Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Северный (Арктический) федеральный университет имени М. В. Ломоносова»

На правах рукописи

ЛОБАНОВ АЛЕКСЕЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

ИССЛЕДОВАНИЕ СЕДИМЕНТАЦИИ АСФАЛЬТО-СМОЛО-ПАРАФИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ПЛАСТОВОЙ ВЫСОКОВЯЗКОЙ НЕФТИ И ЖИДКОГО CO_2 ДЛЯ ОБОСНОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ЦИКЛИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ УГЛЕКИСЛОТОЙ С ЦЕЛЬЮ УВЕЛИЧЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ

25.00.17 Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
доктор технических наук,
профессор А.Б. Золотухин

Архангельск – 2018

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 5

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 11

1.1 Применение углекислого газа в увеличении нефтеотдачи пластов 11

1.2 Понятия Сложных Структурных Единиц (ССЕ) и Сложных Систем (СС) 13

1.3 Фазовые переходы асфальто-смоло-парафиновых веществ (АСПВ) 15

1.3.1 Асфальтены и смолы 15

1.3.1.1 Современные представления о природе асфальтенов и смол 15

1.3.1.2 Фазовое поведение асфальтенов как компонентов пластовых нефтей 19

1.3.2 Парафины 26

1.3.2.1 Общие сведения о парафинах 26

1.3.2.2 Фазовая диаграмма парафиновых компонентов пластовых нефтей 27

1.3.3 Агрегативная и кинетическая устойчивость АСПВ в процессе фазовых переходов 30

1.4 Взаимодействие углекислоты и пластовых нефтей 35

1.4.1 Процессы смесимости в системах «углекислый газ – пластовая нефть». Массообмен между фазами и его влияние на свойства нефти. 35

1.4.2 Влияние углекислоты на выпадение асфальтенов 49

1.4.3 Влияние углекислоты на кристаллизацию парафинов 53

1.5 К вопросу об используемой терминологии при определении методов исследований 53

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ 55

2.1 Сведения об условиях отбора проб флюидов 55

2.2 Исследование свойств исходной нефти 55

2.2.1 Создание и стандартный PVT-анализ рекомбинированных проб пластового флюида 55

2.2.2 Анализ дегазированной нефти 56

2.3 Исследование свойств смесей углекислоты и пластовой нефти 57

2.3.1 Специальный PVT-анализ проб смесей углекислоты и пластовой нефти 57
2.3.2 Анализ дегазированных фаз 58
2.3.3 Методика расчета гравиметрического исследования 58
2.4 Исследования фазовых переходов парафинов и асфальтенов и процесса седиментации ССЕ 60
2.4.1 Исследовательское оборудование 60
2.4.1.1 Система циркуляции флюида 61
2.4.1.2 Система обнаружения твердой фазы 62
2.4.1.3 Система микроскопа ячейки высокого давления 63
2.4.1.4 Система фильтрации твердых частиц 64
2.4.1.5 Титровальный и инжекционный насос 64
2.4.1.6 Система термостатирования 65
2.4.1.7 Автоматическая система управления и обработки данных на базе персонального компьютера 65
2.4.2 Исследование пробы пластовой нефти 66
2.4.2.1 Опыт изобарического снижения температуры 66
2.4.2.2 Опыт изотермического снижения 67
2.4.3 Исследование седиментации ССЕ 67
3. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ИСХОДНОЙ ПЛАСТОВОЙ НЕФТИ 72
3.1 Стандартный PVT-анализ 72
3.2 Реологические исследования сепарированной нефти 75
3.3 Скрининг стабильности асфальтенов в пластовых условиях 78
3.4 Исследования поведения ССЕ 81
4. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОБ СМЕСЕЙ УГЛЕКИСЛОТЫ И ПЛАСТОВОЙ НЕФТИ 83
4.1 Компонентный состав фаз 83
4.2 Объемное и фазовое поведение смесей 89
4.3 Свойства фаз в пластовых условиях 97
4.4 Параметры сепарации фаз 101
4.5 Скрининг стабильности асфальтенов фаз в пластовых условиях 104

4.6 Результаты гравиметрического исследования 106
4.7 Результаты визуального исследования седиментации ССЕ тяжелой фазы 109
5. АНАЛИЗ И ОБОБЩЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ 116
5.1 Сравнение и анализ результатов гравиметрического и визуального исследований 116
5.2 Предполагаемый механизм дестабилизации ССЕ тяжелой фазы 119
5.3 Возможные осложнения при реализации циклической закачки углекислоты 122
ЗАКЛЮЧЕНИЕ 126
ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ СОКРАЩЕНИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ 129
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ 131

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность тематики исследований

Закачка углекислого газа в нефтегазовые пласты является одним из перспективных методов повышения нефтеотдачи как с точки зрения эффективности углекислоты как вытесняющего агента, так и с точки зрения экологичного захоронения углекислого газа с целью снижения воздействия на окружающую среду. В силу объективных причин, а именно, по наличию легкодоступных источников углекислого газа, лидером по количеству проектов закачки углекислоты и объему извлекаемых с их помощью запасов были и остаются США. Реализация углекислотных методов увеличения нефтеотдачи (МУН) в Советском Союзе была ограничена в силу необходимости промышленного производства углекислоты и огрехов в планировании, которые привели к срыву многих проектов. Всего в СССР было реализовано 8 крупных проектов; объем вовлечённых в разработку геологических запасов был оценен в 61 млн. т, что составило 8% от общей добычи нефти за счет реализации МУН. В настоящее время в Российской Федерации крупных проектов не ведется, однако интерес к данным методам постепенно растет. Без сомнения, дальнейшее ухудшение балансовых запасов нефти и общий промышленный подъем производства в России приведет к тому, что, рано или поздно, углекислотные МУН будут широко реализованы и на отечественных месторождениях. Согласно оценкам специалистов Гипровостокнефти, основным режимом вытеснения в этом случае станет несмешивающееся вытеснение нефти углекислотой в жидком виде.

Исследования взаимодействия пластовых флюидов с газом закачки является неотъемлемой частью научного сопровождения газовых МУН. Эти исследования должны решать двуединую задачу: с одной стороны, обеспечивать данными по фазовым равновесиям и свойствам фаз, которые могут быть использованы при адаптации композиционной модели флюидов для геолого-гидродинамического моделирования, и, с другой стороны, прогнозировать те осложнения, которые могут возникнуть при закачке газа в пласт. Большой вклад в описании поведения систем «пластовые нефти – углекислый газ» внесли Амерханов И.М., Еремин Н.А., Ермаков П.П. Желтов Ю.П., Намиот А.Ю., Райхман Б.Н., Фаловский В.И., Штоф М.Д., Chung F.T.H., Gardner J.W., Holm L.R.W., Josendal V.A., Kokal S.L., Li X., Orr F.M., Patel P.D., Silva M.K., Stalkup F.I. и др. Однако, несмотря на хорошо описанные закономерности массообмена между фазами углекислого газа и нефти, свойства совместно сосуществующих жидких фаз в двухфазной области описано недостаточно. При этом этот вопрос является ключевым для описания совместного движения фаз в пластовых условиях.

Одной из проблем, связанных с реализацией углекислотных МУН, является возможное выпадение асфальто-смоло-парафиновых веществ в процессах динамического массообмена при

вытеснении нефти углекислотой. Эти явления могут привести к кольматации порового пространства пласта, изменению его смачиваемости, стабилизации водонефтяных эмульсий и другим негативным явлениям. Неоценимый вклад в описание поведения асфальто-смоло-парафиновых веществ внесли Андреева Л.Н., Баталин О.Ю., Брусиловский А.И., Ганеева Ю.М., Девликамов В.В., Захаров М.Ю., Кабиров М.М., Мазепа Б.А., Поконова Ю.В., Романов Г.В., Сафиева Р.З., Сергиенко С.Р., Сюняев З.И., Сюняев Р.З., Тронов В.П., Угнер Ф.Г., Хабибуллин З.А., Юсупова Т.Н., Akbarzadeh K., Boer R.B., Buenrostro-Gonzalez E., Deo M., Fahim M.A., Firoozabadi A., Gonzalez D.L., Hammami A., Hirschberg A., Jamaluddin A., Leontaritis K.J., Mansoori G., Mullins O.C., Pedersen K.S. и многие другие. Несмотря на большие успехи в описании природы АСПВ и механизмов их фазовых переходов, отмечается ограниченность информации по фазовому поведению пластовых нефтей с высоким содержанием асфальтенов и смол «in situ» (в пласте). В подавляющем большинстве случаев исследователи рассматривают модельные растворы и дегазированные нефти; однако, как отмечает ряд авторитетных исследователей, напрямую переносить эти данные на пластовые условия некорректно. Не раскрыт вопрос возможности экстрагирования асфальто-смолистых веществ в жидкую углекислотную фазу; между тем, этот важнейший вопрос имеет непосредственное отношение к тому, будет ли легкая углекислотная фаза участвовать в образовании асфальто-смоло-парафиновых отложений. Слабо раскрыт вопрос влияния углекислоты на вязкоупругие структурные сетки пластовых высоковязких нефтей – то есть, собственно, вопрос выпадения асфальто-смоло-парафиновых веществ в нефтяных дисперсных системах. Данная работа посвящена раскрытию этих и других вопросов.

Цель работы

Выявление закономерностей физико-химических процессов взаимодействия пластовой нефти с жидким углекислым газом и описание механизма седиментации асфальто-смоло-парафиновых веществ, инициированного этим взаимодействием при применении методов повышения нефтеотдачи пластов, содержащих высоковязкую нефть.

Основные задачи исследований

1. Обобщить и проанализировать современные представления о фазовом поведении асфальтенов и парафинов пластовых нефтей и физико-химических процессах взаимодействия пластовых нефтей и жидкого углекислого газа при реализации методов повышения нефтеотдачи пласта.

2. Исследовать процесс массообмена в системе «жидкий углекислый газ – пластовая высоковязкая нефть» и свойства образующихся фаз;

3. Исследовать процесс седиментации асфальто-смоло-парафиновых веществ в процессах взаимодействия жидкого углекислого газа и пластовой высоковязкой нефти;

4. Разработать методики проведения гравиметрического и визуального исследования седиментации асфальто-смоло-парафиновых веществ в двухфазных жидкожидкостных системах.

Научная новизна выполненных исследований

1. Получены новые сведения о массообмене между пластовой высоковязкой нефтью и жидкой углекислотой. Доказана возможность экстрагирования асфальто-смолистых веществ жидкой углекислотой. Экспериментально доказана возможность участия углекислотной фазы в выпадении асфальто-смоло-парафиновых веществ.

2. Получены новые сведения об объемном и фазовом поведении системы «пластовая высоковязкая нефть – жидкий углекислый газ» и свойствах фаз в процессах несмешивающегося взаимодействия. Показано, что изменение свойств фаз определятся динамикой экстракции компонентов нефти в жидкую углекислоту и имеет нелинейный характер при различных ее концентрациях.

