сигнала карбонила ацетоноформальдегидной смолы: реакция идет именно по этому центру, если в качестве катализатора используется щелочь. При добавлении едкого натра в ИК спектре исчезает сигнал карбонильной группы (около 1700 см^{-1}). Сигнал карбамидной группы (1660 см^{-1}) совмещен с сигналом $\text{C}=\text{C}$ и имеет высокую интенсивность, т.е. отверждение в основном происходит по АЦФ. В данной смеси, вероятно, отверждение КФЖ происходит при взаимодействии с АЦФ по метилольным группам, что подтверждается наличием сигнала группы $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ (при $1030 - 1050\text{ см}^{-1}$).



Косвенным доказательством приведенных выше рассуждений может служить трансформация сигнала карбонильной группы КФЖ при 162 м.д. в спектрах ЯМР ^{13}C , ее сдвиг в сильнополюсную область может быть объяснен как раз образованием водородносвязанного межмолекулярного комплекса. Вовлечение молекулы КФЖ в процессе поликонденсации также подтверждается углеродными спектрами.

Введение карбаминоформальдегидной смолы позволяет достичь стабильности процесса отверждения независимо от объема отверждения.

Проведенные эксперименты с композициями на основе карбаминоформальдегидной смолы (без АЦФ) показали, что образующиеся полимерные камни обладают хрупкостью, усушкой, слабым сцеплением с цементным камнем и металлом. Прочностные свойства камней уменьшаются во времени. Кроме того, сроки хранения смолы малы (от 3 до 6 месяцев), при отрицательных температурах вязкость смолы значительно возрастает, что затрудняет ее применение в зимнее время.

Результаты исследования композиций на основе смеси карбаминоформальдегидной и ацетоноформальдегидных смол показали, что вышеперечисленные недостатки карбаминоформальдегидной смолы можно устранить (табл. 2).

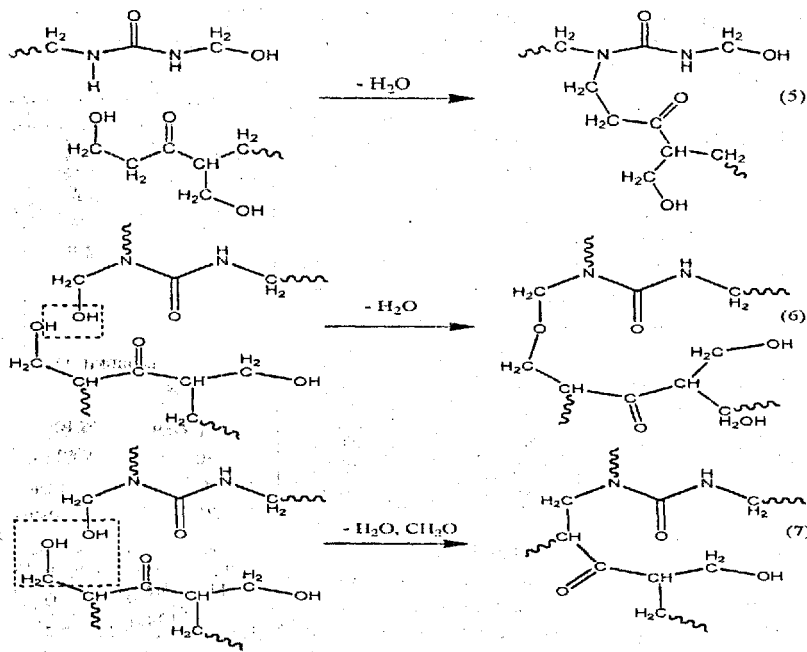
Таблица 2 -Технологические параметры полимерной тампонажной композиции на основе карбамидоформальдегидной смолы и образующегося камня.

Состав полимерного тампонажного раствора, мас%			Время отверждения, мин	Предел прочности камня, МПа		Срок хранения смеси смол, мес.	Примечание	
КФЖ	АЦФ	Алюмохлорид		ч/з 2 сут	ч/з 90 сут.			
35	35	30	190		Образец пластичный	20,65	более 10	Усадка не наблюдается
35	45	20	320	20,43				
45	45	10	450	20,55				
40	40	20	290	20,78				
50	15	35	130	21,12				
60	10	30	90	21,25				
70	5	25	60	21,47				
20	60	20	1920	19,99				
80	5	15	150	5,38		3		

Были исследованы полимерные композиции при соотношении карбамидоформальдегидной смолы к ацетоноформальдегидной смоле 1 : (0,07 + 1,3). В качестве катализатора отверждения был использован отход производства изопробилбензола – алюмохлорид. Алюмохлорид в водной среде гидролизует с образованием соляной кислоты, под действием которой происходит сшивка смол.

