

*Сьогодні для збільшення проникності нафтогазоносних пластів широко використовуються різні методи фізичного та хімічного впливу. Дана робота присвячена новому напрямку підвищення проникності нафтових і газових пластів, заснованому на їх обробці атомарним та молекулярним воднем. Представлено результати експериментальних досліджень, в яких доведено, що водень є активатором процесів дифузії в нафтогазоносних породах і збільшує їх проникність*

*Ключові слова: водень, проникність, керн, дифузія, свердловина, активація*

*Сегодня для увеличения проницаемости нефтегазоносных пластов широко используются различные методы физического и химического воздействия. Данная работа посвящена новому направлению повышения проницаемости нефтяных и газовых пластов, основанному на их обработке атомарным и молекулярным водородом. Представлены результаты экспериментальных исследований, в которых доказано, что водород является активатором процессов диффузии в нефтегазоносных породах и увеличивает их проницаемость*

*Ключевые слова: водород, проницаемость, керн, диффузия, скважина, активация*

# ВОДОРОДНАЯ АКТИВАЦИЯ В ПРОЦЕССАХ ПОВЫШЕНИЯ ПРОНИЦАЕМОСТИ НЕФТЕГАЗОНОСНЫХ ПОРОД

**О. В. Кравченко**

Кандидат технических наук, старший научный сотрудник  
Институт проблем машиностроения им. А.Н.Подгорного НАН Украины  
ул. Дм. Пожарского, 2/10,  
Харьков, Украина, 61046  
Контактный тел. (057) 349-47-74  
E-mail: krav@ipmach.kharkov.ua

## 1. Введение

Производительность нефтяных, газовых и газоконденсатных скважин определяется качественным состоянием призабойной зоны пласта (ПЗП), которое характеризуется главным образом его проницаемостью, то есть способностью фильтровать к забою скважины добываемые углеводороды. Практически все пласты, представленные такими породами как пески, песчаники, алевролиты, карбонаты, доломиты, глины, обладая достаточно высокой пористостью, имеют невысокую естественную проницаемость, при которой через породу возможна фильтрация, как правило, только газа, и то, при большом пластовом давлении.

Естественная проницаемость продуктивного пласта, значительно ухудшается еще на стадии первичного вскрытия скважины (бурения и обсаживания), на которой происходит механическая кольтматация призабойной зоны скважины буровыми и цементировочными растворами. В период всего срока эксплуатации скважины происходит кольтматация ПЗП продуктами разрушения пласта и асфальтосмолопарафиновыми отложениями (АСПО), что приводит к дальнейшему снижению проницаемости продуктивного пласта.

Все выше перечисленные факторы влияют на качество фильтрационных свойств ПЗП, нарушают гидродинамическую связь продуктивного пласта со скважиной и часто приводят к полному отсутствию дебита.

В данной работе представлены результаты экспериментальных исследований, целью которых являлось определение влияния атомарного и молекулярного водорода на диффузионные свойства малопроницаемых нефтегазоносных пород.

## 2. Обоснование целесообразности применения водорода в технологиях повышения проницаемости ПЗП нефтяных и газовых скважин

В настоящее время разработано и применяется много методов восстановления и повышения производительности, как отдельных скважин, так и всего месторождения [1 – 5].

Как правило, они основаны на различных видах физического и химического воздействия на пласт. Это тепловые, кислотные, щелочные обработки или их комбинации. Отдельно, как наиболее эффективный метод, позиционируется гидродинамический разрыв пласта. Однако и у последнего имеются свои ограничения в применении, особенно на нефтяных месторождениях с высоким содержанием парафина и высокой угрозой последующего увеличения обводненности пласта.

Одним из перспективных направлений интенсификации добычи нефти на таких месторождениях является сочетание теплового и химического воздействия [6, 7].

