

УДК 66.01
66.01.01

На правах рукописи

Барская Екатерина Евгеньевна



**ВЛИЯНИЕ ДЛИТЕЛЬНОГО ЗАВОДНЕНИЯ НА СОСТАВ И
СВОЙСТВА НЕФТЕЙ ДЕВОНСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ
(на примере Ромашкинского месторождения)**

02.00.13 - Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань – 2006

Работа выполнена в лаборатории химии и геохимии нефти Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук.

Научный руководитель: доктор химических наук,
старший научный сотрудник,
Юсупова Татьяна Николаевна

Официальные оппоненты: доктор технических наук, доцент
Иванов Борис Николаевич

кандидат химических наук,
Нигматуллина Раиса Шариповна

Ведущая организация: Институт химии нефти Сибирского отделения
Российской академии наук (г. Томск)

Защита состоится «21» декабря 2006 г. в «14.00» часов на заседании диссертационного совета Д 212.080.05 в Казанском государственном технологическом университете (420015 г. Казань, ул. К.Маркса, 68, зал заседаний Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Казанского государственного технологического университета.

Автореферат разослан «11» ноября 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



М.В. Потапова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

АКТУАЛЬНОСТЬ.

В настоящее время формируется техногенноизмененное месторождение более низкой продуктивности с другими гидродинамическими, гидрогеологическими и температурными режимами. На основе комплексного изучения состава и свойств неподвижной части остаточных нефтей (экстрагированных из ядерного материала) установлено, что на поздней стадии разработки значительно изменяется химический состав нефти, обусловленный предпочтительной фильтрацией неполярных компонентов по пласту, частичным растворением некоторых компонентов в омывающей воде, обогащением собственными смоло-асфальтеновыми компонентами и новообразованными вследствие химического и биохимического окисления внесенными в пласт с закачиваемой водой кислородом и микроорганизмами.

Кроме того, постоянно меняющиеся термодинамические условия в пласте в результате применения методов повышения нефтеотдачи (скачки давления, изменение температуры, физические воздействия на пласт, закачка реагентов) приводят к снижению устойчивости структурных образований нефти и образованию крупных агрегатов из высокомолекулярных углеводородов, смол и асфальтенов. Это приводит к ухудшению реологических и физико-химических свойств нефтей, выпадению асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) в призабойной и близлежащих зонах пласта, а также протеканию неконтролируемых фазовых переходов на различных этапах процессов добычи, транспорта и переработки нефтей.

В связи с этим углубленное изучение состава и свойств подвижной (извлекаемой на поверхность) части остаточных нефтей в заводненых пластах, с оценкой факторов, определяющих их структурно-механические свойства – задача, представляющая большую важность и имеющая непосредственное экономическое значение для процессов разработки нефтяных месторождений.

Работа выполнена в соответствии с приоритетным научным направлением Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук по темам «Химия и геохимия нефтей и природных битумов, выявление природных и техногенных процессов, связанных с формированием и преобразованием нефтяных месторождений» на 2003-2005 гг. (№ гос. рег. 01.20.0310099) и «Исследование изменения состава и свойств нефти в связи с ее преобразованием в природных и техногенных условиях и создание веществ, регулирующих образование, разрушение и осаждение нефтяных дисперсных систем» на 2006-2008 гг. (№ гос. рег. 0120.0604062). Работа поддержана грантом для государственной поддержки молодых ученых РТ № 06-4/2006 (Г).

Цель работы:

Определение основных закономерностей изменения состава и свойств нефтей, добываемых из длительно заводняемых продуктивных пластов.

Для достижения поставленной цели было необходимо:

- провести комплексное исследование состава и свойств нефтей, отобранных из длительно заводняемых пластов;
- выявить взаимосвязь параметров состава техногенноизмененных нефтей и их физико-химических свойств;
- исследовать состав высокомолекулярных углеводородов в нефтях и соответствующих АСПО.
- изучить устойчивость нефтей к выпадению асфальтенов;
- изучить возможные изменения в структуре смолисто-асфальтеновых ассоциатов при изменении температуры в динамических условиях;
- оценить основные параметры состава, ответственные за формирование свойств межфазного слоя нефти, сформированного на поверхности поровых каналов коллекторов.

Научная новизна.

Впервые проведено систематическое исследование зависимостей физико-химических свойств нефтей, добываемых из длительно заводняемых пластов, от параметров их состава. Показано, что их физико-химические и реологические свойства определяются в основном процессами структурообразования.

Установлено перераспределение высокомолекулярных парафиновых углеводородов между нефтями и соответствующими АСПО.

Впервые показано, что при увеличении различий в структурно-групповом составе асфальтенов и спирто-бензольных смол, а также бензольных смол и масел устойчивость нефтей к расслоению уменьшается.

Впервые экспериментально показана способность техногенноизмененных нефтей к структурированию при повышении температуры в динамических условиях.

На основании полученных экспериментальных данных термического анализа нефтей в объеме и на поверхности породы предложен способ расчета вязкости межфазного слоя нефти в пористой среде.

Практическая значимость

Создана база экспериментальных данных, характеризующих химический состав и физико-химические свойства техногенноизмененных нефтей из отложения девона Ромашкинского месторождения.

Определено критическое значение отношения содержания в нефтях смол к содержанию асфальтенов около 5, разделяющее техногенноизмененные нефти по термической устойчивости их сложных структурных единиц.

Предложен метод прогнозирования проблем при добыче техногенноизмененных нефтей по зависимостям вязкости от параметров состава.

Полученные результаты по изменению состава, устойчивости, теплоемкости техногенноизмененных нефтей и содержанию в нефтях кристаллической фазы парафинов могут быть использованы при разработке оптимальных усло-

вий технологических процессов добычи, транспорта и переработки. Результаты работы приняты для использования в ОАО «Татнефть».