Отверждение смеси смол в присутствии алюмохлорида нами было изучено с помощью методов ИК, ^1H ЯМР и ЯМР ^{13}C спектроскопии. При отверждении смеси смол алюмохлоридом в спектрах ПМР наблюдается уменьшение интенсивности сигналов атомов водорода $-\text{CH}_2-\text{OH}$ и $-\text{CH}_2-\text{OH}$ групп. Причина этому – процесс отверждения карбамидоформальдегидной смолы и ацетоноформальдегидной смолы с образованием мостиковых $-\text{CH}_2-$ связей (схема 5, 7), простых эфирных связей $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ (схема 6). По механизм альдольной и кротоновой конденсации, характерным для отверждения АЦФ, образование ковалентных С-С, С=С связей не происходит, т.к. смесь смол находится в кислой среде.

Необходимо отметить то, что при наибольшем содержании AlCl_3 и соотношении смол 1:1 в ИК- спектрах обнаружен сигнал $\text{C}=\text{O}_{\text{вал}}$, т.е. возможно, что при большом количестве катализатора отверждения смола КФЖ быстро отверждается с одновременным взаимодействием с молекулами АЦФ с образованием простых эфирных связей и метиленовых мостиков. При этом в своей структуре сохраняет группу $\text{C}=\text{O}$.



При анализе ЯМР ^{13}C отмечается неизменность сигнала карбонила при 216 м.д. от карбонильной группы АЦФ. Это является свидетельством того, что процесс поликонденсации идет исключительно селективно: только по КФЖ, не затрагивая при этом карбонил АЦФ. В ЯМР ^{13}C спектрах смесей АЦФ-КФЖ (рис. 4) при отверждении в кислой среде происходит уменьшение сигнала при 162 м.д. С=О группы КФЖ. Следовательно, исчезновение сигнала С=О карбамидоформальдегидной смолы в области 162 м.д. является закономерным и обусловлено образованием новых связей N-CH₂-N и N-CH₂-OH, о чем свидетельствует усиление сигнала в области 65 м.д.

При соотношении смол 1:2 и увеличении доли AlCl₃ в ИК-спектре происходит уменьшение интенсивности сигнала при 1650 см⁻¹, характерного для карбамидных групп. Это означает, что при малом содержании АЦФ в смеси происходит отверждение КФЖ с образованием третичных атомов азота.

Изучение влияния температуры среды на скорость отверждения смол и их смесей показало, что повышение температуры от 0 до 40°С concentra-

ции катализатора отверждения в исследуемых полимерных растворах приводит к сокращению периода отверждения. Полимерные камни на основе смеси смол независимо от типа катализатора отверждения обладают пониженной хрупкостью. Это можно объяснить преимущественно отверждением одной из смол, в то время как вторая смола распределяется внутри образующейся полимерной сетки, что уменьшает плотность сшивки, и образцы сохраняют эластично-пластичное состояние.

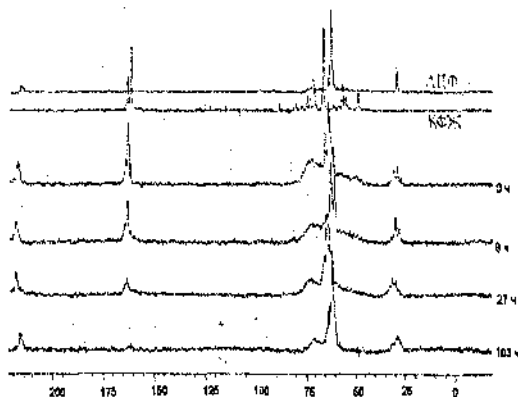


Рис. 4 – ЯМР ^{13}C – спектры отверждения смеси смол в кислой среде.