Многолетний опыт работы ИПМаш НАН Украины в области водородной энергетики позволил внести свой вклад в проблему увеличения притоков флюида путём воздействия на призабойную зону скважин новыми для нефтегазодобывающей промышленности конверсионными материалами [8]. Интенсификация притоков углеводородов осуществлялась за счёт очистки порового пространства от неорганических и органических включений химически активными газами, которые выделялись горюче-окислительными смесями (ГОС) нового поколения и при горении в

воде гидрореагирующих составов (ГРС). Для получения ГОС использовались водные суспензии порохов и нитрит – нитратных комплексных соединений карбамида с добавками полимерных нитрилсодержащих компонентов и стабилизаторов горения. ГРС получали из борорганических соединений, порошковых материалов бора в композиции со щелочными металлами, их гидридами или термитными смесями [9, 10].

Химические источники горячего газа в технологии, названной импульсным физико-химическим воздействием (ИФХВ), отличаются от традиционных составов, применяемых в термохимических обработках:

– в экзотермических превращениях участвует несколько окислителей, основной из них – вода;

– рабочим телом процесса является смесь горячих газов, в которых важная роль отведена атомарному и молекулярному водороду.

В ходе химической реакции системы ГОС – ГРС наличие атомарного водорода и атомарного кислорода зафиксировано методом резонансно-флуоресцентной спектроскопии, определена концентрация этих активных радикалов [11]. Известно [12], что молекулы при перестройке первичной структуры и в момент образования переходят в электронновозбужденное, активное состояние, их энергия активации снижается  $\approx$  на 70 %. Поэтому не только водород, но и смесь газов, образующаяся из системы ГОС, химически активна.

Согласно работам, обзор которых дан в [13], крекингу, пиролизу и любой структурной перестройке в первую очередь подвергаются высокомолекулярные углеводороды с длинной и разветвленной цепью углеродных атомов, т. е. асфальтены, гудроны, смолы и пр. Тепловая волна газов ГОС легко расщепляет эти нестойкие изомерные молекулы, процесс сопровождается дополнительным газообразованием. При этом очищается поровое пространство пласта, расширяются и появляются новые трещины, в итоге фильтрационные свойства породы значительно улучшаются.

Пилотно-промышленные испытания данной технологии показали ее эффективность, а повышение управляемости водородного воздействия на пласт является одним из основных направлений дальнейшего развития технологии. Под управляемостью подразумевается возможность получения водорода в заданных концентрациях на различных этапах термобарохимической обработки. В частности, присутствие водорода, особенно атомарного, в условиях высоких температур и давлений в пласте может обеспечить процесс гидроконверсии АСПО. Обеспечение данных режимов обработки ПЗП является одним из перспективных и может быть достигнуто только при наличии свободного водорода.

Известны также аномальные теплофизические и диффузионные свойства водорода, а эффективный коэффициент диффузии других газов в среде водорода почти на порядок больше, чем в азоте, аргоне или парах воды [14].

Таким образом, идеология вовлечения водорода в процесс повышения проницаемости призабойной зоны пласта основывается как на возможности организации в присутствии водорода гидроконверсии АСПО непосредственно в нефтегазоносной породе, так и на водородной активации процессов диффузии в ПЗП. И если возможность проведения крекинга-пиролиза

тяжелых фракций непосредственно в пласте частично обоснована и описана в работе [15], то литературные данные, связанные с «водородным» влиянием на проницаемость нефтеносной породы отсутствуют.

---

### 3. Экспериментальные исследования влияния водородного воздействия на проницаемость нефтегазоносной породы

---

В работе [16] описаны первые экспериментальные исследования, посвященные изучению влияния «горячего» водорода на структуру нефтеносной породы и ее прочностные свойства. Процесс разрушения является довольно сложным, и на сегодняшний день практически отсутствуют математические модели, с высокой достоверностью описывающие разрушение пористых материалов от зарождения микротрещин, их развития и полного разрушения образцов.

Любое изменение структуры породы, так или иначе, ведет к изменению прочностной характеристики образца. Поэтому в данной работе, изменение предела прочности образцов кернов, исходных и подвергнутых водородной обработке, принято в качестве критерия при оценке степени изменения структуры породы. Причем, «горячий» активированный водород, получали в результате реакции высокоэнергетического ГРС с водой, на прочностные характеристики нефтеносной карбонатной породы. В качестве ГРС использовался композиционный состав АГНК-50, представляющий собой спрессованную смесь алюминия и гидрида натрия в соотношении 1 : 1.