3. Описан механизм седиментации асфальто-смоло-парафиновых веществ в процессах несмешивающегося взаимодействия пластовой высоковязкой нефти и жидкой углекислоты.

Практическая значимость выполненных исследований

1. Созданы и проанализированы методики проведения исследований и расчета седиментации асфальто-смоло-парафиновых веществ в пластовых высоковязких нефтях.

2. Проведенный комплекс исследований позволил спланировать и реализовать технологию циклической закачки углекислоты в нефтяной пласт высоковязкой нефти. Проведен анализ возможных негативных последствий от реализации указанной технологии, выданы рекомендации по увеличению эффективности добычи нефти после закачки углекислоты.

3. Предложено использование деасфальтизированной нефти как стабилизатора асфальто-смоло-парафиновых веществ в качестве продавочной жидкости углекислотных оторочек для минимизации рисков образования отложений в пласте.

Защищаемые положения

1. Методика проведения исследований и расчета седиментации асфальто-смоло-парафиновых веществ в пластовых нефтях с вязкоупругими структурными сетками.

2. Экспериментально получены зависимости распределения компонентов между фазами, объемного и фазового поведения смесей и свойств фаз в процессе несмешивающегося взаимодействия жидкой углекислоты и пластовой высоковязкой нефти.

3. Установлен факт и механизм экстракции асфальто-смолистых веществ в жидкую углекислоту.

4. Выявлен и изучен механизм седиментации асфальто-смоло-парафиновых веществ нефтяной фазы в процессе несмешивающегося взаимодействия жидкой углекислоты и пластовой высоковязкой нефти.

5. Показано, что при использовании закачки углекислоты в качестве метода увеличения нефтеотдачи в некоторых углеводородных системах происходят процессы, способные приводить к негативным последствиям.

Соответствие тематики диссертации паспорту специальности

Тема и содержание диссертационной работы соответствуют формуле заявленной специальности 25.00.17: Геолого-физические и физико-химические процессы, протекающие в пластовых резервуарах и окружающей геологической среде при извлечении из недр нефти и газа известными и создаваемыми вновь технологиями и техническими средствами для создания научных основ эффективных систем разработки месторождений углеводородов и функционирования подземных хранилищ газа (п. 2).

Апробация результатов исследований

Результаты исследований докладывались на следующих научных конференциях:

- Всероссийская конференция-конкурс студентов выпускного курса 01-03 апреля 2015 г., НМСУ «Горный», г. Санкт-Петербург (диплом I степени);

- 69-я международная научная конференция «Нефть и газ-2015» 14-16 апреля 2015 г., РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, г. Москва (диплом III степени);

- Международный форум-конкурс «Проблемы недропользования» 22-24 апреля 2015 г., НМСУ «Горный», г. Санкт-Петербург (диплом I степени);

- Всероссийский конкурс проектных идей «Постигая Арктику-2015» 15-17 сентября 2015 г., С(А)ФУ им. М.В. Ломоносова, г. Архангельск (II место);

- Международная научно-практическая конференция «Актуальные вопросы исследования нефтегазовых пластовых систем» 12-14 сентября 2016 г., ООО «Газпром ВНИИГАЗ», г. Москва;

- Международная конференция «Фазовые превращения в углеводородных флюидах: теория и эксперимент» 14-16 сентября 2016 г., РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, г. Москва;

- Конкурс работ аспирантов SPE по России и Каспийскому региону (в рамках Российской нефтегазовой технической конференции и выставки SPE 2016), 26 октября 2016, РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, г. Москва (II место);

- XXI Международный научный симпозиум студентов и молодых ученых имени академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» 3-7 апреля 2017 г., Томский Политехнический университет, г. Томск (I место);

- Международная семинар-конференция «Термические методы повышения нефтеотдачи: лабораторные исследования, моделирование и промысловые испытания» ThEOR-2017. 21-23 июня 2017 г., Казанский федеральный университет, г. Казань

- Научно-производственная конференция «Методы интенсификации добычи нефти и увеличения нефтеотдачи пласта. Высокоэффективные технологии проведения ГТМ на нефтяных месторождениях» 09 октября 2017 г., ООО «КОНФЕРЕНЦ-НЕФТЬ», г. Ижевск;

- Научный семинар в Институте проблем нефти и газа РАН, протокол №9-2018 от 25.06.2018.

- II Международная научно-практическая конференция «Актуальные вопросы исследования нефтегазовых пластовых систем» 19–21 сентября 2018 г.., ООО «Газпром ВНИИГАЗ», г. Москва

Публикации

По материалам исследований опубликовано 7 статей в журналах, рекомендуемых ВАК, 1 статья – в журнале, рекомендованном ВАК и входящем в международную базу цитирования Web of Science; 1 статья – в журнале, входящем в международную базу цитирования Scopus.

Структура работы

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, списка используемых сокращений и обозначений и списка литературы. Работа изложена на 138 страницах машинописного текста, включает 11 таблиц и 89 рисунков. Список литературы включает 117 наименований.

Благодарности

Автор сердечно благодарит своего научного руководителя Золотухина Анатолия Борисовича за терпение и неоценимую поддержку, коллективы Инновационно-технологического центра арктических нефтегазовых лабораторных исследований и кафедры бурения скважин, разработки нефтяных и газовых месторождений Высшей школы энергетики, нефти и газа Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова за

всестороннюю помощь и содействие, коллективы АО «РИТЭК» и ООО «ВолгоградНИПИморнефть» за консультации и предоставленные материалы, а также всех тех, кто тем или иным образом содействовали появлению данной работы.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Применение углекислого газа в увеличении нефтеотдачи пластов

Современное состояние нефтедобывающей отрасли Российской Федерации характеризуется ухудшением балансовых запасов за счет истощения ранее введенных в разработку месторождений и роста доли трудноизвлекаемых запасов, в том числе, запасов высоковязких нефтей. Повышение коэффициента извлечения нефти в подобных условиях требует поиска новых технологий и серьезного научного сопровождения.

Закачка в пласт углекислого газа является одним из перспективных методов увеличения нефтеотдачи пластов. Так, к примеру, компания Shell поставила решение проблем, связанных с углекислотными МУН, в приоритетные направления корпоративных НИОКР[1]. Такое внимание со стороны компаний и общества обусловлено тем, что, помимо высокой технологической и экономической эффективности, реализация углекислотных МУН способно решить проблему утилизации техногенного углекислого газа.

Первый пилотный проект по закачке углекислоты был реализован на месторождении Ritchie в США в 1964 г. Первый крупный и поныне действующий проект несмешивающегося углекислотного заводнения был реализован в 1972 г. на месторождении Sacros, США. На 2010 г. по данным Крянева Д.Ю. [12] в США реализовано 114 крупных углекислотных проектов, что делает этот метод одним из основных направлений повышения нефтеотдачи пластов на территории США. Также крупные проекты реализованы в Канаде, Венгрии, Турции и многих других странах.

В Советском Союзе лабораторные исследования смесимости углекислого газа и нефти начались с конца 1950-х годов. В 1967 г. закачка углекислого газа в виде карбонизированной воды была реализована на Александровской площади Туймазинского месторождения. Всего в СССР технология закачки углекислого газа была реализована на 8 участках: Туймазинском, Радаевском, Козловском, Сергеевском, Ольховском, Ново-Запруденском Якушкинском и Елабужском месторождениях. Объем вовлечённых в разработку геологических запасов был оценен в 61 млн. т, что составило 8% от общей добычи нефти за счет реализации МУН [12]. К сожалению, политико-экономические преобразования в конце 80-х – начале 90-х годов заставили свернуть многие перспективные проекты.

Согласно оценке ЮНИДО от 2011 г., потенциал углекислотных МУН на территории бывшего Советского Союза составляет порядка 78 млрд. баррелей нефти; прогнозируемое

[1] URL: https://www.shell.com.ru/content/dam/shell-new/local/country/rus/downloads/pdf/innovation/mun-broshure.pdf

увеличение КИН крупных месторождений Российской Федерации составляет 20-21% [63]. На данный момент в силу объективных причин, а именно, отсутствия крупных легкодоступных источников углекислоты, в России не ведется крупномасштабных проектов по закачке углекислого газа в пласт, однако интерес со стороны нефтегазодобывающих компаний к данным методам остается высоким. Без сомнения, дальнейшее ухудшение балансовых запасов нефти и общий промышленный подъем производства в России приведет к тому, что, рано или поздно, углекислотные МУН будут широко реализованы и на отечественных месторождениях. С учетом современных реалий, это означает, что научно-технологическому комплексу России предстоит самостоятельно решить те проблемы, которые встают в связи с этой технологией МУН.

Проблемы эти велики и ярко обозначены уже в советской библиографии. Так, отмечались сложности с устойчивостью материалов уплотнений к высокой диффузионной способности углекислого газа; коррозией оборудования; необходимостью модернизации систем промысловой сепарации при внедрении газовых МУН; проблемы с трубопроводной транспортировкой углекислого газа. Нерешенными осталась вопросы регенерации и утилизации углекислоты, производства контрольно-измерительной аппаратуры, запорной арматуры, насосных агрегатов для работы в среде жидкого углекислого газа и многие другие проблемы [34]. В полной мере это характеризует письмо Министра нефтяной промышленности СССР Н.А. Мальцева в Совет Министров СССР от 15 февраля 1983 г. [39], который резюмировал следующее: «Предусмотренные постановлением ЦК КПСС и Совета Министров СССР методы повышения нефтеотдачи, за исключением одного – с применением углекислоты, испытаны в промысловых условиях».

Из письма можно увидеть, как огрехи в планировании привели к этим и другим результатам. Письмо примечательно тем, что оно, по сути, является ценным уроком, примером того, к чему приводят решения, не подкрепленные тщательным планированием и научным сопровождением.

Отдельной крупной проблемой, сопровождающей газовые и, в частности, углекислотные МУН, является риск образования органических отложений при контактировании газа закачки и пластовой нефти. Сведения об эксплуатационных проблемах поступают, в том числе, с месторождений, в которых выпадения асфальтенов до реализации закачки углекислоты не наблюдалось, к примеру, месторождения Little Greek (Миссисипи, США), Greeley и Venture Avenu (Калифорния, США) [79, 83], Maljamar и East Vacuum Grayburg San Anders Unit (Нью-Мексико, США) [49]. Из личного общения с участником проекта закачки углекислоты на Радаевском месторождении автор выяснил, что на этом месторождении также были выявлены проблемы с отложением асфальтенов в призабойной зоне нагнетательных скважин.

Данная работа призвана раскрыть некоторые вопросы, связанные с выпадением АСПВ в процессах однократного смешения пластовой высоковязкой нефти и жидкого углекислого газа. В работе существующие воззрения на проблему изложены с позиций отечественной школы нефтяных дисперсных систем (НДС) и современных представлений о фазовом поведении асфальтенов и парафинов как компонентов пластовых флюидов.