Апробация работы.

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях:

- Всероссийская научно-практическая конференция «Разработка, производство и применение химических реагентов для нефтяной и газовой промышленности», Москва, 2002 г.
- Открытая молодежная научно-практическая конференция ОАО «Татнефть», Альметьевск, 2002 г. – доклад отмечен Дипломом и премией за лучшую работу в секции.
- X и XI Российские конференции по теплофизическим свойствам веществ, Казань-2002, С.-Петербург-2005.
- V и VI Международные конференции «Химия нефти и газа», Томск, 2003, 2006 гг.
- XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Казань, 2003 г.
- 55th and 56th Annual Technical Meetings of the Petroleum Society Canadian International Petroleum Conference, Calgary, Alberta, Canada, 2004, 2005.
- VII Международная конференция по интенсификации нефтехимических процессов «Нефтехимия-2005», Нижнекамск, 2005 г.
- 6th Liquid Matter Conference of the European Physical Society, Utrecht, the Netherlands, 2005.
- Итоговые научные конференции Казанского научного центра РАН, Казань, 2002-2005 гг.

Публикации.

По результатам исследований, вошедших в диссертационную работу, опубликовано 16 работ.

Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы. Содержание работы изложено на 158 страницах печатного текста, содержит 31 таблицу, 33 рисунка и Приложение. Список литературы включает 200 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

Во введении обосновывается актуальность работы, сформулированы ее цель и задачи, показана научная новизна и практическая значимость диссертационной работы.

В первой главе приведен обзор научной литературы, посвященной проблемам структурирования нефтяных дисперсных систем (НДС) в результате природного и техногенного преобразования их состава.

В заключении литературного обзора отмечено, что нет систематического подхода при выявлении причин ухудшения свойств добываемых нефтей. В связи с этим определена цель исследований.

Во второй главе описаны объекты исследования, использованные методы анализа их состава и физико-химических свойств.

Третья глава посвящена изучению состава и свойств нефтей, асфальтенов и высокомолекулярных углеводородов в нефтях и АСПО, исследованию устойчивости нефтей к выпадению асфальтенов и стабильности структурных образований нефтей при изменении факторов внешнего воздействия.

С целью выявления причин ухудшения физико-химических свойств нефтей проведено комплексное исследование состава и свойств нефтей, добываемых из девонских пластов Абдрахмановской площади Ромашкинского месторождения, более 50 лет разрабатываемой методом заводнения.

Таблица 1 - Физико-химические свойства и состав добываемых нефтей Абдрахмановской площади

№	№ скв.	Пласт	ρ_{20} , кг/м ³	ν_{20} , мм ² /с	Содержание компонентов, % масс.				
					Бензиновая фракция до 200°С	Парафины	Масла	Смолы	Асфальтены
1	14240	Д ₁ , «а»	894,0	46,97	16,5	3,5	53,6	20,4	6,0
2	13948	Д ₁ , «б1»	918,0	55,68	14,2	6,0	54,8	20,3	4,7
3	18919	Д ₁ , «б2»	870,8	20,81	24,9	3,7	47,5	19,1	4,8
4	18916	Д ₁ , «б3»	863,4	12,89	25,4	3,9	51,0	16,6	3,1
5	3290	Д ₁ , «г1»	864,2	13,67	28,5	4,1	46,3	18,0	3,1
6	13835	Д ₁ , «г2»	894,5	43,57	26,0	4,8	45,4	17,6	6,2
7	14272	Д ₁ , «г3»	881,3	23,94	24,9	4,6	44,9	18,2	7,4
8	14273	Д ₁ , «г3+д»	869,5	19,12	27,5	5,1	43,5	19,0	4,9
9	18947	Д ₁	860,2	11,67	28,4	4,9	47,6	17,1	2,0
10	14102	Д ₁	855,5	11,23	29,7	3,3	45,5	19,5	2,0
11	9095	Д ₁	844,9	10,50	29,9	3,3	46,1	18,9	1,8
12	3421	Д ₂	878,8	23,92	26,3	3,5	42,7	16,0	8,5
13	714д	Д ₃	845,0	12,09	30,7	6,5	48,4	12,2	2,2
Скв. 3372		Д ₁	862,0	2,93	34,0	2,5	51,4	9,9	2,2

Показано (табл.1), что исследуемые нефти отличаются значительным повышением вязкости по сравнению с нефтью скв. 3372 пласта Д₁ Абдрахмановской площади, отобранной в 1961 году. Нефти обр. 9, 10, 11 имеют наименьшие значения вязкости. Эти нефти были отобраны после закупорки скважины асфальто-смоло-парафиновыми отложениями (АСПО). В компонентном составе нефтей уменьшилось содержание бензиновой и масляной фракций и увеличилось содержание смолисто-асфальтеновых компонентов, особенно увеличено содержание асфальтенов в нефти обр. 12. Отмечено также повышенное содержание твердых парафинов.

Наименее преобразованным является образец нефти 13 из самого глубоко-залегающего старооскольского горизонта. Наиболее преобразован состав нефтей обр. 1, 2, 6, 7 и 12 из верхних пластов. Низкая окисленность этих образцов, охарактеризованная по данным ИК-спектроскопии, при низкой алифатичности свидетельствует о процессах окисления и вымывания окисленных структур.

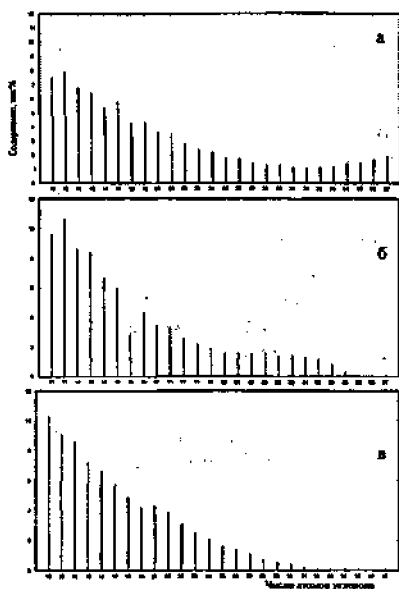


Рисунок 1 - Молекулярно-массовое распределение n-алканов в нефтях: а-верхнего горизонта (обр.2); б-нижнего горизонта (обр.13); в-слабоизмененной.

