

Л.М. Петрова, Т.Р. Фосс, Н.А. Аббакумова, Г.В. Романов
Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Казань
Petrova@iopc.knc.ru

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СОСТАВА ОСТАТОЧНЫХ НЕФТЕЙ

Для изучения закономерностей формирования состава остаточных нефтей под действием различных техногенных процессов являются информативными данные массового распределения фракций легких и тяжелых *n*-алканов C₁₃-C₁₅ и C₂₅-C₂₇, соответственно. Если основные изменения в составе нефти связаны с адсорбционно-хроматографическим процессом, то в составе алканов сохраняется обратно пропорциональная зависимость распределения фракций легких и тяжелых гомологов. При биохимическом окислении и отложении в пласте твердых парафинов закономерность их распределения нарушается.

При изучении физико-химических процессов извлечения нефти из пласта исходят из того, что нефть рассматривают как некое физическое тело с усредненными параметрами, взаимодействующее с породой, и именно характеристики породы определяют коэффициент нефтеотдачи пласта (проницаемость, пористость, неоднородность капилляров, удельная поверхность, смачиваемость и т.д.). В начальный период разработки залежи, когда нефть представляет собой молекулярный раствор, это является оправданным.

риламида с более высоким содержанием ионогенных групп (Чичканов и др., 2003) хотя и намного ниже значений α для аналогичных по составу сополимеров акриламида при адсорбции их на модельных твердых адсорбентах типа охры и каолина (Мягченков и др., 1998).

В заключении можно отметить, что проведенный нами анализ влияния природы и концентрации (со)полимеров, соотношения фаз в прямой эмульсии нефти, а также скорости турбулентного потока со всей очевидностью показал необходимость учёта этих параметров при разработке наиболее рациональных и доступных режимов скоростной транспортировки этих эмульсий по трубопроводам в

Некоторое ухудшение состава и свойств нефтей может происходить в результате:

- снижения пластового давления и выделения газа;
- хроматографического разделения нефти при ее продвижении по пласту;
- биодеградации под действием пластовой микрофлоры;
- растворения компонентов в омывающей нефть воде и окисления кислородом, внесенным в пласт с закачиваемой водой.

присутствии полимерных присадок и необходимости дальнейшего более углубленного изучения влияния каждого из этих факторов на результирующий макроскопический эффект снижения гидравлического сопротивления турбулентных водно-нефтяных потоков.

Литература

- Брезицкий С.В. и др. Обеспечение надёжности промысловых трубопроводов на месторождениях ТНК. *Нефтяное хозяйство*, 12. 2002. 106-110.
- Мягченков В.А., Барань Ш. (Баран А.А.), Бектуров Е.А., Булидурова Г.В. *Полиакриламидные флокулянты*. Казань: КГТУ, 1998.
- Мягченков В.А., Крупин С.В., Чичканов С.В. Влияние природы и концентрации водорастворимых сополимеров и их смесей на величину эффекта Томса. *Нефтяное хозяйство*, 12, 2002. 118-119.
- Мягченков В.А., Чичканов С.В. Зависимость эффекта Томса от концентрации ионогенных сополимеров акриламида, ионной силы и природы электролита. *Журнал прикладной химии*. Т. 76. Вып. 5. 2003а. 842-846.
- Мягченков В.А., Чичканов С.В. Влияние концентрации и молекулярных параметров сополимеров акриламида с акрилатом натрия на величину эффекта Томса в прямых эмульсиях нефти. *Журнал прикладной химии*. Т. 76. Вып. 11. 2003б. 1901-1905.
- Мягченков В.А., Чичканов С.В. Влияние концентрации водорастворимых полимеров и ионной силы на величину эффекта Томса в прямых нефтяных эмульсиях. *Нефт. хозяйство*, №1, 2004. 93-95.
- Николаев А.Ф., Охрименко Г.И. *Водорастворимые полимеры*. Л.: Химия, 1979.
- Порайко И.Н. Применение полиакриламида в технологических процессах, связанных с добычей нефти. Темат. науч.-техн. обзор. М.: ВНИИОЭНГ, 1974.
- Сюняев З.И., Сюняев Р.З., Сафиева Р.З. *Нефтяные дисперсные системы*. М.: Химия, 1990.
- Тронов В.П. *Промысловая подготовка нефти*. Казань, 2000.
- Чичканов С.В., Мягченков В.А. Некоторые аспекты проблемы снижения гидравлического сопротивления в турбулентных потоках прямых эмульсий нефти. *Вестник Казанского технологического университета*, 1-2. Казань: КГТУ. 2003. 322-334.
- Mjagchenkov V.A., Chichkanov S.V., Proskurina V.E., Krupin S.V. Synergism and antagonism of acrylamide copolymers and surfactants in drag reduction of turbulent aqueous flows. *Georesources*, 6, 2002. 19-23.