1.2 Понятия Сложных Структурных Единиц (ССЕ) и Сложных Систем (СС)

Основоположником отечественной школы исследований НДС является профессор З.И. Сюняев. В своих трудах он разработал теорию, согласно которой нефтяные флюиды в определенных условиях могут рассматриваться как дисперсные системы. Для обозначения структурных элементов дисперсных систем был введен термин «сложные структурные единицы» (ССЕ). Подход З.И. Сюняева, его соавторов и последователей является по-настоящему фундаментальным; разработанные им теории дисперсности углеводородных флюидов и регулируемых фазовых переходов широко используются на практике и имеют большой потенциал для улучшения показателей всех технологических процессов, связанных с добычей, транспортировкой, переработкой и потреблением углеводородных флюидов.

ССЕ являются элементами, образованными в результате фазовых переходов и внутренне структурированными согласно силам ММВ слагающих их компонентов. В их составе выделяют упорядоченное ядро и менее упорядоченную сольватную оболочку ядра. В табл. 1 представлены данные о составе ССЕ согласно З.И. Сюняеву [27] и Р.З. Сафиевой [25].

Таблица 1 – Состав ССЕ

Состав ССЕ	
ядра	сольватная оболочка
Карбены, карбоиды	Полициклические арены, циклоалканы
Асфальтены, полициклические арены	Моно-, би- полициклические арены, смолы, алканоциклоалканы
Высокомолекулярные парафины	АСВ
Пузырек газовой фазы	Высококипящие компоненты [27], высокомолекулярные компоненты [25]

Г.Ф. Угнер в фундаментальной работе [30] проиллюстрировал механизм образования ССЕ и сформулировал условия их образования в молекулярном растворе (рис. 1).

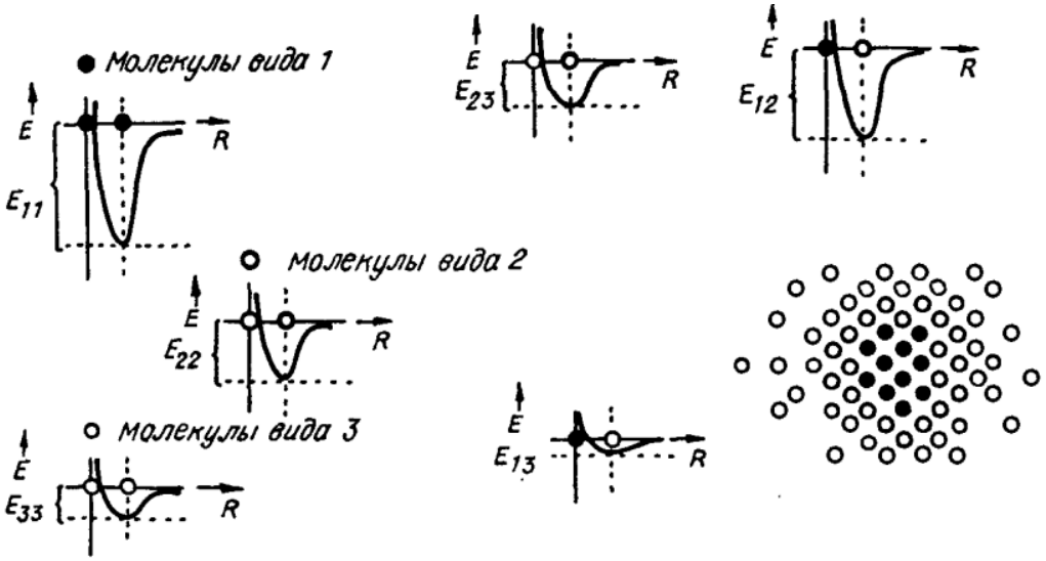


Рисунок 1 – Механизм образования ССЕ

Если в растворе присутствуют молекулы трех видов, при этом энергия взаимодействия молекул видов 1, 2 и 3:

$$E_{11} > E_{12} > E_{22} > E_{23} > E_{33} > E_{13} \quad (1.1)$$

то, в зависимости от кинетической энергии молекул раствора $E_к$ может произойти образование ССЕ по трем механизмам:

1) При $E_к \approx E_{13}$, ядро ССЕ образуется из молекул видов 1, 2 и 3, сольватная оболочка – из молекул 2 и 3, молекулы вида 3 образуют дисперсионную среду;

2) При $E_к \approx E_{12}$, ядро ССЕ образуется из молекул видов 1 и 2, сольватная оболочка – из молекул вида 2, молекулы вида 2 и 3 образуют дисперсионную среду;

3) При $E_к \approx E_{11}$, молекулы вида 3 самоассоциируются, молекулы вида 2 и 3 образуют дисперсионную среду.

Как и отдельные молекулы растворы, надмолекулярные образования могут взаимодействовать. Ф.Г. Угнер выделял три возможных видов взаимодействия ССЕ:

1) Укрупнение ССЕ: происходит при таких размерах ССЕ, при которых их ядра могут сблизиться настолько, что центры ядер будут находиться на расстоянии потенциальной ямы ММВ их молекул. В этом случае происходит слияние и образование более крупной ССЕ, которая по-прежнему будет оставаться самостоятельной единицей системы;

2) Несоприкосновение ССЕ: происходит при более крупных размерах ССЕ и при достаточно высоких температурах, при которых уровень кинетической энергии молекул выше взаимодействия внешних молекул сольванных оболочек ССЕ;

3) Образование Сложной Структуры (СС): происходит при крупных размерах ССЕ и температурах настолько низких, чтобы уровень кинетической энергии молекул позволил

сливаться внешним молекулам сольватных оболочек ССЕ; образуется ССЕ с несколькими ядрами.

СС в НДС носит название «вязко-упругая структурная сетка», что обусловлено влиянием СС на реологические свойства НДС и на проявление ими аномальных свойств неньютоновских жидкостей. Важность данных процессов особо остро проявляется в технологических процессах, связанных с добычей и транспортировкой нефтей с высоким содержанием асфальтенов и смол [5]. Именно такая нефть является объектом данного исследования. Поскольку ССЕ, как элементы вязко-упругой структурной сетки, являются фазовыми частицами, необходимо рассмотреть существующие воззрения на фазовые переходы их компонентов, механизмы взаимодействия углекислого газа и пластовой нефти, а также их влияние на фазовое поведение АСПВ и определить те моменты, которые на данный момент исследованы не полностью.

1.3 Фазовые переходы асфальто-смоло-парафиновых веществ (АСПВ)

1.3.1 Асфальтены и смолы

1.3.1.1 Современные представления о природе асфальтенов и смол

Асфальтены и смолы являются наиболее сложными и наименее изученными компонентами НДС. Интерес к их изучению непрерывно растет в последние 50-60 лет; при этом наибольший прогресс достигнут за последние 10-15 лет [3].

В лабораторной и промысловой практике асфальтены и смолы определяются по принципу растворимости. Асфальтены определяются как вещества, нерастворимые в н-алканах и растворимые в легких ароматических углеводородах (бензоле); смолы же являются веществами, растворимыми в обоих типах реагентов. Определение по принципу растворимости говорит о сложности классов компонентов и вносит неоднозначность в количественное определение их содержания и трактовку самих терминов. Как иронично отметил K. Gottlib, асфальтены имеют столько же определений, сколько известно методов их выделения [3]. Действительно, в зависимости от того, какой реагент выбран для выделения асфальтенов из нефти, выделяются разные фракции асфальтенов с разными физико-химическими свойствами. Пример зависимости количества выделеных процессов от природы осадителя для битумов Athabaska приведен на рис. 2 [88].

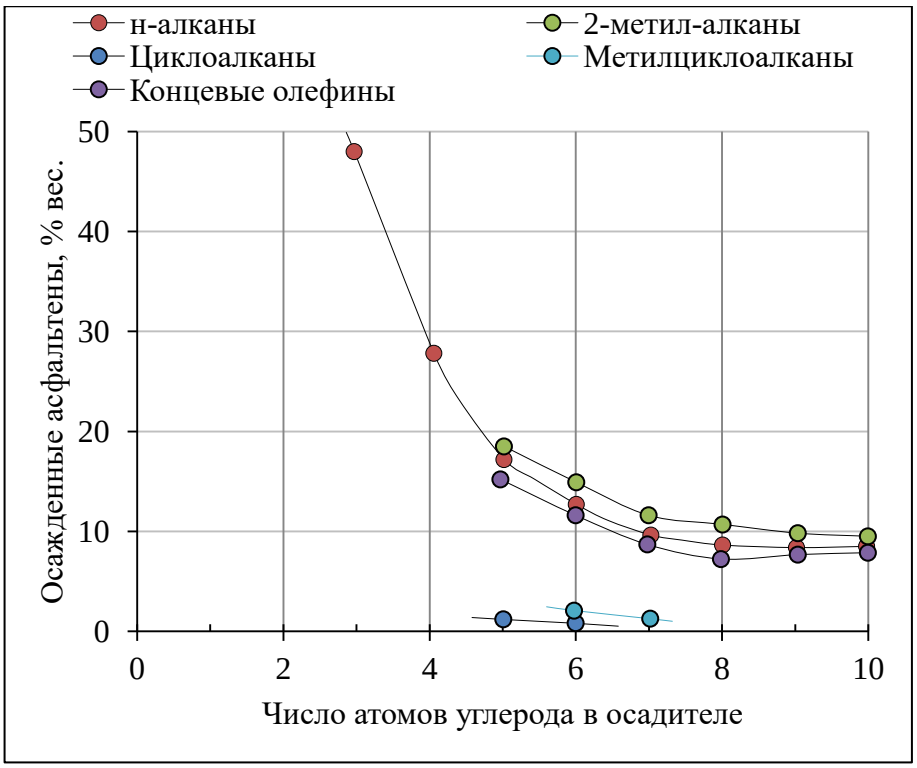


Рисунок 2 – Зависимость количества осажденных асфальтенов от природы осадителя

С химической точки зрения, асфальтены и смолы являются гетероатомными полиароматическими соединениями, состоящими из углерода – 78-88%; водорода – 8-10%; кислорода, азота, серы и металлов (V, Ni, Fe, Ca, Mg, Cu, Ti, Mo, Co, Cr и др.) – 4-14%. Экспериментальное определение параметров асфальтенов и смол крайне затруднено в связи со сложностью их строения, склонностью к агрегированию и крайней чувствительностью к составу исходной нефти. Так, к примеру, экспериментально замеренные молекулярные массы АСВ составляют от 300 до 5000 и выше [26], при средней «согласованной» (полученной перекрестным исследованием наиболее современными методами) молекулярной массе от 750 до 1000 г/моль (согласно обзору K. Akbarzadeh [44])[2].

Кроме определения по принципу растворимости, между асфальтенами и смолами практически невозможно провести четкую границу. Известно, что в генетическом ряду «углеводороды – смолы – асфальтены» наблюдается тенденция увеличения отношения H/C (7-9 для смол, 9-11 для асфальтенов), ароматичности строения, плотности и молекулярной массы [8, 23]. Выделенные смолы представляют из себя высоковязкую или твердую аморфную массу бурого или черного цвета; асфальтены – твердые хрупкие блестящие вещества от черно-бурого до черного цвета.