составе средней молекулы асфальтенов увеличено содержание СО-групп (особенно в обр.1,8) и SO-групп (обр.7). Резко выделяются асфальтены из нефти обр.2. Структурно-групповой состав этих асфальтенов характеризуется высоким содержанием алифатических структур (преимущественно CH_2 групп) и низкой окисленностью, что дает основание предположить сосаждение асфальтенов с твердыми углеводородами (УВ). Это подтверждают данные ЭПР спектроскопии.

Распределение образцов асфальтенов в координатах параметров ЭПР-спектроскопии (рис. 2) подтверждает протекание следующих процессов преобразования состава нефтей. Асфальтены обр. 13 иллюстрируют генетическое уменьшение концентрации ванадия в асфальтенах при переходе к более глубоководным пластам (от D_1 к D_3) (а). Для образца 5 характерны процессы окисления, сопровождающиеся уменьшением концентрации свободных стабильных радикалов углерода ($\text{IgI}_{R\cdot}$) (б). Снижение содержания свободных стабильных радикалов углерода и ванадиевых комплексов ($\text{IgI}_{VO\cdot}$) в асфальтенах образца 2 свидетельствует о присутствии в асфальтенах твердых УВ, кристалл-

На основании данных газожидкостной хроматографии показано, что в нефтях Абдрахмановской площади отмечается бимодальный характер распределения углеводородов (УВ) — снижение содержания низкомолекулярных и увеличение содержания высокомолекулярных алканов (рис.1). Исследуемые нефти содержат больше нафтенно-ароматических углеводородов в своем составе, а состав алканов характеризуется заметно меньшим содержанием низкомолекулярных нормальных и изопреноидных УВ. Нефти из самых верхних пластов характеризуются низким содержанием парафиновых УВ и в большей степени отсутствием легких нормальных УВ. Закономерности изменения геохимических показателей нефтей из самых нижних горизонтов (обр. 12, 13), свидетельствуют об окислении изопреноидных и вымывании легких изо- и нормальных УВ.

Процессы окисления, происходящие в залежи, отражены и в изменении состава асфальтенов. По данным ИК-спектроскопии в структурно-групповом

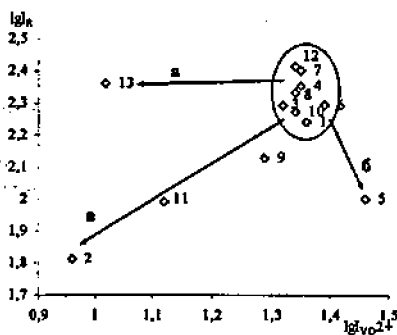


Рисунок 2 - Распределение образцов асфальтенов добываемых нефтей Абхазмановской площади в координатах параметров ЭПР-спектроскопии

является повышение их плотности и вязкости. Наименее измененными являются обр. 9, 10, 11 и 13. Отмечена высокая степень изменения состава образцов нефтей из самых верхних горизонтов (обр. 1 и 2), а также показано образование устойчивых ассоциатов твердых УВ с асфальтенами в нефти обр. 2.

Использование аппарата факторного анализа для полученных результатов позволило выявить наиболее значимые зависимости физико-химических свойств нефтей от параметров состава техногенноизмененных нефтей. На рисунке 3 показана одна из наиболее значимых взаимосвязей вязкости от содержания в нефти асфальтенов относительно смолисто-асфальтеновых компонентов (САК) в нефти. Как видно, увеличение содержания асфальтенов в нефти от 2,0% (I группа) до 5,0-8,5% (II группа) приводит к увеличению вязкости нефти в среднем от 12 до 22 мм²/с, соответственно. Нефти III группы не подчиняющиеся традиционным зависимостям, очевидно, имеют другую структурную организацию дисперсной фазы с участием кристаллической фазы твердых углеводородов (УВ).

Методом, позволяющим определить наличие кристаллической фазы твердых углеводородов является дифференциальная сканирующая калориметрия

лизация которых произошла в результате снижения температуры в пласте (в). Нефти (обр. 9 и 11), отобранные после выпадения из них АСПО, на рисунке находятся на линии преобразования состава асфальтенов в направлении выделения фазы твердых углеводородов.

Таким образом, комплексный анализ данных термического анализа, ИК спектроскопии, газожидкостной хроматографии нефтей и анализ асфальтенов показал, что нефти окислены, в них снижено содержание низкомолекулярных и увеличено содержание высокомолекулярных алканов, увеличено содержание нафто-ароматических углеводородов и смолисто-асфальтеновых компонентов (САК), следствием чего

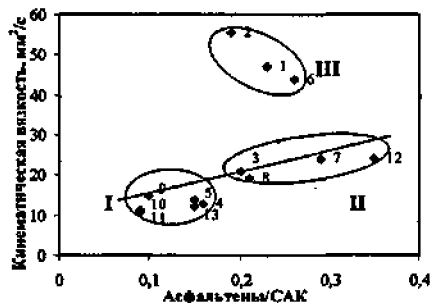


Рисунок 3 - Зависимость вязкости от доли асфальтенового ядра дисперсной фазы нефтей.

(ДСК). Причем практически значимым является исследование кристаллической фазы в нефти в температурных условиях близких к пластовым.