Показано, что обработка нефтеносной карбонатной породы активированным «горячим» водородом снижает предел прочности искусственных кернов в 1,75 раза по сравнению с контрольными образцами, способствует их «охрупчиванию», что свидетельствует об изменениях структуры этих пород. Визуальные наблюдения даже при небольшом увеличении (просмотр поверхности через лупу) указывают на увеличение трещиноватости обработанных образцов.

Обнаружен также эффект, характеризующий качественные различия эффективности воздействия на керн активированным «горячим» водородом и водородом из баллона. Для этого еще одну группу кернов обрабатывали водородом из баллона. На рис. 1. представлены фото, демонстрирующие степени разрушений образцов кернов, обработанных и необработанных водородом, при одинаковых скоростях разрушения и нагрузке. Слева представлена фотография практически полностью разрушенного образца, который обрабатывался «горячим» водородом, получаемым в результате реакции ГРС с водой непосредственно в камере, в которой производилась водородная обработка образцов. Центральный образец, подвергшийся обработке водородом из баллона, также разрушен, но степень его разрушения существенно меньше, чем в первом случае. Образец справа – это исходный образец, не подвергшийся водородной обработке, он практически не разрушен. Результаты данных исследований качественно подтверждают влияние водорода, особенно активированного, на свойства кернов, подтверждают структурные изменения, в них происходящие.



Рис. 1. Образцы карбонатных кернов, подвергшихся раз-  
рушению

С целью проведения исследований влияния водорода непосредственно на процессы диффузии и проницаемость коллекторов продуктивных пластов создана экспериментальная установка, схема которой представлена на рис. 2.

Исследовались цилиндрические образцы кернов уплотненных карбонатных коллекторов и кернов песчаников нефтяных скважин, имеющих очень низкие показатели проницаемости (практически нулевые) по воздуху.

Основным элементом установки является разборная камера-реактор, состоящая из двух полостей (рис. 3), разделенных держателем керна. Обмотка из термокабеля позволяет разогревать установку с керном до требуемых температур (до 400 °С). В кернодержателе устанавливали образцы кернов и уплотняли специальным компаундом для устранения перетоков газа в камеру отбора проб.

К полости, показанной на рисунке слева от керна (нагнетательная полость), подведены трубопроводы, по которым в нее можно закачивать различные газы или подавать жидкости при различных давлениях. В этой полости также возможно проведение различных химических реакций. Следует обратить внимание на то, что подводимый в нее водород может поступать как из водородного баллона, так и из реактора, в котором его получают путем гидролиза ГРС. К полости справа от керна подведены магистрали для заполнения инертным газом и осуществления отбора проб.

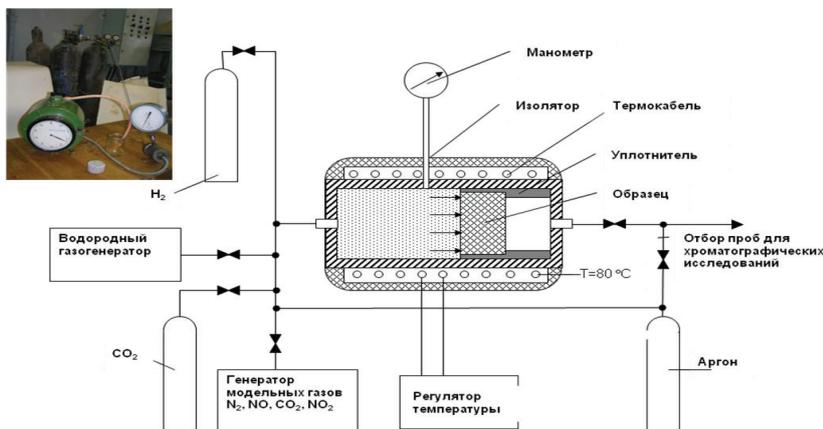


Рис. 2. Схема установки по водородной активации процессов диффузии в  
кервах

Задачей исследований являлось определение влияния на диффузионные свойства кернов как молеку-

лярного и атомарного водорода, так и его композиции с другими газами.