[2] Прекрасной иллюстрацией к проблеме исследования свойств асфальтенов является проект «ASPHALTENE 2017». Группа M. Y. Combariza из Промышленного университета Сантандера (Колумбия) подготовила образцы асфальтенов, которые бесплатно передавались исследовательским коллективам. Цель проекта – получить характеристику одного и того же образца асфальтенов разными методами для сопоставления результатов исследований.

Исследованием структуры молекул асфальтенов занималось множество исследователей. Замечательный обзор современного состояния науки об асфальтенах сделала Ю.М. Ганеева и соавторы в работе [3]. На данный момент иследователями выделяют два основных типа молекул асфальтенов: молекулы типа «остров» (характеризующиеся наличием четкого поликонденсированного ядра с некоторым количеством боковых насыщенных колец и короткими боковыми заместителями, рис. 3, центральная и правая молекула) и молекулы типа «архипелаг» (состоят из небольших ароматических кластеров, соединенным между собой мостиками с некоторым количеством периферийных заместителей, рис. 3, крайняя левая молекула). Некоторые типы молекул асфальтенов представлены на рис. 3. Синим цветом обозначены ароматические структуры, большая часть из которых конденсирована; некоторые имеют в своем составе гетероатом (например, серы на крайнем левом типе). Белые кольца - периферийные алкановые кольца. Цепочки, исходящие из ядра молекулы – периферийные алкиловые заместители.

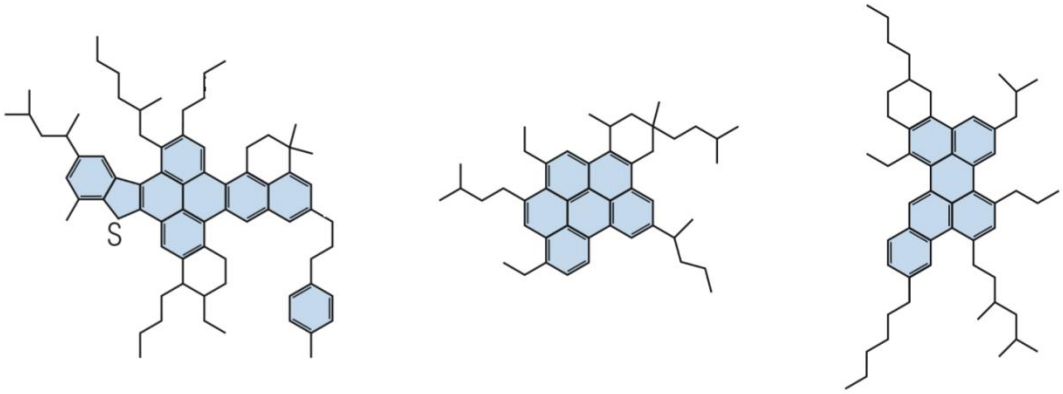


Рисунок 3 – Молекулы асфальтенов

На данный момент наиболее проработанной моделью иерархической организации асфальтенов на молекулярном и надмолекулярном (ССЕ) уровне является модель Yen-Mullins [93]. Принципиальная схема модели и вытекающее из нее агрегационное поведение асфальтенов в различных типах растворителей (сырая нефть и ароматическое соединение – толуол) представлены на рис. 4 и 5 [44, 93].

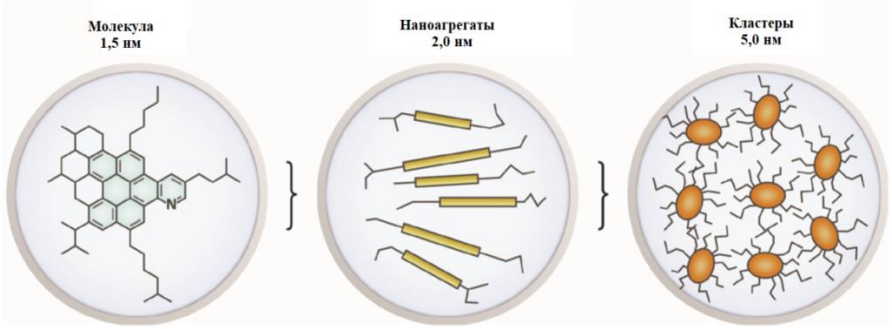


Рисунок 4 – Модель Yen-Mullins

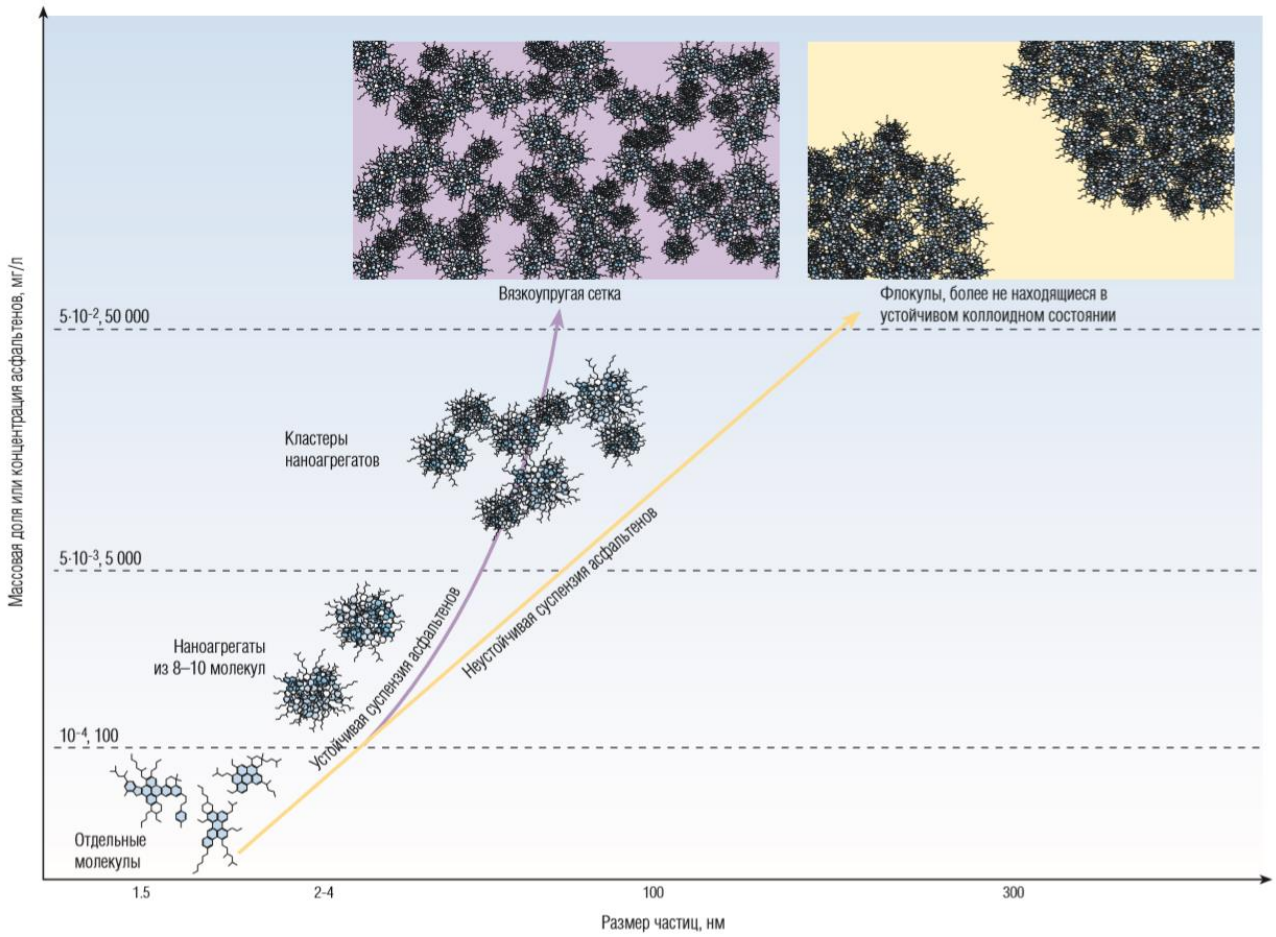


Рисунок 5 – Агрегационное поведение асфальтенов в разных типах растворителей

Согласно модели Yen-Mullins, при концентрации ниже 100 мг/л (в легких нефтях и некоторых газоконденсатах), асфальтены существуют в виде отдельных молекул размером до 1,5 нм. Поликонденсированное ароматическое ядро в силу своей поляризуемости преобладает в межмолекулярном притяжении; в свою очередь, периферийные алкиловые заместители препятствуют сближению и создают основные силы отталкивания между молекулами асфальтенов. При увеличении концентрации асфальтеновых молекул в растворе до 100 мг/л, происходит взаимодействие ароматических ядер и агрегация в околосферические наноагрегаты (ССЕ) размером порядка 2 нм, состоящие из уложенных стопкой 2-6 [94] (8-10 [44]) молекул асфальтенов. Столь низкое агрегационное число молекул асфальтенов объясняется тем, что при их объединении в наноагрегаты происходит усиление сил отталкивания между алкиловыми заместителями. Для преодоления этих сил отталкивания требуется дальнейшее повышение концентрации асфальтенов. При концентрации порядка 5000 мг/л происходит организация наноагрегатов в кластеры размером порядка 5,0 нм. Образование кластеров происходит за счет сил слабого притяжения поляризованных алкиловых цепей наноагрегатов.

В зависимости от типа растворителя, дальнейшее повышение концентрации асфальтенов до 10000 мг/л приводит к разным явлениям: образованию вязкоупругой структурной сетки в сырой нефти или флоккуляции и образованию асфальтенового осадка в толуоле.

1.3.1.2 Фазовое поведение асфальтенов как компонентов пластовых нефтей

Бурное развитие представлений о фазовом поведении асфальтенов как компонентов пластовых флюидов началось с конца 1980-х годов и тесно связано с интенсивным развитием методов лабораторных исследований, отборов проб и численного моделирования. К сожалению, этот скачок совпал с известными политико-экономическими преобразованиями, затормозившими научно-технический прогресс в нашей стране. В связи с этим, основной вклад в описание фазового поведения асфальтенов внесли зарубежные ученые.

На данный момент основные существующие подходы к моделированию фазовых переходов асфальтенов в пластовых флюидах можно разделить на две категории: лиофобные и лиофильные [86]. Согласно первым, асфальтены нерастворимы в нефти и могут находиться в стабильном коллоидном состоянии благодаря бронирующим оболочкам смол; этот подход представлен термодинамической коллоидной, термодинамической мицеллярной моделями и моделью Mac-Millan Mayer SAFT. Согласно вторым, асфальтены растворимы в нефти, выпадение происходит за счет снижения ее растворяюшей способности, которая складывается из растворяющих способностей фракций нефти, возрастающих с увеличением их (фракций) молекулярной массы и ароматичности; подход представлен моделями молекулярной растворимости, кубическими уравнениями состояния, моделью PC-SAFT и моделью CPA.