На ДСК кривых нагревания нефтей 2, 9, 10, 11 и 13 (рис. 4) присутствуют эндотермические пики, свидетельствующие о разрушении кристаллической фазы твердых УВ. Низкие температуры плавления (-40°C) этой фазы в нефтях обр. 9, 10, 11 и 13 свидетельствуют о содержании в них преимущественно низкомолекулярных твердых углеводородов макрокристаллического типа. При этом в нефтях обр. 9, 10 и 11 их содержание намного меньше, по сравнению с образцом 13.

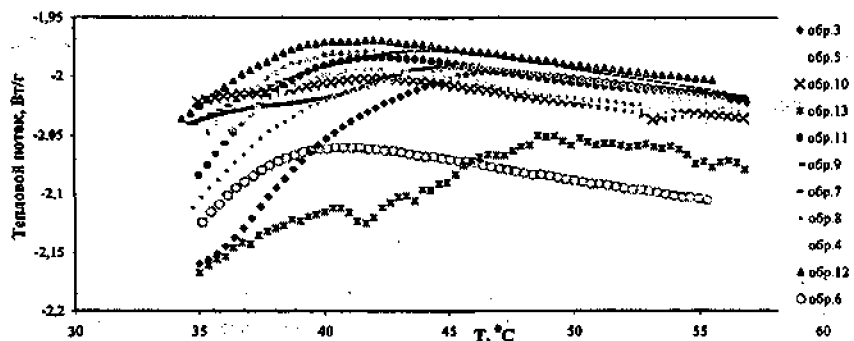


Рисунок 4 - ДСК кривых нагревания нефтей

Для образца 2 пик плавления фазы твердых углеводородов значительно уширен с максимумом при $55 - 60^{\circ}\text{C}$, что может свидетельствовать о содержании в нефти высокомолекулярных углеводородов микрокристаллического типа, которые, как известно, обладают высокой адгезионной способностью по отношению к асфальтенам, чем и обусловлено уширение пика плавления (т.к. асфальтены выступают в роли депрессатора, снижая температуры плавления твердых углеводородов). Присутствие твердых углеводородов и внутри ассоциатов смолисто-асфальтеновых компонентов приводит к значительному ухудшению физико-химических свойств этой нефти.

Прогнозирование проблем, связанных с выпадением асфальто-смоло-парафиновых отложений (АСПО), невозможно без изучения распределения высокомолекулярных углеводородов в нефтях и соответствующих АСПО. Определены характерные признаки состава нефтей, из которых выпали высокомолекулярные парафины: в составе средней молекулы этих нефтей повышено содержание неразветвленных алифатических структур и снижено содержание окисленных групп; в углеводородном составе нефтей повышено содержание легких нормальных ($\text{C}_{12}-\text{C}_{15}$) и высокомолекулярных изопреноидных ($\text{C}_{19}-\text{C}_{20}$) углеводородов; в ароматических структурах повышена массовая доля периферийных заместителей; компонентный состав отличается меньшим содержанием

масляных фракций и смолисто-асфальтеновых компонентов и более высоким содержанием бензиновых фракций н.к. < 200 °С.

Подобные изменения в составе нефтей могут свидетельствовать не только об образовании АСПО на стенках скважинного оборудования, но и о выпадении асфальтенов и твердых углеводородов в пласте. Сравнительный анализ состава нефтей и АСПО показал, что в основном различие в их составе определяется содержанием твердых углеводородов. Молекулярно-массовое распределение н-алканов твердых парафинов, выделенных из нефтей и АСПО, хорошо иллюстрирует перераспределение УВ при выпадении АСПО (рис. 5). В тех и других парафинах проявляется один и тот же ряд н-алканов, а именно C₂₀₋₄₁, но максимальное преобладание в парафинах нефти наблюдается для н-алканов C₂₅₋₂₇, а в парафинах АСПО для н-алканов C₃₁₋₃₄.

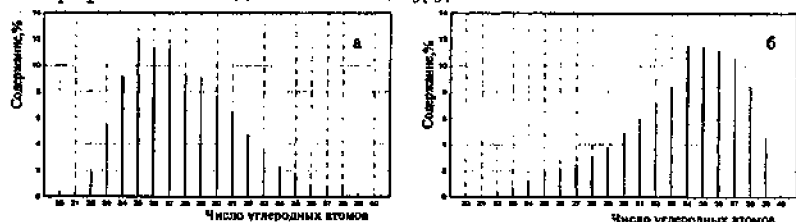


Рисунок 5 – Молекулярно-массовое распределение алкановых углеводородов твердых парафинов II скв. 9095: а – из масел нефти; б – из масел АСПО.

Наряду с твердыми парафинами, выделенными из масляной фракции (твердые УВ II) из АСПО выделены еще твердые углеводороды на стадии осаждения асфальтенов (твердые УВ I) (табл.2). Это черно-коричневые образования с высоким содержанием алифатических структур, содержащие 80% кристаллической фазы с $T_{пл}$ – 80°С. Набор методов исследования таких тугоплавких твердых УВ весьма ограничен.

Таблица 2 - Данные calorиметрических исследований экстрактов и отдельных компонентов АСПО

№ обр.	Экстракт АСПО		Асфальтены		Твердые УВ I		Твердые УВ II	
	Содержание кристаллической фазы, %АСПО	$T_{пл}$, °С	Содержание кристаллической фазы, %АСПО	$T_{пл}$, °С	Содержание кристаллической фазы, %АСПО	$T_{пл}$, °С	Содержание кристаллической фазы, %АСПО	$T_{пл}$, °С
9	59,4	75,9	0,04 следы	80,4 88,8	48,27	79,6	11,69	66,9
10	55,9	75,8	0,11 0,003	81,3 97,3	47,91 0,06	80,9 93,9	8,22	68,5
11	43,9	74,2	0,12 следы	82,0 97,2	32,50	82,9	9,31	69,8

По результатам calorиметрического исследования компонентов АСПО определено содержание кристаллической фазы во всех компонентах АСПО, в том числе и в асфальтенах. Показано, что наиболее высокомолекулярные твер-

дые УВ ассоциированы с асфальтенами, именно они определяют формирование АСПО.