К основным газам, выделяющимся при реакции ГОС и ГРС в термобарохимическом процессе, относятся водород, монооксид и диоксид азота, диоксид углерода. Именно смесь в равных объемных пропорциях данных газов (без водорода) была принята в качестве модельной для исследования газовой проницаемости кернов. При температурах около 80 °С, что соответствует пластовым температурам на глубине около 3000 м, в нагнетательную полость подавался модельный газ при избыточном давлении. Исследования проводили только на образцах кернов с низкой фильтрационной способностью.



Рис. 3. Реакционная полость и полость отбора проб  
экспериментальной камеры реактора

Хроматографический анализ газа из камеры отбора проб показал, что ни один из компонентов не фильтруется через керны, даже при перепаде давления в 2,5 МПа. При введении в модельную газовую смесь водорода из баллона до 5 % об., фильтруется только водород, а с повышением его концентрации до 10 % об. начинают фильтроваться другие составные элементы модельного газа.

Влияние концентрации водорода в модельном газе на проницаемость кернов в зависимости от перепада давления показано в табл.1.

Исследования показали, что в присутствии водорода, полученного в генераторе путем гидролиза ГРС, наблюдается начальная фильтрация водорода через керн уже при его объемных концентрациях около 3 – 4 %, а начало фильтрации элементов модельного газа происходит при концентрации водорода 7– 8 %. Это подтверждает большую диффузионную активность молекулярного и атомарного водорода, полученного путем химической реакции.

Весь объем газа, собранный в камере отбора при различных давлениях разделался на составляющие. По этим данным определяли относительное количество каждого из составляющих модельных газов, профильтровавшихся через керн. На графике (рис. 4) показана зависимость относительного количества

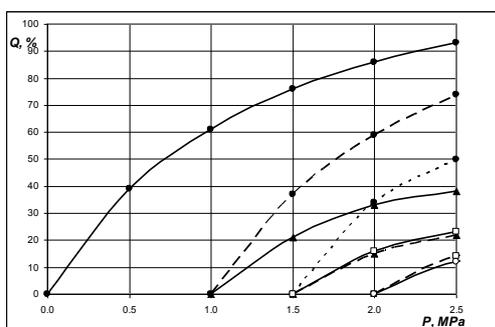
каждого из компонентов модельного газа, прориффундировавших через керн, от перепада давления и объемной концентрации водорода.

Таблица 1

Зависимость проницаемости кернов от перепада давления и концентрации водорода в модельном газе

Перепад давления P, МПа	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
Модельный газ	–	–	–	–	–
Модельный газ +5 % H <sub>2</sub>	–	–	–	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
Модельный газ +10 % H <sub>2</sub>	–	–	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> , NO	H <sub>2</sub> , NO, NO <sub>2</sub>
Модельный газ +20 % H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> , NO	H <sub>2</sub> , NO	H <sub>2</sub> , NO, NO <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub>

Необработанные образцы кернов и подвергшиеся обработке модельным газом с различным содержанием водорода, затем исследовались на газопроницаемость в ОАО «Украинский научно-исследовательский институт огнеупоров им. А.С. Бережного» в лаборатории стандартизации, сертификации, патентования, термомеханических и теплофизических исследований огнеупоров.



● – H<sub>2</sub>; ▲ – NO; □ – NO<sub>2</sub>; ○ – CO<sub>2</sub>; — — — — модельный газ + 20 % H<sub>2</sub>; - - - - модельный газ + 10 % H<sub>2</sub>; ····· модельный газ + 5 % H<sub>2</sub>

Рис. 4. Относительное количество составляющих модельного газа, проходящих через керн в зависимости от перепада давления и концентрации водорода модельном газе

Показано, что проницаемость по воздуху уплотненных песчано-алевролитовых кернов (с включением глины) после проведения водородной активации не только увеличивается, но и сохраняется после завершения обработки, в данном случае с 0,023 – 0,035 мкм<sup>2</sup> до 0,055 – 0,065 мкм<sup>2</sup>.