Необходимо отметить, что такая классификация, предложенная S. Correra в работе [53], вносит некоторую путаницу с классификацией НДС по П.А. Рединбергу [25]. По всей видимости, это связанно с тем, что термины «лиофильность» и «лиофобность» могут быть отнесены как к коллоидным растворам, так и к отдельным молекулам [11].

Важной особенностью является то, что модели одного подхода могут по-разному описывать фазовое состояние (жидкое или твердое[3]) выпавших асфальтенов и их обратную растворимость. В связи с этим, для анализа моделей важно понимать, на каких методах исследования они базируются.

Существуют два основных подхода к исследованию фазовых переходов асфальтенов. Автор предлагает разделить их на два направления: «исследования осаждения» и «исследования выпадения»[4].

[3] В данной работе асфальтены условно описываются как твердая фаза.

[4] В английском языке термины «осаждение» и «выпадение» описываются термином «precipitation». По мнению автора, термин «осаждение» указывает на искусственность процесса (добавление некоего дестабилизатора), в то время, как «выпадение» указывает на естественную природу процесса.

Исследования осаждения асфальтенов проводятся на глубинных и дегазированных пробах нефтей и заключаются в фиксировании момента дестабилизации асфальтенов при добавлении легких алкановых растворителей (пентан, гептан и др.). Исторически этот подход был первым методом исследований фазовых переходов асфальтенов и создал базу для понимания этих процессов. Однако при осаждении асфальтенов легкими компонентами получаются настолько чистые асфальтены, что их межмолекулярное взаимодействие приводит к их сильной агрегации. В этом причина некоторых широко распространённых заблуждений относительно невозможности обратной растворимости асфальтенов, и их молекулярной массы [100].

Исследования выпадения асфальтенов проводятся на представительных глубинных пробах пластового флюида и заключаются в фиксировании момента фазового перехода асфальтенов при изменении термобарических условий. Данные исследования начались лишь после того, как стал возможным массовый выпуск соответствующего лабораторного оборудования и технологий отбора проб. Отчасти именно необходимость таких исследований привело к прорыву в области однофазного отбора глубинных проб [48, 74]. Представители этого подхода доказали возможность обратного фазового перехода асфальтенов в пластовых флюидах [46, 66, 72, 73].

Исследователи отмечают принципиальную разницу между исследованиями выпадения и осаждения асфальтенов; так, об этом упоминает K.S. Pederson в работе [100]; T. Ahmed в работе [43] пишет: «Важно отметить, что асфальтены, выпадающие при снижении давления в пластовой системе отличатся от асфальтенов, осаждаемых дестабилизацией раствора»[5]. J.M. Shaw и X. Zou пишут в работе [91]: «Однако, растет понимание того, что асфальтены углеводородных флюидов сосуществуют в различных формах, поэтому невозможно экстраполировать текущие структурные результаты, полученные в условиях окружающей среды, на соответствующие пластовые условия или условия переработки с какой-либо степенью определенности»[6].

Обобщённый список численных моделей фазовых переходов асфальтенов с краткой их характеристикой представлен в табл. 2.

[5] «It is important to note that the asphaltenes precipitated by pressure drop in a reservoir production system are different from the asphaltenes deposited by destabilizing the solution»

[6] «However, there is a growing recognition that asphaltenes coexist in a variety of forms in hydrocarbon mixtures, so one cannot extrapolate current structural results, obtained under ambient conditions, to relevant reservoir or refining conditions with any degree of certainty»

Таблица 2 – Обобщенный список численных моделей фазовых переходов асфальтенов

Категория	Модель	Метод исследования*	Использование	Базовые работы и развитие модели	Примечание
Лиофобные	Термодинамическая коллоидная модель	Осаждение	Использовалась для прогнозирования осаждения асфальтенов. Не нашла широкого применения на практике, однако цитируется во многих трудах по причине своей наглядности и доступности.	[84] K.J. Leontaritis и др. 1987 г.	Агрегатное состояние асфальтеновой фазы – твердое. Процесс обратного растворения невозможен.
	Термодинамическая мицелярная модель	Осаждение	Использовалась для прогнозирования осаждения асфальтенов. Не нашла широкого применения на практике.	[113] А.И. Викторов и др. 1998 г. [99] H. Pan и др. 1998 г. [59] M. A. Fahim и др. 2001 г.	Агрегатное состояние асфальтеновой фазы – твердое. Возможен процесс обратного растворения.
	Модель МакМиллан-Майера статистической ассоциативной теории жидкости (McMillan-Mayer SAFT)	Осаждение, выпадение	Изначально использовалась для прогнозирования осаждения асфальтенов. В дальнейшем была доработана для расчетов выпадения. Не нашла широкого применения на практике.	[115] J. Wu и др., 1998 г. [40] E. Buenrostro-Gonzalez и др., 2004 г.	Агрегатное состояние асфальтеновой фазы – жидкое. Процесс обратного растворения невозможен.
Лиофильные	Модель молекулярной растворимости	Осаждение	Использовалась для прогнозирования осаждения асфальтенов. Не нашла широкого применения на практике.	[67] A. Hirschberg и др., 1984 г. [50] N.E. Burke и др., 1990 г. [76] S. Kawanaka и др., 1991 г. [87] K.D. Mannistu, 1997 г. [81] K. Kraiwattanawong, 2007 г.	Агрегатное состояние асфальтеновой фазы – твердое. Процесс обратного растворения невозможен.
	Модель кубических уравнений состояния	Осаждение	Не нашла широкого применения по причине того, что кубические уравнения состояния не способны моделировать полярные соединения.	[111] V. Szewczyk и др., 1999 г. [77] B.F. Kohse и др., 2000 г. [103] O. Sabbagh и др., 2006 г.	Агрегатное состояние асфальтеновой фазы – твердое. Вопрос возможности обратного растворения не рассматривался.

Продолжение табл. 2.

Кате-гория	Модель	Метод исследования*	Использование	Базовые работы и развитие модели	Примечание
Лиофильные	Модель возмущенных цепей статистической ассоциативной теории жидкости (PC SAFT)	Осаждение, выпадение	Нашла широкое применение на практике. Одно из уравнений модуля «Flow Assurance» ПО PVTsim.	[64] D. Gonzales и др., 2005 г. [100, 101] K.S. Pederson, 2003, 2015 г.	Агрегатное состояние асфальтеновой фазы – жидкое. Возможен процесс обратного растворения.
	Кубическо-ассоциативная модель (cubic plus association - CPA)	Осаждение, выпадение	Нашла широкое применение на практике. Одно из уравнений модуля «Flow Assurance» ПО PVTsim.	[56] B. Edmonds, 1999 г. [58] M.A. Fahim, 2005 г. [86] Z. Li и др., 2010 г.	Агрегатное состояние асфальтеновой фазы – жидкое. Возможен процесс обратного растворения.
* - на базе которого разрабатывалась и тестировалась модель					

Вопрос истинности и соотношения лиофильных и лиофобных моделей является открытым до сих пор. Интересным фактом является то, что некоторые исследователи, к примеру, A. Firoozabadi, являются авторами как тех, так и других моделей [86, 99, 115]. В обобщающем труде O.C. Mullins «Asphaltenes, heavy oils and petroleomics» глава 12 посвящена описанию лиофильной модели PC SAFT, а в главе 23 выпадение асфальтенов представляется с точки зрения лиофобной термодинамической коллоидной модели [91]. В последних трудах по исследованиям пластовых нефтей авторы также придерживаются разных позиций: к примеру, K.S Pederson [100] сторонник лиофильных моделей, T. Ahmed [43] – лиофобных. В работе [80] G.M. Kontogeorgis указывает, что все существующие модели имеют серьезные ограничения и трудности применения. Это и многое другое, безусловно, говорит о противоборстве подходов и напряженном труде исследователей, что дает надежды на скорое установление истины.

В независимости от принимаемой модели, исследователи связывают фазовые переходы асфальтенов в пластовых нефтях либо с неравномерной скоростью расширения легких и тяжелых фракций [81, 91, 94, 112], либо со снижением плотности флюида при снижении давления [53, 86] (что не противоречит друг другу, поскольку это единый процесс для углеводородных смесей). Компоненты с низким молекулярным весом (легкие алкановые фракции, неуглеводородные газы) при снижении давления начинают занимать гораздо больший парциальный объем в сравнении с тяжелыми фракциями. Данный процесс на примере смеси C_1-C_{12} проиллюстрирован в работе [92] при помощи расчетов с использованием кубического уравнения состояния Peng-Robinson (рис. 6).

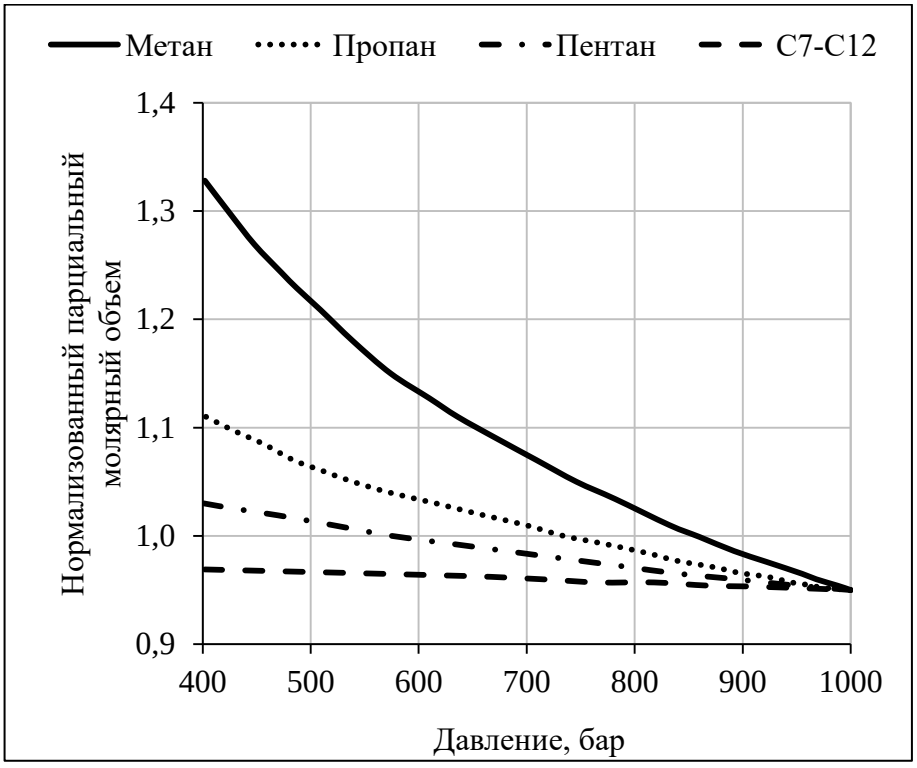


Рисунок 6 –Объемное поведение компонентов смеси углеводородов

При давлении, называемом верхним давлением насыщения нефти асфальтеном[7] (англ. UOP – upper asphaltenes onset pressure), происходит нарушение объемного равновесия фракций и выпадение асфальтеновых ССЕ вследствие растворения бронирующих оболочек смол в расширяющихся алканах (в случае лиофобных моделей), либо вследствие падения растворяющей способности флюида (в случае лиофильных моделей).