Таким образом, показано, что по наличию кристаллической фазы твердых УВ, особенно тугоплавких, в составе нефти, а также по присутствию твердых углеводородов в асфальтенах можно прогнозировать возможные процессы выпадения асфальто-смоло-парафиновых веществ (АСПВ) в пласте и скважинном обводнении.

Устойчивость нефтей к выпадению асфальтенов обычно определяют при разбавлении нефти н-гексаном, при этом используют различные методы для фиксирования точки начала флоккуляции асфальтенов. Нами был использован метод вискозиметрии. Показано, что самыми неустойчивыми являются нефти с высоким содержанием асфальтенов >6%. Кроме того, устойчивость нефти снижается также при появлении в нефти кристаллической фазы твердых углеводородов или воды, что подтверждает известные предположения о механизмах образования АСПО.

Повышению устойчивости нефти к выпадению асфальтенов способствует увеличение содержания в нефти смол. Для техногенноизмененных нефтей наиболее значимой является зависимость объема н-гексана в точке начала флоккуляции асфальтенов ($V_{н.ф.}, \%$) от отношения смолы/асфальтены (рис. 6), подтверждающая стабилизирующий эффект смол. Выпадают из этой зависимости нефти, для которых обнаружены две точки начала флоккуляции асфальтенов (обр. 2, 6, 12 и 13) (рис.7).

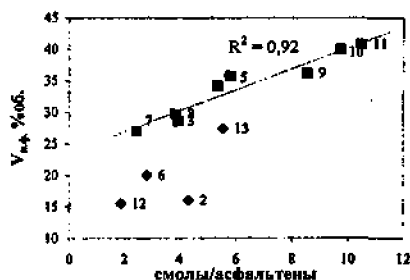


Рисунок 6 – Зависимость устойчивости нефти от соотношения смол и асфальтенов

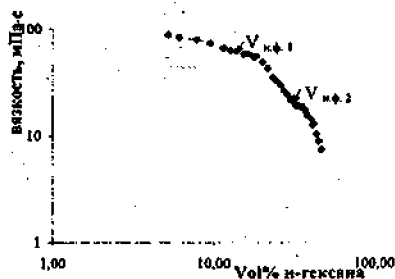


Рисунок 7 - Зависимость вязкости смеси нефть (обр.2) - осадитель от объема н-гексана

Первая точка начала флоккуляции асфальтенов для образцов нефтей 2, 6, 12 и 13 обусловлена выпадением самых неустойчивых ассоциатов высокомолекулярных компонентов нефти. Причины этого различны. Так для образцов 2 и 13 дестабилизирующим фактором является наличие фазы твердых УВ, которые образуют ассоциаты с асфальтенами. В случае образца 12 низкое соотношение смол и асфальтенов приводит к эффекту «кисотожнения смолами», т.е. образованию крупных ассоциатов дисперсной фазы за счет взаимодействия одной моле-

кулы смол из сольватной оболочки сразу с несколькими молекулами асфальтенов.

При оценке устойчивости нефти необходимо также учитывать особенности состава отдельных компонентов нефтяной дисперсной системы. По данным термического анализа для всех компонентов был рассчитан параметр структурно-группового состава S , характеризующий соотношение алифатических и ароматических групп в составе средней молекулы компонента. Для каждой нефти были рассчитаны коэффициенты подобия структурно-группового состава попарно асфальтенов и спирто-бензольных смол $\Delta C_{S_1-S_2}$ (т.е. молекул ядра и внутренней сольватной оболочки), спирто-бензольных и бензольных смол $\Delta C_{S_2-S_3}$ (молекул внутренней и внешней оболочек) и бензольных смол и масел ΔC_{DS-S_2} (молекул внешней сольватной оболочки и дисперсионной среды).

Анализ зависимостей устойчивости нефтей от полученных коэффициентов показал, что при уменьшении различий в структурно-групповом составе асфальтенов и спирто-бензольных смол, т.е. ядра и внутренней сольватной оболочки сложной структурной единицы (ССЕ), а также бензольных смол и масел, т.е. внешней сольватной оболочки ССЕ и дисперсионной среды, устойчивость нефти к выпадению асфальтенов повышается.

Известно также, что процессы разрушения-образования агрегатов АСПВ зависят не только от состава нефти, но и от внешних условий, при этом определяющими условиями образования АСПО на стенках нефтепромыслового оборудования являются температура и скорость водонефтяного потока. В связи с этим на основе изучения реологического поведения нефтей были определены основные пути преобразования структуры дисперсной фазы нефтей в динамических условиях в интервале температур от 20 до 80 °C.

Детальное изучение строения и прочности ассоциатов исследуемых нефтей по группам (рис. 3) при изменении температуры позволило охарактеризовать три разных процесса переформирования структуры дисперсной фазы НДС. Для первой группы, представленной слабовязкими нефтями с низким содержанием САВ, в том числе и для нефтей после выпадения АСПО, при повышении температуры до некоторой критической ~ 36-40 °C происходит образование малоконцентрированных (бесструктурных) слоев, ориентированных в направлении сдвига. О чем свидетельствует резкое увеличение энергии активации вязкого течения ($E_{\text{акт}}$) и уменьшение предэкспоненты уравнения Френкеля-Андраде (A , характеризующей размеры гидродинамических частиц) (рис. 8). Такое изменение в структуре смолисто-асфальтеновых ассоциатов может способствовать дестабилизации нефти и адсорбции САВ на поверхности оборудования.