Анализируемая система	Динамическая вязкость, $\cdot 10^3$ Па·с	P, атм	Расход жидкости, $\cdot 10^5$ м ³ /с	Скорость потока, м/с	Re $\cdot 10^{-3}$	T
Вода	1,006	5	1,63	7,51	12,39	—
		10	2,84	13,13	21,65	—
		15	3,63	16,78	27,67	—
Эмульсия	1,228	5	1,61	7,42	9,87	—
		10	2,75	12,73	16,93	—
		15	3,61	16,68	22,18	—
Эмульсия +0,0004% сополимера	1,247	5	1,97	9,09	11,91	0,225
		10	3,12	14,42	18,90	0,133
		15	3,9	18,02	23,60	0,080
Эмульсия +0,0008% сополимера	1,253	5	2,01	9,30	12,13	0,253
		10	3,21	14,85	19,35	0,166
		15	3,99	18,46	24,07	0,107
Эмульсия +0,002% сополимера	1,289	5	2,25	10,40	13,19	0,402
		10	3,59	16,61	21,08	0,306
		15	4,49	20,77	26,35	0,246
Эмульсия +0,004% сополимера	1,357	5	2,36	10,89	13,11	0,468
		10	3,86	17,86	21,51	0,404
		15	4,84	22,39	26,96	0,344
Эмульсия +0,008% сополимера	1,418	5	2,33	10,77	12,42	0,453
		10	4,07	18,81	21,71	0,480
		15	5,23	24,16	27,88	0,451
Эмульсия +0,012% сополимера	1,475	5	2,27	10,48	11,63	0,415
		10	4,09	18,92	21,00	0,489
		15	5,27	24,36	27,03	0,463

Табл. 1. Некоторые гидродинамические показатели 10 % прямой эмульсии нефти в присутствии различных концентраций сополимера А. * - Re – число Рейнольдса.

Возможно также изменение фазового состояния нефти, связанное с выпадением из нее твердых парафинов в результате охлаждения пласта закачиваемой водой.

Первые комплексные исследования состава и свойств остаточных нефтей, формирующихся при использовании гидродинамических методов, проведены (Курбский и др., 1985) в лаборатории химии и геохимии нефти ИОФХ КазНЦ РАН.

На начальном этапе эксплуатации заводнением основной причиной физико-химического изменения нефти является протекание *адсорбционно-хроматографического процесса*. Сопоставление состава и свойств подвижной части пластовой нефти, к которой можно отнести добываемую скважинным способом нефть, и ее неподвижной части – остаточной нефти, которая содержится в нефтенасыщенном керновом материале, позволяет охарактеризовать особенности состава и свойств остаточных нефтей на поздней стадии разработки, за формирование которых ответственным в основном является адсорбционно-хроматографический процесс.

При фильтрации нефти в пористой среде пласта происходит сдвиг и, следовательно, добыча наиболее подвижных компонентов (Петрова и др., 1994). Более тяжелые компоненты отстают в случае гидрофильного коллектора, когда нефть находится в центре порового пространства, или находятся в виде пленки на поверхности пор, если она обладает гидрофобным типом смачивания. Поэтому остаточные нефти характеризуются повышенными значениями плотности и вязкости по сравнению с добываемыми нефтями (Табл.).