При снижении давления ниже давления насыщения нефти газом, объемная доля легких компонентов уменьшается вследствие разгазирования флюида и при давлении, называемом нижним давлением насыщения нефти асфальтеном (англ. LOP – lower asphaltenes onset pressure), происходит обратный фазовый переход асфальтенов в растворенное состояние. С точки зрения лиофобных моделей этот процесс объясняется падением растворяющей способности флюида по отношению к смолам, адсорбцией нерастворенных смол на поверхность асфальтенов и их постепенной пептизацией. С точки зрения лиофильных моделей, обратный переход асфальтенов объясняется ростом растворяющей способности флюида по отношению к асфальтенам вследствие увеличения концентрации тяжелых фракций нефти

Таким образом, в отношении асфальтеновых компонентов, фазовая огибающая «давление-температура» пластового флюида представляет собой область, ограниченную кривыми зависимости верхнего и нижнего давления насыщения нефти асфальтеном от температуры [100, 108, 112]. Пример фазовой огибающей асфальтенов приведен на рис. 7 (маркерами обозначены экспериментально определенные точки; плавными линиями обозначены расчетные данные, выполненные с помощью кубико-ассоциативной модели) [86].

[7] Многими авторами предпочитается термин «точка онсет» [3]. По мнению автора, данный термин в буквальном фонетическом переводе на русский язык выглядит не благозвучно. Поэтому, по аналогии с устоявшимися терминами «температура насыщения нефти парафином» и «давление насыщения нефти газом», автор предпочитает термин «давление насыщения нефти асфальтеном», при этом понимая, что с физико-химической точки зрения он не совсем обоснован.

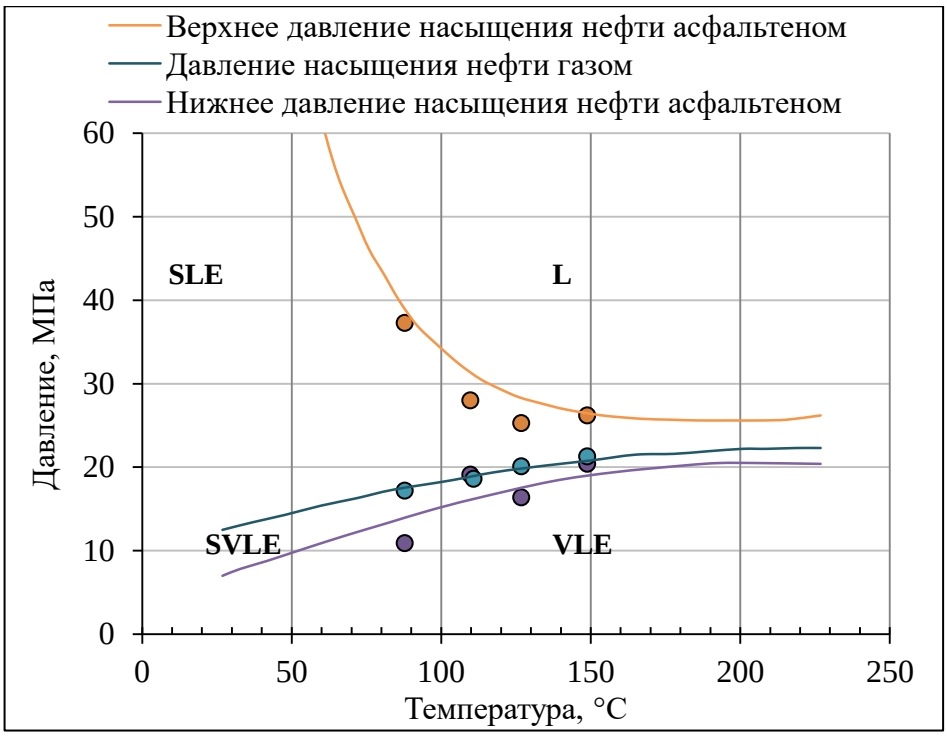


Рисунок 7 – Пример фазовой огибающей асфальтенов пластовых нефтей

Описанная выше концепция, а именно, выпадение асфальтенов в пластовых условиях вследствие расширения легких компонентов, хорошо объясняет тот факт, что выпадение асфальтенов в пластовых условиях часто происходит в легких нефтях и гораздо реже в тяжелых нефтях. T. Ahmed [43] приводит следующий классический пример: нефть венесуэльского месторождения Boscan, содержащая 17% асфальтенов, является стабильной по отношению к асфальтенам, в то время, как добыча нефти алжирского месторождения Hassi-Messaond, содержащей 0,062% асфальтенов, сопровождается значительным проблемами, связанными с их выпадением. В работе [44] приводятся сведения об эксплуатационных проблемах при добыче нефти месторождения Marrat (0,2% асфальтенов).

Однако ряд нефтей показывает поведение, не входящие в рамки описанного выше механизма. Традиционно, фазовая огибающая асфальтенов строится по результатам исследований пластовой нефти в режиме изотермического снижения давления при ступенчатом понижении температуры. Однако, A. Hammami в работе [91] приводит результаты исследования нефти с содержанием асфальтенов и смол 6,1 и 10,9% вес. соответственно, которая исследовалась в режиме изобарического снижения температуры; поскольку при снижении давления до давления насыщения нефти газом на высоких температурах флюид оставался гомогенным. A. Hammami вводит термин температура насыщения нефти асфальтном (англ. AOT – asphaltenes onset temperature).

Автором был исследован образец пластовой нефти с содержанием асфальтенов 6,830, содержанием смол 28,43% вес. и газосодержанием 3,12 $м^3/м^3$, показывающей аномальное

поведение [17]: в области, выше давления насыщения нефти газом, кривая насыщения нефти асфальтеном становится практически вертикальной. Нижнее давление насыщения нефти асфальтеном не наступает, разгазирование пластового флюида приводит лишь к снижению температуры насыщения нефти асфальтеном. Похожие результаты приводит А.Ф. Кемалов и соавторы в работе [10], в которой фазовые переходы дегазированной нефти и строение ССЕ исследовалось методами ЯМР-релаксометрии и реологическими методами.

Необходимо отметить ограниченность информации по фазовому поведению пластовых нефтей с высоким содержанием асфальтенов и смол «in situ»; в подавляющем большинстве случаев исследователи рассматривают модельные растворы, дегазированные нефти и процессы осаждения асфальтенов в них, что связанно с объективными причинами: большой стоимостью и, в некоторых случаях, отсутствием оборудования для специфичных исследований в области высоких давлений-температур, недоступностью образцов пластовой нефти и сложностью подобных исследований. В основном эти данные представлены в разрозненном и трудно систематизируемом виде. В связи с этим J.M. Shou и X. Jou [91] делают точное замечание, что модели фазовых переходов асфальтенов остаются коррелятивными по своему смыслу. Это в полной мере подтверждается их многообразием.

1.3.2 Парафины

1.3.2.1 Общие сведения о парафинах

В химической номенклатуре термин «парафины» является устаревшим тривиальным названием алканов [13]. Применительно к нефтяной промышленности, под термином «парафины» понимаются различные группы химических компонентов. Так, в работе [71] дается общее определение парафинов, как групп н-алканов с углеродным числом свыше 20. Более расширенное определение приводит Маркин А.Н.: парафины – твердые при нормальной температуре углеводороды, содержащиеся в нефти в растворенном или, в зависимости от температуры, кристаллическом состоянии, и представляющие собой смесь предельных углеводородов (алканов) C_{16}–C_{70}, состоящих из нормальных алканов C_{16}–C_{40}, изопарафиновых углеводородов и нафтеновых углеводородов C_{30}–C_{70} [20].

Молекулы н-алканов в растворах могут существовать как в прямолинейном, так и в скрученном виде [2, 29]. С увеличением длины цепочки у молекулы возрастает склонность к образованию сложных трехмерных поворотных изомеров вследствие большой амплитуды колебаний звеньев цепи и высокой энергии столкновения с окружающими молекулами. С понижением температуры, энергия теплового движения уменьшается, и молекулы начинают «распрямляться», так как линейное строение соответствует минимуму их потенциальной энергии. При этом меняется структура раствора, увеличивается упорядоченность расположения

молекул относительно друг друга, молекулы стремятся расположиться таким образом, что бы пустоты между ними занимали наименьший объем. Это достигается за счет того, что выступы одной молекулы стремятся занять объем впадин других, обеспечивая за счет этого касание и Ван-Дер-Вальсовое взаимодействие молекул во многих местах.

Данная картина адекватно описывает кристаллизацию н-алканов лишь с небольшими молекулярными цепочками; длинные молекулы, а также молекулы более сложного строения (изоалканы, нафтены и др.) имеют меньшую подвижность, поэтому при их кристаллизации полностью параллельного расположения добиться невозможно. Кристаллизация таких молекул сопровождается образованием большого количества аморфных зон [29].

Чем длиннее молекула, тем выше температура ее плавления в связи с большими затратами энергии на тепловое движение молекулы. Температура плавления чистых н-алканов в зависимости от количества атомов углерода в их цепи представлен на рис. 8.

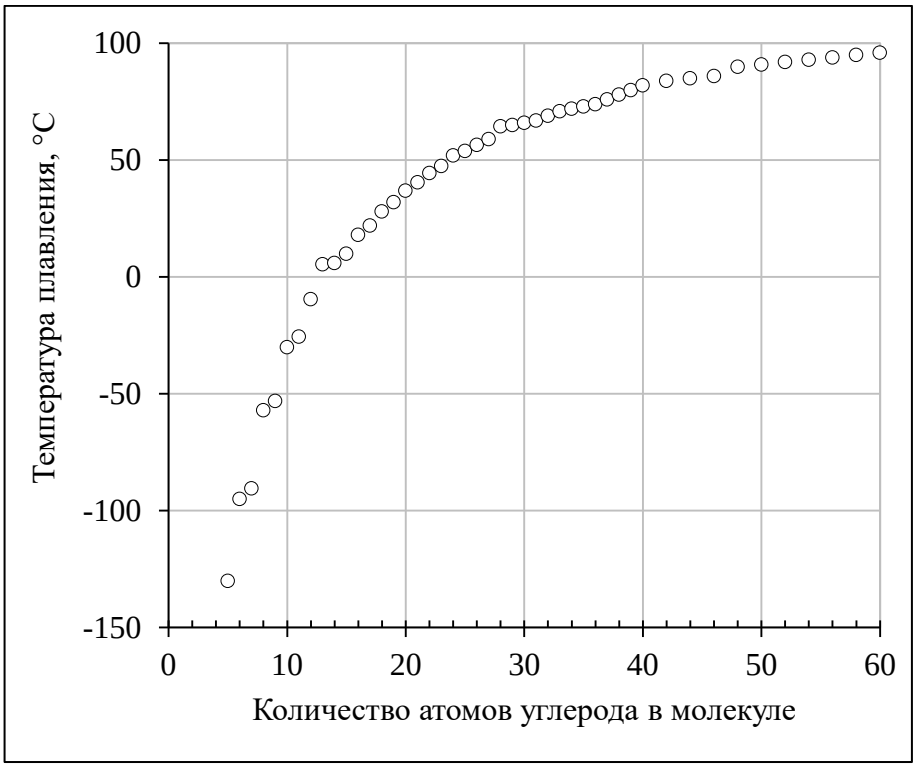


Рисунок 8 - Температура плавления чистых н-алканов

1.3.2.2 Фазовая диаграмма парафиновых компонентов пластовых нефтей

При кристаллизации парафинов в углеводородных смесях, молекулы раствора удерживают молекулы парафинов в рассеянном и изолированном друг от друга состоянии, что определяется как растворяющая способность флюида. При снижении температуры, растворяющая способность флюида падает и при температуре, называемой температурой насыщения нефти парафином (ТННП), начинается последовательная кристаллизация наиболее

тяжелых фракций парафинов. Протекание данного процесса в модельной нефти хорошо проиллюстрировано в работе [98] (рис. 9).