Для второй группы нефтей не было выявлено каких-либо резких изменений в структуре нефтяной дисперсной системы при повышении температуры от 20 до 60 °C (рис. 9). Зависимость логарифма вязкости ($\lg \eta$) этих нефтей от обратной температуры, по наклону которой определяется энергия активации вяз-

кого течения, имеет линейный характер. Нефти этой группы можно охарактеризовать, как устойчивые к сдвиговым и температурным воздействиям.

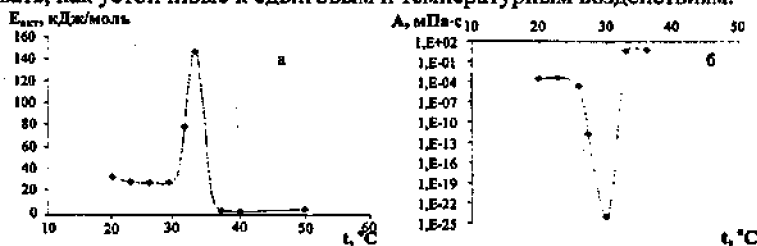


Рисунок 8 - Зависимость энергии активации ($E_{акт}$) (а) и предэкспоненты уравнения Френкеля-Андраде (A) (б) от температуры для I группы нефтей (обр. 10 скв. 14102).

Изменение энергии активации вязкого течения при увеличении температуры для нефтей третьей группы, в составе дисперсной фазы которых присутствуют твердые УВ, имеет полиэкстремальный характер (рис. 10). Фазовые переходы системы из связанно-дисперсного в свободно-дисперсное состояние, а также фазовый переход первого рода – плавления твердых углеводородов приводят к резкому снижению агрегативной устойчивости нефти, что, приводит к образованию крупных агрегатов сложных структурных единиц нефти.

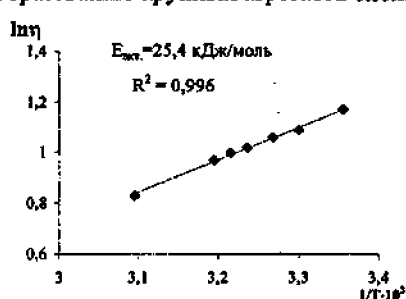


Рисунок 9 – Зависимость логарифма динамической вязкости от обратной температуры для нефтей II группы (обр.8)

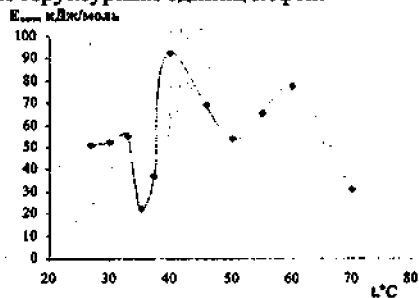


Рисунок 10 – Зависимость энергии активации вязкого течения от температуры для III группы нефтей (обр. 2)

Различное поведение дисперсной фазы нефтей I и II групп при повышении температуры связано с соотношением содержания в них смол и асфальтенов. Зависимость вязкости нефтей в области критических температур (36°C) от отношения смолы/асфальтены имеет точку перегиба, разделяющую эти две группы (рис. 11). Анализ этих зависимостей позволил определить критическое значение отношения смолы/асфальтены около 5. Ниже этого значения не происходит изменения дисперсного строения нефти (II группа) при увеличении температуры, что обусловлено прочным связыванием молекул смолистой оболочки с асфальтенами. При более высоких значениях этого показателя дисперсного

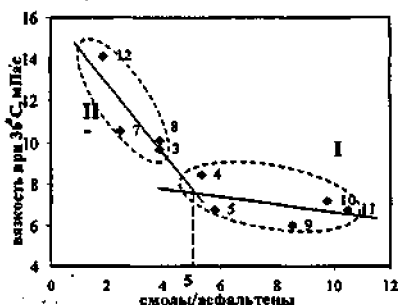


Рисунок 11 - Зависимость вязкости нефтей I и II групп в области критических температур от отношения смолы/асфальтены.

Изложенных в данной главе, можно сделать вывод, что изменение физико-химических свойств техногенноизмененных нефтей связано не только с увеличением содержания асфальтенов и твердых углеводородов и уменьшением содержания легких углеводородов. Обособление в отдельную фазу твердых углеводородов и образование устойчивых ассоциатов твердых углеводородов с асфальтенами обуславливают структурно-механические свойства и устойчивость нефтей. Снижение устойчивости нефти приводит к выпадению наиболее тугоплавких углеводородов, ассоциированных с асфальтевыми и смолистыми компонентами, которые определяют формирование крупных агрегатов асфальто-смоло-парафиновых веществ (АСПВ). Образование крупных агрегатов АСПВ наиболее опасно в условиях пласта, т.к. может значительно ухудшить фильтрационные свойства пород-коллекторов. Поэтому необходимо оптимизировать условия добычи нефти на поздней стадии разработки месторождений с учетом выявленных особенностей фазового состояния нефтей.

Четвертая глава посвящена изучению состава и свойств неподвижной части остаточных нефтей.

Наиболее интенсивно процессы межфазных взаимодействий в природных системах «нефть-вода-порода» проходят на границе раздела фаз и значительно ускоряются в ходе разработки. Кроме того, в пластовых условиях выявленные взаимосвязи параметров состава и свойств нефтей могут быть нарушены. В связи с этим на основе изучения нефтей, остающихся в поровом пространстве керна материала, отобранного по разрезу скв. 24236 и 3260д пласта Д1 Абдрахмановской площади Ромашкинского месторождения определены процессы, ответственные за формирование современного состава неподвижной части остаточных нефтей и их свойств.

На основе корреляционной зависимости кинематической вязкости с параметром термического анализа нефтей (температура 50% потери массы), в том

числе в пористой среде породы разработан способ определения вязкости нефти непосредственно в породе.