Исследование стойкости полимерного камня в пластовых жидкостях и гидроизолирующих свойств разработанных полимерных тампонажных материалов

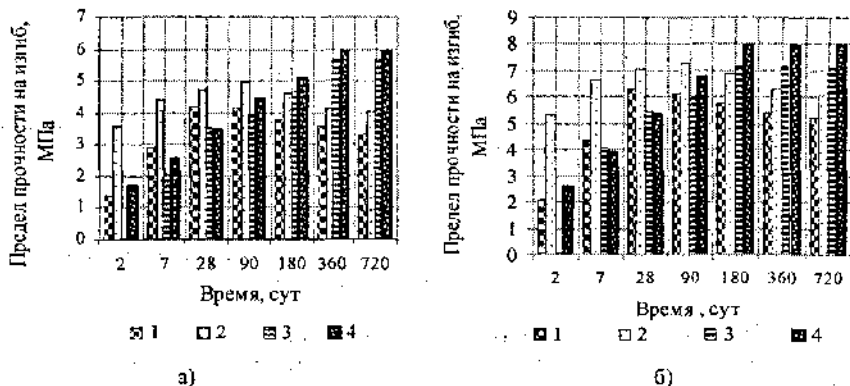
Важным требованием, предъявляемым к тампонажным камням, является их стойкость к действию агрессивных сред.

Наблюдения за изменением механической прочности испытуемого материала (рис. 5), хранящегося в различных средах, показали, что наибольшая интенсивность роста прочности полимерного камня наблюдается в течение первых трех месяцев от момента затворения, которая при дальнейшем хранении снижается.

Через 180 суток хранения в пластовой воде наступает стабилизация значений прочности, которые сохраняются в течение 720 суток. Стабилизация значений прочности образцов в пресной воде наступает только через 360 суток хранения. Интенсивность нарастания прочности у полимерных образцов из исходных смол в течение первого месяца хранения значительно выше полимерных образцов на основе смеси смол. Однако к 90 суткам прочности их выравниваются и в дальнейшем интенсивность роста прочности у образцов из смеси смол превышает прочность образцов, полученных из индивидуальных смол.

Низкая первоначальная прочность у полимерных образцов из смеси смол, по-видимому, объясняется замедлением процессов отверждения, связанным с наличием второго полимерного компонента. В течение 24 месяцев хранения как в пластовой, так и в пресной водах снижения прочности у по-

лимерных образцов не происходит, что позволяет утверждать о стойкости полимерного камня к действию различных сред. Более высокий прирост прочности полимерных камней в пластовой воде, чем в пресной, свидетельствует о влиянии минерализованной воды на процесс отверждения полимерного раствора. Видимо это связано с участием катионов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , анионов Cl^- в ускорении процессов структурирования и отверждения смол.



1 – полимерный камень из КФЖ; 2 – полимерный камень из АЦФ; 3 – полимерный камень из смеси смол с алюмохлоридом; 4 – полимерный камень из смеси смол с едким натром

Рис 5. Изменение предела прочности при изгибе полимерного камня при хранении : а) в пресной воде; б) в пластовой воде

Оценка гидроизолирующих свойств разработанных полимерных материалов показала, что многие из разработанных композиций обладают высокими гидроизолирующими свойствами (Эффект изоляции = 98,2-100 %), что свидетельствует о возможности их применения при проведении РИР в скважинах.

По результатам серии опытов с полимерными составами на основе смеси смол АЦФ и КФЖ для ремонтно – изоляционных работ в условиях нефтяных месторождений Татарстана были предложены следующие составы, % масс.: 1) карбаминоформальдегидная смола – 35-70; ацетоноформальдегидная смола – 5-45; алюмохлорид – 10-35; 2) ацетоноформальдегидная смола – 48-90; карбаминоформальдегидная смола – 5-48; 20% -ный водный раствор едкого натра – 2-10.

Выбор указанных составов объясняется тем, что технологические параметры полимерных составов, сроки хранения и время отверждения оптимальны для применения на скважинах, а показатели прочности образующихся

ся камней достаточно высоки.

Результаты промысловых испытаний с применением полимерных композиций

Промысловые испытания ацетоноформальдегидной и карбамидоформальдегидной смол были проведены на 43 скважинах ОАО «Татнефть». Испытания проводились в соответствии с требованиями РД 153-39.0-275-02 «Технология ликвидации нарушений эксплуатационной колонны и негерметичности цементного кольца». По результатам РИР с использованием ацетоно-, карбамидоформальдегидной смол на 43 скважинах успешность их применения составила около 70%. Таким образом, согласно выше проведенным исследованиям применение новых разработанных композиций на основе смеси смол АЦФ и КФЖ позволит повысить успешность РИР до 95 – 100% за счет улучшения технологических свойств и отсутствия вышеперечисленных недостатков. В 2006 – 2007 гг запланировано провести опытно-промысловые испытания новых составов на 5 скважинах ОАО «Татнефть». Экономический эффект от использования технологии обусловлен использованием более дешевых материалов и повышением успешности работ и составит 129,2 тыс. руб. на одну скважину.