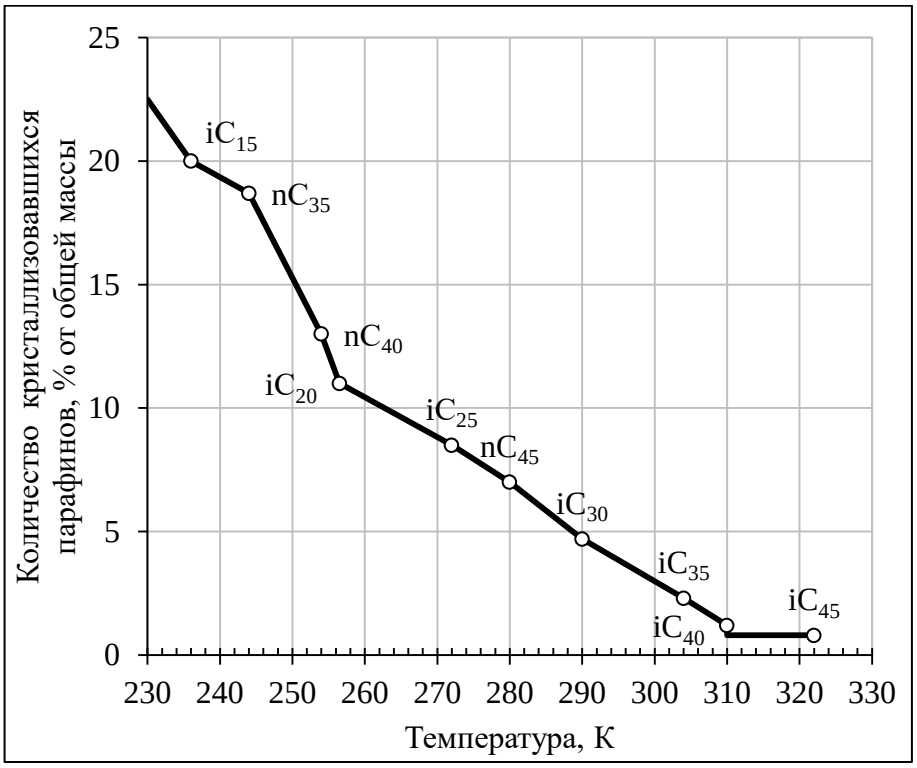


Рисунок 9 – Динамика кристаллизации парафинов в модельной нефти
n – нормальные алканы; i – изоалканы

Чем выше объемное содержание легких компонентов с низкой температурой плавления, тем выше растворяющая способность флюида, и, соответственно, ниже температура, при которой из флюида начнет выкристаллизовавываться твердая фаза. С учетом этого, влияние давления на процесс кристаллизации будет складываться из того, что под давлением, с одной стороны, процесс кристаллизации происходит быстрее, а с другой стороны, менее выражено депрессивное влияние объемного расширения легких компонентов нефти.

Необходимым условием начала активного образования парафиновых ССЕ является наличие центров кристаллизации. В нефтях данными центрами служат более мелкие кристаллы парафинов, асфальтеновые ССЕ, механические примеси и поверхности, модифицированные поверхностно-активными веществами (ПАВ).

Образование парафиновых ССЕ напрямую зависят от количества и состава асфальтенов и смол нефти. Данные компоненты могут оказывать как депрессорный эффект влияния на ТННП и размеры агрегатов парафинов [3, 7], так и, наоборот, усиливающий [9, 18]. Л.П. Казакова в монографии [2] объясняет это противоречие неоднородностью состава асфальтенов и смол, действие которых непосредственно зависит от строения их молекул, молекулярной массы и концентрации, а также соотношением их фракций с различной степенью полярности.

Также на этот процессы влияет скорость охлаждения системы. В зависимости от указанных факторов, АСВ либо адсорбируются на поверхности парафиновых ССЕ, либо встраиваются в их структуру, создавая многочисленные центры аморфности. Это может привести как к образованию большого количества мелких изолированных друг от друга кристаллов, так и к образованию крупных дендритных и сферолитных структур.

Таким образом, можно сделать вывод, что, несмотря на хорошую изученность процесса кристаллизации парафинов, его протекание в таких сложных системах, как нефть, является индивидуальным и сложно предсказуемым процессом.

Фазовая огибающая парафиновых компонентов пластовых флюидов представляет из себя график зависимости ТННП от давления. Пример фазовой диаграммы парафинов представлен на рис. 10 [82].

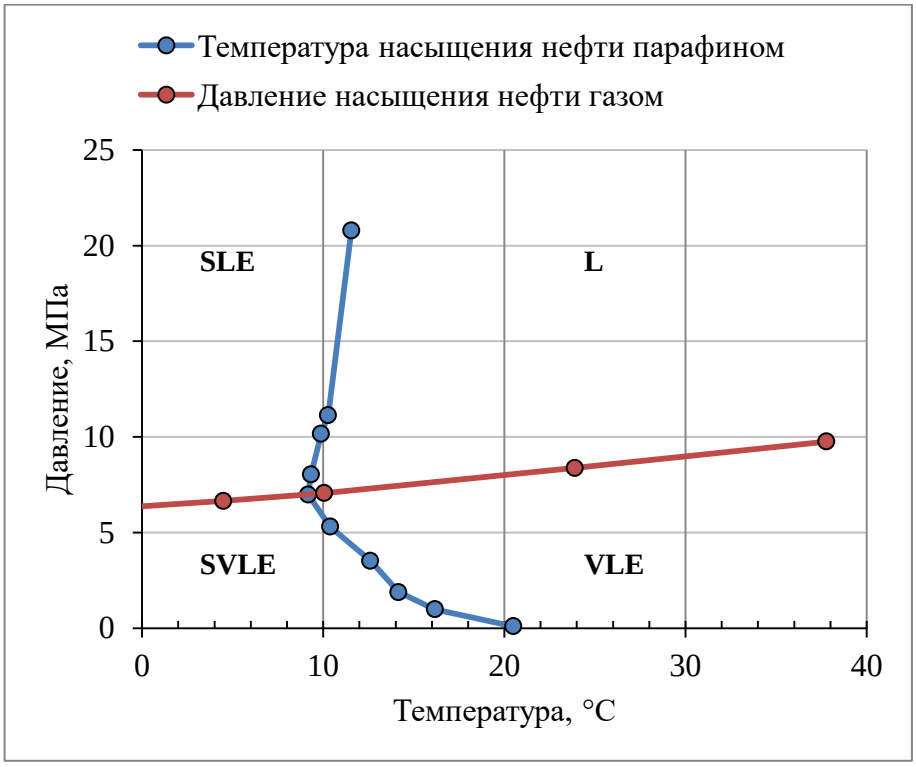


Рисунок 10 – Пример фазовой огибающей парафинов пластовой нефти Северо-Американского месторождения

Как видно из рисунка, в области давлений, выше давления насыщения нефти газом, ТННП закономерно растет с повышением давления. При давлениях, ниже давления насыщения нефти газом, происходит выход легких газообразных компонентов из нефти и ТННП увеличивается, имея максимальное значение в полностью разгазированном флюиде (наклон ветвей графиков, их отклонение от прямолинейности, соотношение ТННП дегазированной нефти и ТННП нефти в пластовых условиях назвать типичным нельзя; данные параметры индивидуальны для каждой нефти).

1.3.3 Агрегативная и кинетическая устойчивость АСПВ в процессе фазовых переходов

Образование АСПО является сложным многофакторным процессом, в котором сам факт фазового перехода парафинов и асфальтенов не является достаточным условием его начала [18]. Многие видные исследователи, к примеру, В.П Тронов [29], Р.З. Сафиева [25], связывают вероятность образования АСПО с кинетической и агрегативной устойчивостью нефти по отношению к ССЕ парафиновой и асфальтеновой фаз. Под кинетической устойчивостью понимается способность системы сохранять равномерное распределение частиц во всем объеме, под агрегативной – способность системы сохранять степень дисперсности твердой фазы.

Одним из информативных методов исследований кинетической и агрегативной устойчивости флюидов по отношению к ССЕ пластовых нефтей в области высоких давлений и температур является метод микроскопии высокого давления, позволяющий непосредственно наблюдать движение частиц в пробе флюида, определять их количество и геометрические размеры [38] (более подробно принцип метода и конструктивное его решение на примере лабораторной установки AWAI 1000 описаны в разделе «Материалы и методы» данной работы). Естественным недостатком данного метода является размер фиксируемых ССЕ, ограниченный разрешающей способностью используемого микроскопа (как правило, равняющейся 1 мкм), что, однако, достаточно для решения большого количества практических задач.

Важнейшим фактором проведения подобных исследований является ориентация микроскопа. Если микроскоп ориентирован горизонтально, а визуальная ячейка, соответственно, вертикально, то гравитационная седиментация в пространстве между смотровыми стеклами визуальной ячейки наблюдается и измеряется непосредственно, однако при высокой скорости седиментации в такой ячейке существует вероятность неполного наблюдения за агрегацией частиц. При вертикальной ориентации микроскопа и горизонтальной ориентации ячейки агрегация частиц наблюдается в полном объеме; седиментация же происходит по направлению луча света и проводить ее измерения невозможно. Промышленностью производятся лабораторные установки с микроскопами различной ориентации. Описание некоторых моделей приведено в работах [91, 116]. В данной работе исследования проводились с использованием микроскопа с горизонтальной ориентацией.