#### 4. Заключение

Впервые экспериментально подтверждено, что водород является активатором процессов диффузии в ядрах продуктивных пластов нефтяных и газовых скважин. Результаты данных исследований подтвердили целесообразность организации водородного воздействия на призабойную зону пласта.

Изучение данного вопроса требует дальнейших экспериментальных исследований, связанных с вли-

нием водородной активации на проницаемость различных по химическим и петрографическим свойствам пород с различными видами колматации, определения степени изменения их проницаемости, оптимизации температурных режимов водородного воздействия и пр. Повышение управляемости водородного воздействия на пласт является важной составляющей процесса повышения эффективности водородного термобарохимического воздействия на продуктивный горизонт нефтяных и газовых скважин с целью увеличения нефтегазоотдачи.

#### Литература

1. Светлицкий, В.М. Проблемы увеличения производительности скважин [Текст] / В.М. Светлицкий, П.Н. Демченко, Б.В. Зарицкий. – Киев: Паливода, 2002 – 228 с.
2. Яремийчук, Р.С. Повышение производительности скважин при освоении и эксплуатации месторождений парафинистых нефтей [Текст] / Р.С. Яремийчук, Г.П. Савьюк, В.М. Светлицкий. – Киев: Укрگیпронінефть, 1993. – 225 с.
3. Михалюк, А.В. Импульсный разрыв пород [Текст] / А.В. Михалюк, Ю.И. Войтенко. – Киев: Наукова думка, 1991 – 204 с.
4. Смоловик, Л.Р. Інтенсифікація розробки нафтових родовищ шляхом проведення внутрішньопластового горіння в циклічному режимі [Текст] / Л.Р. Смоловик, Ю.О. Зарубін // Нафтова і газова промисловість. – 1995. – № 3. – С. 22 – 24.
5. Божко, О.Є. Розробка технологій та технічних заходів для забезпечення надійності постачання вуглеводнів в Україні [Текст] / О.Є. Божко, Я.В. Коцкулич, О.В. Кравченко, П.І. Огородніков [та інш.]. – Харків: Новое слово, 2010 – 548 с.
6. Кравченко, О.В. Обобщенная модель системы формирования процессов и технологий повышения эффективности добычи, переработки и использования углеводородных энергоносителей [Текст] / О.В. Кравченко // Інтегровані технології та енергозбереження. – Харьков: НТУ ХПИ, 2008 – № 1. – С. 63 – 77.
7. Кравченко, О.В. Новые технологии интенсификации добычи и переработки углеводородных энергоносителей [Текст] / О.В. Кравченко // Современные достижения в науке и образовании: сборник трудов международного конф. – Натания, Израиль, 2007 – С. 55 – 60.
8. Щербина, К.Г. Хімічні джерела енергії нового покоління для нафтогазовидобувної промисловості [Текст] / К.Г. Щербина // Нафта і газ України. Матеріали 7-ї Міжнародна наукова-практична конференція, Київ. – 2002. – Т. 2. – 69 с.
9. Щербина, К.Г. Про новий підхід до засобу внутрішньопластової обробки свердловини [Текст] / К.Г. Щербина // Нафтова і газова промисловість. OIL – GAS INDUSTRY. – Київ: Техніка, 1998. – № 1. – С. 26 – 28.