Впервые по данным термического анализа определена вязкость межфазного слоя нефти в пористой среде породы, которая значительно ниже вязкости соответствующего экстракта остаточной нефти вследствие исключения факторов потери легких фракций при экстрагировании и структурирования смолисто-асфальтеновых компонентов в объеме экстракта.

Комплексное исследование минерального состава пород-коллекторов, структурно-группового, углеводородного, компонентного составов экстрактов остаточных нефтей и состава асфальтенов позволило выявить основные факторы, ответственные за формирование состава и свойств остаточных нефтей.

Выделены три основных фактора:

Первый фактор. При увеличении вязкости остаточной нефти растет и ее содержание в породе. Вязкость неподвижной части нефти определяется строением асфальтенового ядра, концентрация которого растет при увеличении содержания в остаточной нефти карбонильных групп. Вязкость остаточной нефти зависит от межмолекулярных взаимодействий асфальтеновых структурных единиц, которые активизируются при уменьшении сольватного слоя смол и при увеличении содержания в асфальтенах парамагнитных центров – радикалов углерода и ванадилпорфириновых комплексов.

Второй фактор характеризует особенности состава остаточной нефти в глиносодержащей породе.

Третий фактор характеризует особенности состава остаточной нефти в породе с повышенным содержанием сидерита (FeCO_3).

Таким образом, на примере образцов kernового материала скважин 24236 и 3260д, отобранного по разрезу пласта Д1 Абдрахмановской площади Ромашкинского месторождения, выявлены основные факторы, ответственные за формирование состава и свойств остаточных нефтей. Показано, что неоднородность состава остаточных нефтей пласта Д1 на участке Абдрахмановской площади связана как с неоднородностью минерального состава породы-коллектора, так и с процессами техногенного преобразования состава нефти в результате длительного заводнения. Впервые с помощью метода термического анализа определена вязкость неподвижной части нефти, которая значительно ниже вязкости экстрактов остаточной нефти вследствие исключения факторов потери легких фракций при экстрагировании и структурирования САК в объеме полученных экстрактов. Выявлены основные параметры состава остаточных нефтей, ответственные за формирование вязкости.

Основные результаты и выводы:

1. Охарактеризован химический состав и физико-химические свойства нефтей, добываемых из длительно заводняемых пластов девонских отложений Абдрахмановской площади Ромашкинского месторождения. Показано, что физико-химические свойства техногенноизмененных нефтей в основном опре-

деляются процессами структурообразования. Увеличение доли асфальтенового ядра в сложной структурной единице нефти от 0,1 до 0,35 приводит к увеличению вязкости нефти от 12 до 22 мм²/с. Вязкость нефтей, в состав дисперсной фазы которых входят твердые углеводороды или вода, увеличивается до 50 мм²/с и выше.

2. Определены характерные признаки состава нефтей, из которых выпали высокомолекулярные парафины: в составе средней молекулы этих нефтей повышено содержание неразветвленных алифатических структур и снижено содержание окисленных групп; в углеводородном составе нефтей повышено содержание легких нормальных углеводородов (C₁₂-C₁₃); в ароматических структурах повышена массовая доля периферийных заместителей; компонентный состав отличается меньшим содержанием масляных фракций и смолисто-асфальтеновых компонентов и более высоким содержанием бензиновых фракций.
3. Методом калориметрии изучена кристаллическая фаза твердых углеводородов в техногенноизмененных нефтях и соответствующих асфальто-смоло-парафиновых отложениях (АСПО). Показано, что наиболее тугоплавкие углеводороды образуют агрегаты с асфальтенами и определяют формирование АСПО.
4. Показано, что при уменьшении различий в структурно-групповом составе асфальтенов и спирто-бензольных смол, т.е. ядра и внутренней сольватной оболочки сложной структурной единицы (ССЕ), а также бензольных смол и масел, т.е. внешней сольватной оболочки ССЕ и дисперсионной среды, устойчивость нефти к выпадению асфальтенов повышается.
5. Установлены различные варианты переформирования структуры дисперсной фазы техногенноизмененных нефтей на основе изучения их реологического поведения в интервале температур от 20 до 80°C. Определено критическое значение отношения смолы/асфальтены около 5, ниже которого сложные структурные единицы нефтей являются устойчивыми при изменении температуры. Для нефтей со значениями этого показателя выше 5 при повышении температуры характерно переформирование структуры дисперсной фазы вследствие изменения толщины сольватной оболочки смол.
6. Разработан новый способ расчета кинематической вязкости нефтей, в том числе в пористой среде породы, по данным термического анализа. Впервые определена вязкость межфазного слоя нефти в пористой среде породы, которая значительно ниже вязкости соответствующего экстракта остаточной нефти вследствие исключения факторов потери легких фракций при экстрагировании и структурирования смолисто-асфальтеновых компонентов в объеме экстракта.

Основное содержание работы изложено в следующих работах:

1. Кириллова, Л.Г. К механизму формирования реологических свойств нефтей в динамике разработки. /Л.Г.Кириллова, Т.Н.Юсупова, Г.В.Романов,