Разработка нового способа изоляции зон водопритока в скважине

Снижение риска возникновения аварийной ситуации в процессе ремонтно-изоляционных работ с одновременным повышением эффективности изоляции зон водопритока может быть достигнуто при применении разработанного способа изоляции зон водопритока в скважине. В скважину последовательно и непрерывно закачивают в зону водопритока полимерный состав и цементную суспензию, закачку цементной суспензии осуществляют после закачки разделительной жидкости, проявляющей одновременно свойства отвердителя полимерного состава и ускорителя отверждения цементной суспензии, а до и после разделительной жидкости дополнительно закачивают подушку пресной воды. При использовании этого способа происходит внутрипластовое смешивание полимерного состава, содержащего катализатор отверждения, с дополнительным количеством последнего для ускорения отверждения и предотвращения размыва пластовой водой. Практически одновременно происходит смешивание переднего фронта закачиваемой цементной суспензии с разделительной жидкостью (ускорителем отверждения), что предотвращает размыв корки цементной суспензии. Применять данный способ изоляции возможно с использованием различных реагентов.

По результатам промысловых испытаний с использованием данного способа с композицией на основе ацетоноформальдегидной смолы на 6 скважинах ОАО «Татнефть» успешность применения технологии составила 100%.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ

1. Изучены закономерности отверждения и формирования свойств тампонажных композиций на основе ацетоноформальдегидной, карбамидоформальдегидной смол и их смеси.

2. Показано, что по сравнению с индивидуальными смолами полимерные композиции на основе смесей ацетоно- и карбамидоформальдегидных смол стабильны при хранении, универсальны: способны отверждаться как в щелочной, так и в кислой средах, позволяют более эффективно регулировать скорость процесса их отверждения и создавать тампонажные материалы с заданными физико-механическими свойствами: высокой прочностью, отсутствием усадки, пониженной хрупкостью.

3. Выявлены причины улучшения стабильности свойств при хранении, регулирования в более широких пределах времени отверждения полимерных композиций на основе ацетоно- и карбамидоформальдегидных смол. Это связано с образованием комплекса с межмолекулярными водородными связями в смесях ацетоно- и карбамидоформальдегидных смол.

4. Установлен механизм отверждения ацетоноформальдегидной, карбамидоформальдегидной смол и их смеси как в щелочной, так и в кислой средах. С помощью методов ИК, ПМР, ЯМР ¹³C спектроскопии доказано, что в щелочной среде отверждение ацетоноформальдегидной смолы и полимерной композиции происходит по типу альдольной и кротоновой конденсации, а также при взаимодействии метилольных групп. Установлено, что в кислой среде отверждение карбамидоформальдегидной смолы и полимерной композиции происходит при взаимодействии карбамидных и метилольных групп КФЖ, а также при взаимодействии метилольных групп обих смол.

5. Разработаны новые полимерные тампонажные композиции для ремонтно-изоляционных работ на основе смесей ацетоно-, карбамидоформальдегидных смол, обладающие стабильностью при хранении, регулируемые сроками отверждения и улучшенными физико-механическими свойствами образующихся полимерных камней (пат. РФ № 2259469). Утвержден и применяется в ОАО «Татнефть» РД 153-39.0-275-02 «Технология ликвидации нарушений эксплуатационной колонны и негерметичности цементного кольца» с использованием ацетоноформальдегидной и карбамидоформальдегидной смол. Составляется дополнение к РД с применением смесей на основе ацетоно-, карбамидоформальдегидных смол.

6. Разработан новый универсальный способ изоляции зон водопритока, применение которого позволяет использовать более широкий ряд тампонажных материалов, снизить риск возникновения аварийной ситуации с одновременным повышением эффективности ремонтных работ. По результатам проведенных ремонтных работ успешность применения способа на 6 скважинах ОАО «Татнефть» составила 100%.

Основное содержание диссертационной работы изложено в следующих работах:

1. Сахапова, А.К. Новые синтетические смолы для интенсификации добычи нефти / А.К. Сахапова, Р.Р. Кадыров // Новейшие методы увеличения нефтеотдачи пластов – теория и практика их применения: тезисы докладов научно-практической конференции - Казань: Мирас, 2001.-С. 236-237.