В остаточных нефтях полностью отсутствуют легкокипящие углеводороды от начала кипения до 200°C (Табл.). При вытеснении подвижной нефти в остаточных нефтях наблюдается увеличение относительной доли смолисто-асфальтеновых веществ (Петрова и др., 1995). По сравнению с другими компонентами они обладают большей адсорбционной способностью и, поэтому, наиболее склонны к образованию граничных слоев на гидрофобной поверхности поровых каналов. Смолисто-асфальтеновые вещества при определенном содержании обуславливают также структурирование остаточной нефти во внутривпоро-

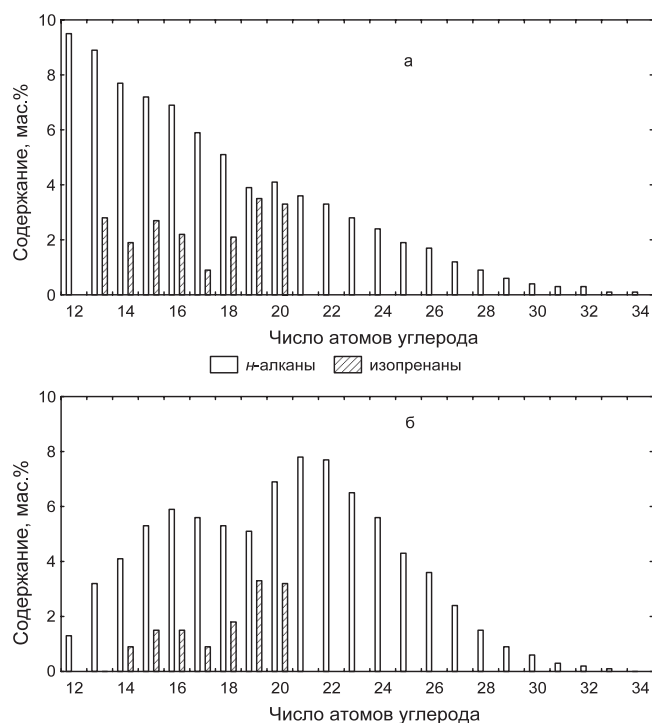


Рис. 1. Молекулярно-массовое распределение алканов в углеводородном составе нефти: а – добываемой, б – остаточной.

вом пространстве гидрофильного коллектора. Соотношение содержания наименее полярных компонентов – масел и наиболее полярных – спирто-бензолных смол в остаточных нефтях значительно ниже, чем в добываемых нефтях.

В составе масляных углеводородов можно наблюдать перераспределение между подвижной и неподвижной частями нефти (Рис. 1). Оно заключается в более высоком содержании легких низкомолекулярных парафиновых углеводородов в добываемых нефтях и в более высоком вкладе тяжелых гомологов в остаточных нефтях (Петрова и др., 1998).

При заводнении изменение состава нефти может происходить за счет *процесса растворения в закачиваемой воде некоторых компонентов нефти*. Наиболее заметные изменения происходят в хорошо дренируемых участках

Месторождение, площадь	Номер скважины	Пласт	Плотность г/см ³	Вязкость* сСт	Содержание серы, мас.%	Компонентный состав, мас. %**				
						фракция н.к.-200°C	М	С ₆	С _{сп-б}	А
Остаточные нефти										
Миннибаевская	20399	Д _{1-в}	0.9359	16.9	1.8	-	64.6	14.5	15.4	5.4
«-«	9566д	Д ₁	0.9315	14.8	1.7	-	68.1	15.9	10.3	5.8
«-«	10891	-«-	0.9247	-	2.2	-	67.5	15.0	13.0	4.5
Зеленогорская	3711д	Д _{1-а}	0.9331	-	-	-	57.4	17.8	13.9	10.9
«-«	19912	Д _{1-г}	0.9354	17.6	2.6	-	64.5	11.7	13.9	9.9
Азнакаевская	24584	Д ₁	0.9450	24.3	1.8	-	69.3	12.5	13.4	4.9
Миннибаевская	118а	С _{1-вв}	0.9282	17.6	1.7	-	57.2	21.2	12.2	9.4
«-«	26893	С _{1-вв}	-	-	2.6	-	56.4	20.1	15.1	7.7
Добываемые нефти										
Миннибаевская	20399	Д ₁	0.8815	144.5	1.2	19.9	56.1	13.2	6.2	4.6
«-«	9566д	Д _{1-в}	0.8833	24.7	-	15.2	57.6	14.5	5.9	2.7
«-«	10891	-«-	0.8601	14.9	1.4	23.4	52.8	15.7	4.8	3.2
Зеленогорская	3711д	Д _{1-г}	0.8825	30.4	1.6	19.0	55.7	16.1	4.5	4.7
«-«	19912	-«-	0.8991	17.6	1.8	18.8	57.7	13.4	4.5	6.6
Азнакаевская	24584	Д ₁	0.8864	23.0	1.6	21.3	56.0	12.4	6.7	1.4
Миннибаевская	118а	С _{1-вв}	0.9144	108.7	3.6	11.2	52.3	19.6	7.9	5.6
«-«	26893	С _{1-вв}	0.9100	81.4	1.9	12.3	53.2	19.8	6.9	7.8