- Е.Е.Шишова (Барская), Р.З.Сафиева, Р.З.Сюняев, В.Ф.Шарафутдинов // В материалах Всеросс. научно-прак. конференции "Разработка, производство и применение химических реагентов для нефтяной и газовой промышленности", Москва, 2002. –С. 242.
2. Шишова, Е.Е. (Барская). Особенности формирования состава остаточных нефтей по разрезу пласта Д1 Абдрахмановской площади Ромашкинского месторождения. / Е.Е.Шишова (Барская), Л.Г.Кириллова, Т.Н.Юсупова, Г.В.Романов //В материалах открытой молодежной научно-практической конференции ОАО «Татнефть», «Техника, технология и экономика разработки и эксплуатации нефтяных месторождений Татарстана в начале XXI века», Альметьевск, 2002 г., -Т. 1. –С. 10-15.
 3. Шишова, Е.Е. (Барская). Особенности реологического поведения нефтей Татарстана /Е.Е.Шишова (Барская), Л.Г.Кириллова, Т.Н.Юсупова, Г.В.Романов //Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. 2002, Т. 3, спецвыпуск № 10, посвященный X Российской конференции по теплофизическим свойствам веществ, Казань, 2002. –С. 85.
 4. Юсупова, Т.Н. Аномалии реологических свойств остаточных нефтей Ромашкинского месторождения. /Т.Н.Юсупова, Е.Е.Барская, Л.Г.Кириллова, Т.Р.Фосс, Г.В.Романов //В материалах XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, Казань, 2003. –Т.4, –С. 505. .
 5. Юсупова Т.Н. Проявление окислительных процессов при формировании остаточных нефтей на Абдрахмановской площади Ромашкинского месторождения /Т.Н.Юсупова, Е.Е.Барская, Т.Р.Фосс, Г.В.Романов, В.Ф.Шарафутдинов // В материалах V Междунар. конференции «Химия нефти и газа», Томск, 2003. –С. 87-90.
 6. Юсупова, Т.Н. Особенности формирования состава трудноизвлекаемых остаточных нефтей в продуктивных девонских пластах Ромашкинского месторождения /Т.Н.Юсупова, Ю.М.Ганеева, Е.Е.Барская, Л.М.Петрова, Т.Р.Фосс, А.Г.Романов, Р.Х.Муслимов //Нефтехимия. –2004. –Т. 44, –№ 2. –С. 103-109.
 7. Yusupova, T.N. The processes of structure formation in crude oil at the late stage of exploitation of Romashkino oil field /T.N.Yusupova, R.S.Khisamov, Yu.M.Ganeeva, E.E.Barskaya, G.V.Romanov, U.G.Romanova //55th Annual Technical Meeting of the Petroleum Society Canadian International Petroleum Conference, Calgary, Alberta, Canada, 2004. -paper (CIPC 2004-161).
 8. Халикова, Д.А. Особенности состава и свойств нефтей и соответствующих АСПО из скважин Абдрахмановской площади Ромашкинского месторождения /Д.А.Халикова, Т.Н.Юсупова, Е.Е.Барская, Ю.М.Ганеева // В сб. научно-исследовательских работ «Жить в XXI веке». Казань: КГТУ, 2005. С.154-156.
 9. Yusupova, T.N. The Effect of Natural and Technogenic Factors on the Structure-Group Composition of Asphaltene / T.N.Yusupova, Yu.M.Ganeeva,

- E.E.Barskaya, V.I.Morozov //6th Canadian International Petroleum Conference (56th Annual Technical Meeting), Calgary, Alberta, Canada, 2005. -paper (CIPC 2005-231).
10. Barskaya, E.E. The effects of concentration of vanadyl porphyrins on the association processes in crude oil /E.E.Barskaya, Yu.M.Ganeeva, T.N.Yusupova, G.V.Romanov //6th Liquid Matter Conference of the European Physical Society, 2005, Utrecht, the Netherlands. -P.292.
 11. Барская, Е.Е. Вискозиметрическое изучение процессов ассоциатообразования в нефтяных дисперсных системах /Е.Е.Барская, Ю.М.Ганеева, Т.Н.Юсупова, Г.В.Романов //В материалах XI Российской конференции «Теплофизические свойства веществ и материалов». Санкт-Петербург, 2005. -Т.2, -С.125.
 12. Барская, Е.Е. Состав высокомолекулярных парафинов асфальтосмолопарафиновых отложений /Е.Е.Барская, Ю.М.Ганеева, Т.Н.Юсупова, Д.А.Халикова, Т.Р.Фосс, Г.В.Романов // В материалах VII Международной конференции по интенсификации нефтехимических процессов «Нефтехимия-2005». Нижнекамск, 2005. -С.115-117.
 13. Юсупова, Т.Н. Структурно-групповой состав асфальтенов как показатель физико-химических процессов в продуктивных нефтяных пластах /Т.Н.Юсупова, Ю.М.Ганеева, Е.Е.Барская, В.И.Морозов //Нефтехимия. -2005. -Т.45, -№ 6, -С. 411-416.
 14. Юсупова, Т.Н. Геохимическое исследование нефтей на поздней стадии разработки месторождения /Т.Н.Юсупова, А.Г.Романов, Е.Е.Барская, Р.Р.Ибатуллин, Г.Н.Гордадзе, И.Н.Файзуллин, Р.С.Хисамов //Нефтяное хозяйство. -2006. № 3. -С.38-41.
 15. Барская, Е.Е., Структурная организация нефтей на поздней стадии разработки месторождения /Е.Е.Барская, Ю.М.Ганеева, Т.Н.Юсупова, П.С.Фахретдинов, Г.В.Романов //Технологии нефти и газа. -2006. № 4. -С.28-33.
 16. Барская, Е.Е. Изменение устойчивости фазы асфальтенов нефтей в процессе разработки месторождений/Е.Е.Барская, Т.Н.Юсупова //В материалах VI Международной конференции «Химия нефти и газа», Томск, 2006. -С. 201-204.

*Отпечатано в ООО «Печатный двор».
г. Казань, ул. Журналистов, 1/16, оф.207
Тел: 272-74-59, 541-76-41, 541-76-51.
Лицензия ПД №7-0215 от 01.11.2001 г.
Выдана Поволжским межрегиональным
территориальным управлением МПТР РФ.
Подписано в печать 17.11.2006 г. Усл. п.л 1,13.
Заказ № К-5612. Тираж 100 экз. Формат 60х84 1/16.
Бумага офсетная. Печать - ризография.*