10. Щербина, К.Г. Гидрореагирующие составы для внутрипластовой термохимической обработки нефтегазоконденсатных скважин [Текст] / К.Г. Щербина // Вестник Харьковского университета. – 1998. – № 402. – С. 85 – 88.
11. Щербина, К.Г. Новый аспект использования парацiana и механизм его действия [Текст] / К.Г. Щербина, Е.Н. Александров, Л.В. Процицкая, // Вестник науки и техники. – 1998. – Вып. 2. – С. 55 – 57.
12. Кондратьев, В.Н. Константы скорости газозафазных реакций. Справочник [Текст] / В.Н. Кондратьев. – М.: Наука, 1971 – 352 с.
13. Лебедев, Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза [Текст] / Н.Н. Лебедев. – М.: Химия, 1971 – 840 с.
14. Грачухо, В.П. Горение частицы магния в водяном паре [Текст] / В.П. Грачухо, Е.С. Озеров, А.А.Юринов // Физика горения и взрыва. – 1971. – Т.7, № 2. – С. 232 – 236.
15. Щербина, К.Г. О возможности внутрипластового крекинг-пиролиза легких нефтей и конденсата [Текст] / К.Г. Щербина, И.И. Рыбчич, Б.Б. Синюк [и др.] // International scientific and technical Conference. Mineral resources and Man, 17 – 19, IX, Varna – 2002. – Vol. 2. – С. 204 – 206.
16. Щербина, К.Г. Обработка нефтеносных пород горячим водородом [Текст] / К.Г. Щербина, О.В. Кравченко, Д.В. Кузьмин, В.Б. Пода // Интегрированные технологии и энергосбережение. – Харьков, 2004. – № 4. – С. 14 – 18.

### Abstract

*The performance of oil, gas and gas condensate wells is determined by the qualitative condition of the bottomhole zone of a rock, which is mainly characterized by its permeability, that is, the ability to filter the wells for extraction of hydrocarbons. This characteristic of the rock tends to deteriorate from the moment of first opening of the rock, and continues to deteriorate during the operation of the well. Nowadays, to increase the permeability of oil-and-gas rocks, various methods of physical and chemical effects are widely used. The article is dedicated to a new direction of increase of the permeability of oil-and-gas rocks, based on their treatment by atomic and molecular hydrogen.*

*The results of experimental studies were presented. They proved that hydrogen is an activator of the diffusion processes in the oil-and-gas bearing rocks, and it increases their permeability. Moreover, the maximum increase of the permeability of cores was reached by the effect of the atomic and molecular hydrogen, produced in a reactor by hydrolysis of hydroreacting substances directly during the processing.*

*The results of the studies offer the perspectives for application of hydrogen technologies for intensification of oil, gas and gas condensate extraction.*

**Keywords:** hydrogen permeability, core, diffusion, well, activation

Для виробництва біодизелю доцільно проводити реакцію переетерифікації із використанням гетерогенного каталізатору. Досліджувались три каталізатори: MgO, CaO, NaAlO<sub>2</sub>. Встановлено залежність виходу бутилових ефірів від кількості каталізатору, часу реакції та надлишку спирту

**Ключові слова:** бутилові ефіри, каталізатор гетерогенний, переетерифікація, олія соняшникова

Для производства биодизеля целесообразно проводить реакцию переэтерификации с использованием гетерогенного катализатора. Исследовались три катализатора: MgO, CaO, NaAlO<sub>2</sub>. Установлена зависимость выхода бутиловых эфиров от количества катализатора, времени реакции и избытка спирта

**Ключевые слова:** бутиловые эфиры, катализатор гетерогенный, переэтерификация, масло подсолнечное

UDC 665.22.004.8:622.756.2

## OPTIMIZATION PROCESS OF BIODIESEL SYNTHESIS USING HETEROGENEOUS BASE CATALYSTS

**Sadeq Muneer Shawkat**

Ph.D. student of Technology of Fats & Fats  
Substitutes,

Faculty of Technology of organic substances,  
National Technical University "Kharkov Polytechnic  
Institute"

st. Frunze 21, Kharkov, Ukraine, 61002

Contact tel.: 093-060-39-04

Email: sadeq.muneer@yahoo.com

### 1. Introduction

Biodiesel is an alternative fuel for diesel engines that is gaining attention in the Ukraine after reaching a considerable level of success in European Union countries

and United States. Its primary advantages are that it is one of the most renewable fuels currently available and it is also non-toxic and biodegradable. It can also be used directly in most diesel engines without requiring extensive engine modifications [1]. Thus it provides a feasible solution to