2. Сахапова, А.К. Улучшение физико-механических характеристик карбамидоформальдегидных смол путем химической модификации в процессе синтеза / А.К. Сахапова // Материалы и технологии XXI века: тезисы докладов II научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского государственного университета - Казань: КГУ, 2001.-С. 83.

3. Сахапова, А.К. Новые синтетические смолы при ремонте скважин/ А.К. Сахапова // Техника, технология и экономика разработки и эксплуатации нефтяных месторождений Татарстана в начале XXI века: сборник тезисов докладов молодежной научно-практической конференции. - Альметьевск: «ТатАСУнефть», 2002.-С. 65-68.

4. Кадыров, Р.Р. Технология ликвидации нарушений эксплуатационной колонны и негерметичности цементного кольца / Р.Р. Кадыров, А.К. Сахапова, В.А. Андреев // РД 153-39.1-275-02, ОАО «Татнефть», ТатНИПИ-нефть, 2002. – 32 с.

5. Кадыров, Р.Р. Анализ полимерных материалов, применяемых для ремонтно-изоляционных работ / Р.Р. Кадыров, А.К. Сахапова // Техника, технология и экономика разработки и эксплуатации нефтяных месторождений Татарстана в начале XXI века : сборник тезисов докладов молодежной научно-практической конференции - Бугульма: ОАО «ТН», 2003.-С. 31-33.

6. Применение карбамидоформальдегидной смолы при ремонтно-изоляционных работах на скважинах / А.К. Сахапова, Р.Р. Кадыров О.Н. Кузнецова, В.П. Архиреев // Материалы юбилейной научно-методической конференции «III Кирпичниковские чтения», Казань: «Бутлеровские сообщения», КГТУ, 2003.- С. 544-546.

7. Особенности поликонденсации синтетических смол и их эксплуатационные свойства при ремонте скважин / А.К. Сахапова, Р.Р. Кадыров, О.Н. Кузнецова, В.П. Архиреев // Материалы и нанотехнологии: тезисы докладов XVII-го Менделеевского съезда по общей и прикладной химии – Казань: Центр Оперативной Печати, 2003.-т.3.- С. 378.

8. Новые реагенты для ремонтно-изоляционных работ / Р.Р. Кадыров, Д.К. Хасанова, А.К. Сахапова, О.Н. Кузнецова, В.П. Архиреев // Разработка, производство и применение химических реагентов в нефтяной и газовой промышленности: тезисы докладов II Всероссийской научно-практической конференции – М.: Интерконтакт Наука, 2004.- С. 126.

9. Пат. 2237797 РФ, МПК⁷ Е 21 В 33/138 Способ изоляции зон водопритока в скважине / Маннанов Ф.Н., Михайлов Е.Л., Кадыров Р.Р., Салимов М.Х., Сахапова А.К.-заявл. 20.01.03; опубл. 10.10.04, Бюл.№ 28 (II ч.). –375 с.

10. Полимерная композиция для ремонтно-изоляционных работ на скважинах / В.П. Архиреев, О.Н. Кузнецова, Р.Р. Кадыров, А.К. Сахапова // Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений: материалы 11-ой международной конференции студентов и аспирантов Казань: Казанский государственный технологический университет.-2005.- С. 86.

11. Пат. 2259469 Российская Федерация, МПК⁷ Е 21В 33/138. Полимерный тампонажный состав / Кадыров Р.Р., Сахапова А.К., Кузнецова О.Н., Архиреев В.П. - заявл. 30.04.04; опубл. 27.08.05, Бюл.№ 24 (II ч). – 502 с.

12. Применение синтетических смол для ремонтно-изоляционных работ / Р.Р. Кадыров, А.К. Сахапова, В.П. Архиреев, О.Н.Кузнецова // Нефтяное хозяйство, № 11, 2005; С. 70-72.

13. Технологические принципы применения тампонажных материалов при ремонтно-изоляционных работах / Р.Р. Кадыров, А.К. Сахапова, А.С. Жиркеев и др. // Актуальные проблемы геологии и разработки нефтяных месторождений Татарстана: сб. науч. тр. / ТатНИПИнефть. – М. НП «Закон и порядок», 2006. – С. 344-351.

Сонскатель



А.К.Сахапова

Заказ № 305

Тираж 80 экз.

Офсетная лаборатория КГТУ

420015, Казань, К.Маркса, 68