Табл. Состав и свойства нефтей. *Для остаточных нефтей определена при 100°C, а добываемых нефтей – при 20°C. **М – масляные углеводороды, С₆ – бензолные смолы, С_{сп-б} – спирто-бензолные смолы, А – асфальтены.

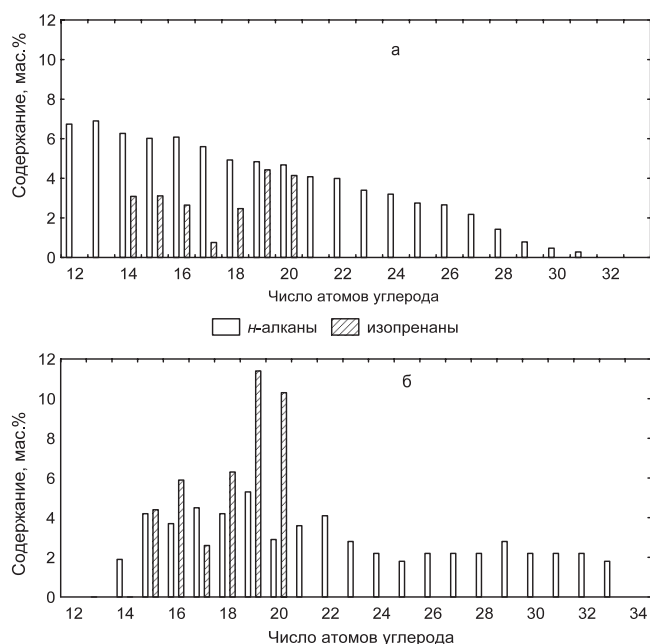


Рис. 2. Молекулярно-массовое распределение алканов в углеводородном составе нефти: а – до биодegradации, б – после биодegradации.

пласта при длительной эксплуатации с высоким водонефтяным фактором. При разработке на режиме истощения или добыче слабо обводненной нефти эффект растворения незначителен вследствие малого объема контактирующей с нефтью воды. Исследование состава водорастворимых компонентов, выделенных экстракцией водных настоев товарных нефтей четырех НГДУ ОАО «Татнефть» показало, что растворимость компонентов составляет 23 – 38 мг/л или 0,04 – 0,07% на нефть. Они представлены низкомолекулярными алкановыми углеводородами и гетероатомными соединениями.

Не следует исключать также влияние на состав нефтей *микробиологических процессов*. Процессы биодegradации сначала развиваются на границе с опресненной зоной, а по мере заводнения пласта пресной водой и снижении минерализации пластовой воды могут распространиться на все дренируемые области. Анализ молекулярно-массового распределения алканов в составе углеводородов добываемых нефтей (Петрова и др., 2006) в динамике разработки участка с использованием технологии, основанной на активации пластовой микрофлоры, дает уникальную возможность не на модельных опытах, а на природных объектах выявить возможные изменения нефтей при длительной закачке в пласты воды без противобактериальной обработки.

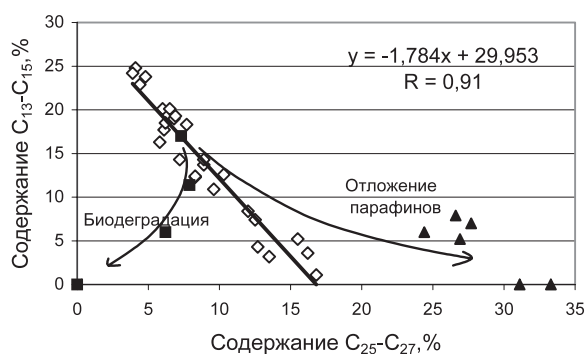


Рис. 3. Зависимость содержания фракций легких и тяжелых *n*-алканов в нефтях: добываемых и остаточных – ♦, при биодegradации – ■, при отложении твердых парафинов – ▲.

Изменения наблюдаются преимущественно в области низкомолекулярных алканов (Рис. 2). Если до активации микрофлоры содержание *n*-алканов превышало содержание изопренов, то через год после применения – стало меньше (увеличение значений $\Sigma \text{изоП} / \Sigma \text{П}$ в 1,1 – 1,3 раза и K_i в 1,3 – 1,6 раза). Парафиновые углеводороды неразветвленного строения с числом атомов углерода от 12 до 20 потребляются бактериями прежде углеводородов этого ряда с большим числом атомов углерода (значения D снижаются в 1,4 – 1,7 раза). Легкие изопреноидные углеводороды подвержены биодegradации в меньшей степени, чем их неразветвленные гомологи (значения D снижаются в 1,1 – 1,2 раза). Пластовая микрофлора проявляет избирательную способность к использованию алкановых углеводородов по сравнению с циклическими углеводородами различного состава и строения (значения n_{ϕ} снижаются в 2,6 – 4 раза).

Особенно глубокое преобразование нефтей происходит в случае изменения фазового состояния нефтяной системы при *выпадении твердых парафинов* при изменении термобарических условий в пласте (Петрова и др., 2005). Наблюдается перераспределение компонентов между извлекаемой и остающейся в пласте нефтью. Оно проявляется в увеличении в остаточной нефти содержания масляных углеводородов. В добываемых нефтях на тяжелые *n*-алканы приходится лишь 20 – 24%. В остаточных нефтях их доля соответствует 69 – 74%.

Данные молекулярно-массового распределения парафиновых углеводородов являются информативными для выявления различных процессов, протекающих в пласте. На рис. 3 приведена зависимость распределения фракций низкомолекулярных *n*-парафинов состава C_{13} - C_{15} и их высокомолекулярных гомологов C_{25} - C_{27} в остаточных и добываемых нефтях. Если основные изменения в составе остающейся в пласте нефти связаны с уменьшением содержания легких компонентов и накоплением тяжелых компонентов, то в составе алканов сохраняется закономерность распределения фракций легких и тяжелых гомологов. При биохимическом окислении и отложении в пласте твердых парафинов закономерность их распределения нарушается. При биохимическом окислении в нефти исчезают сначала легкие *n*-алканы, а затем тяжелые гомологи. В случае выпадения в пласте твердых парафинов в остаточных нефтях наблюдается увеличение содержания фракции высокомолекулярных *n*-алканов.

Литература

- Курбский Г.П., Романов Г.В., Петрова Л.М. и др. О программе исследования остаточных нефтей. *Тез. докл.* Грозный. 1985. 36-37.
- Петрова Л.М., Романов Г.В., Лифанова Е.В. Оценка степени дegradации остаточных нефтей. *Нефтехимия*. Т.34. №2. 1994. 145-150.
- Петрова Л.М., Лифанова Е.В., Юсупова Т.Н. и др. Структурно-групповой состав смолисто-асфальтеновых компонентов остаточных и добываемых нефтей. *Нефтехимия*. Т.35. №6. 1995. 508-516.
- Петрова Л.М., Юсупова Т.Н., Фосс Т.Р., Семкин В.И., Романов Г.В. Особенности формирования углеводородного состава остаточных нефтей заводняемых пластов. *Нефтехимия*. Т.38. №3. 1998.
- Петрова Л.М., Фосс Т.Р., Аббакумова Н.А., Романов Г.В. и др. Влияние микробиологических технологий увеличения нефтеотдачи на состав нефтей. *Технологии нефти и газа*. №4. 2006. 46-50.
- Петрова Л.М., Фосс Т.Р., Юсупова Т.Н. и др. Влияние отложения в пласте твердых парафинов на фазовое состояние нефтей в процессе разработки месторождений. *Нефтехимия*. Т.45. №3. 2005. 189-195.