Автором проведен ряд исследований фазовых переходов парафинов и асфальтенов в пробах пластовых нефтей; по результатам исследований можно сделать следующие выводы:

- при изменении термобарических условий образца нефти от пластовых до поверхностных, возможны совместные или раздельные фазовые переходы асфальтенов и

парафинов. В динамике их фазовых переходов можно выделить следующие последовательные характерные точки: условие насыщения (условие появления бесконечно малого количества твердой фазы), условия появления видимых частиц (частиц, размером более 1 мкм; данный параметр, определенный экспериментально, зачастую может совпадать с условием насыщения) и условия флоккуляции частиц. В случае парафинов условия флоккуляции автором предложено определять, как температура флоккуляции парафинов. В случае асфальтенов T. Ahmed предложил термин «Flocculation Onset Point» [43] (автором предложен термин «давление флоккуляции асфальтенов»);

- выпадение парафинов происходит по механизму уменьшения агрегативной устойчивости при низкой седиментационной способности. В точке флоккуляции парафинов происходит стабилизация количества взвешенных во флюиде частиц парафиновой фазы и их слипание друг с другом [15–17];

- выпадение асфальтенов в нефти с относительно низким содержанием асфальтенов и смол происходит по механизму седиментационной и агрегативной неустойчивости. В точке флоккуляции асфальтенов происходит резкое увеличение количества взвешенных частиц и их активная седиметация [7];

- выпадение асфальтенов в нефти с относительно высоким содержанием асфальтенов и смол происходит по механизму уменьшения агрегативной устойчивости при низкой седиментационной способности, что приводит к образованию вязко-упругих структурных сеток [17] (данный вывод хорошо согласовывается с рис. 5 [44]).

Для иллюстрации того, насколько важным является определение не только условий фазовых переходов, но и условий флоккуляции ССЕ, можно привести пример результатов исследований пластовой нефти месторождения Тимано-Печорской нефтегазовой провинции, опубликованных автором в работах [7, 14].

Нефть исследовалась визуальным методом в режиме изотермического снижения давления при пластовой температуре 70,3 °С. Давление снижалось от 28,87 до 14,0 МПа со скоростью 0,2 МПа/мин. Снимки с микроскопа ячейки высокого давления фиксировались сериями через каждую минуту. Результаты анализа снимков в виде графика зависимости общей площади твердых частиц от давления, совмещенного с пятью характерными снимками, представлен на рис. 11.

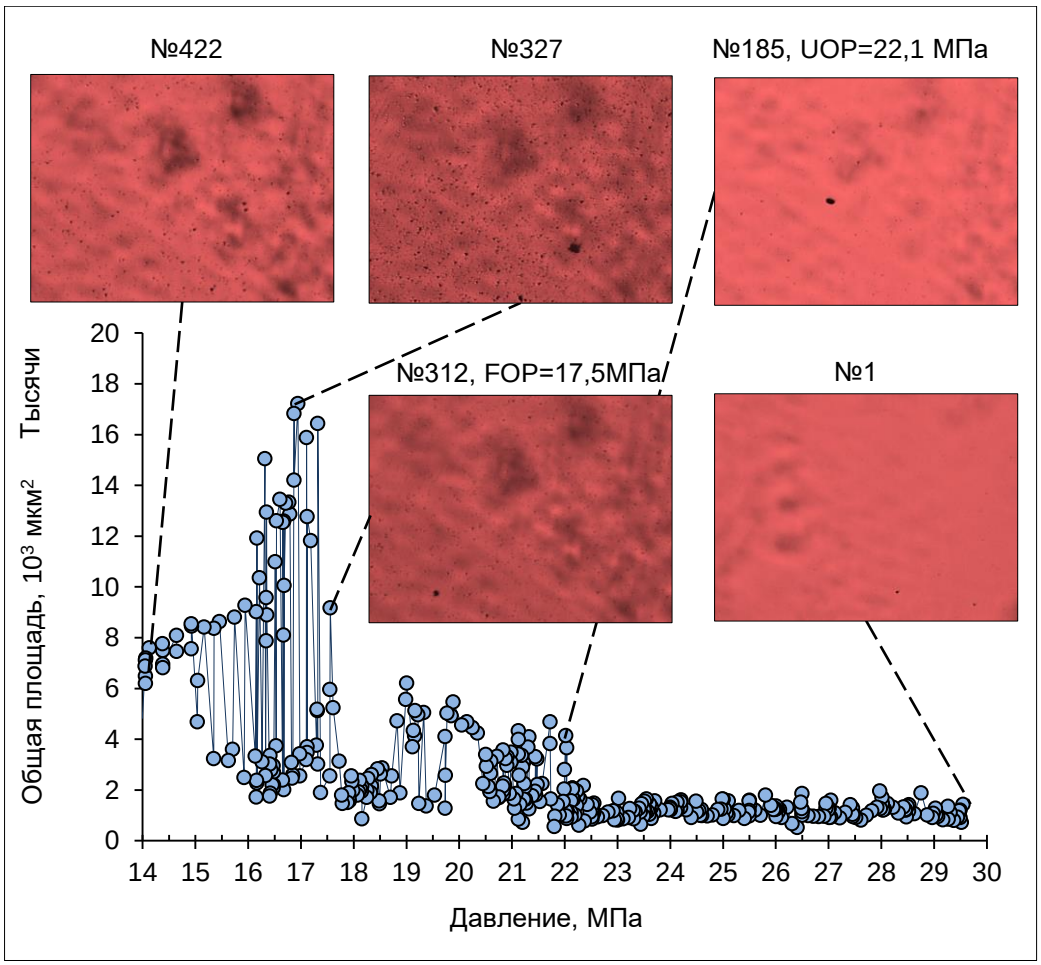


Рисунок 11 – Пример результатов исследований динамики фазовых переходов асфальтенов в пластовой нефти
UOP – верхнее давление насыщения нефти асфальтеном; FOP – давление флоккуляции асфальтенов

На графике видны три интервала давления: от пластового до давления насыщения нефти асфальтеном, интервал плавного роста площади и интервал пикообразного поведения кривой. Начало пикообразного поведения кривой является давлением флокуляции, при котором количество частиц и их размеры лавинообразно растут. Пикооборазное поведение кривой при снижении давления ниже давления флокуляции объясняется вертикальной ориентацией визуальной ячейки, в которой фиксация активно седиментирующих асфальтеновых агрегатов имеет случайный характер. Интервал давлений 22,1 – 17,5 МПа является интервалом наибольшей кинетической устойчивости образующихся частиц асфальтенов, что хорошо подчеркивает относительно малый разброс точек. При снижении давления ниже 17,5 МПа, агрегативная и кинетическая устойчивость резко снижаются, количество твердой фазы в потоке максимально. Вследствие низкой седиментационной устойчивости флюида количество фиксируемой твердой фазы при дальнейшем снижении падает.

После исследований выпадения асфальтенов в свободном объеме пластовой нефти, были проведены исследования течения нефти через образцы керна в режиме ступенчатого снижения пластового давления с поддержанием постоянного горного давления (40,0 МПа) и пластовой температуры (70,3 °С). Давление снижалось от 28,87 до 14 МПа с шагом снижения давления, близким к 1,0 МПа. На каждой ступени давления проба продолжительное время перемешивалась для максимальной гомогенизации флюида и прокачивалась через керновую модель. В связи с ограничением по объему доступной глубинной пробы, флюид прокачивался в объеме 3-4 объемов пор образца до стабилизации перепада давления в объеме керна. Результаты экспериментов в виде графика зависимости коэффициента проницаемости трех образцов керна по глубинной пробе нефти от давления представлены на рис. 12.

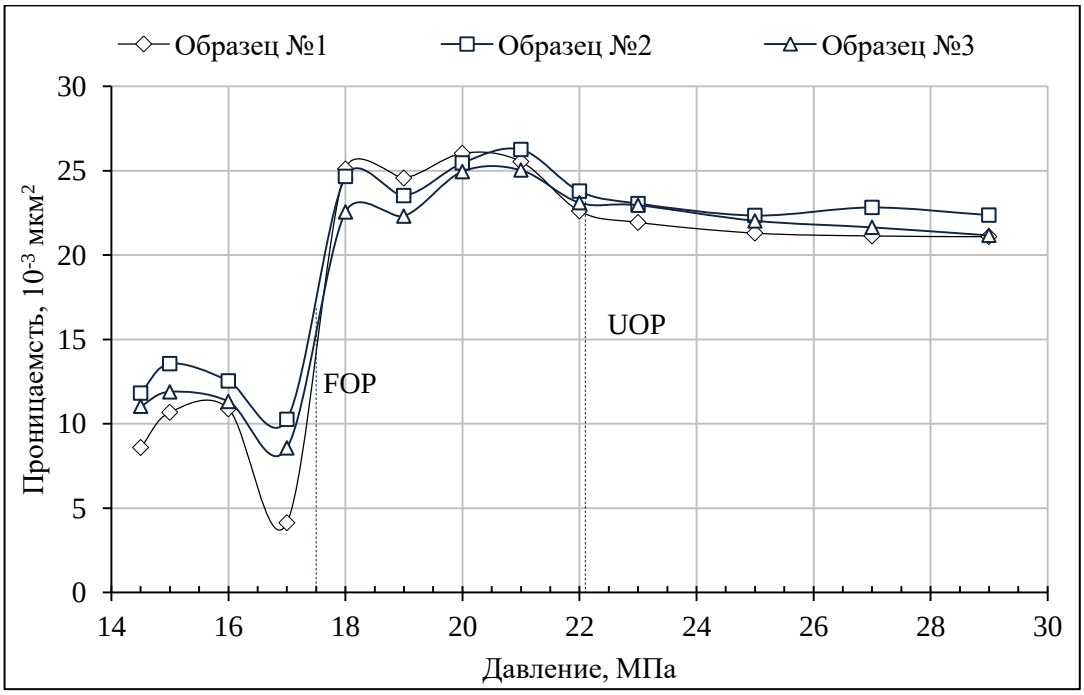


Рисунок 12 – Пример результатов исследований динамики фазовых переходов асфальтенов в поровом пространстве породы-коллектора

На графике видны три интервала: интервал незначительного роста проницаемости, интервал скачкообразного роста проницаемости и интервал скачкообразного падения проницаемости. Незначительный рост проницаемости при снижении давления от давления отбора до верхнего давления насыщения нефти асфальтеном объясняется снижением вязкости флюида и разгрузкой порового пространства образца керна. Известно, что взаимодействие асфальтенов и стенок пор породы зачастую приводит к значительному увеличению краевого угла смачивания нефти [52]. Так, в работе [45] приводятся данные об увеличении краевого угла смачиваемости при осаждении асфальтенов н-гептаном приблизительно от 50 до 140°. Скачкообразный рост средней по трем образцам проницаемости на 10,6% (от 23,16 до $25{,}61 \cdot 10^{-3}$ мкм^2) в интервале кинетической и агрегативной устойчивости флюида авторы объясняют

именно гидрофилизацией породы по отношению к нефти. Скачкообразное падение проницаемости на 68,3% (от 24,10 до 7,65 $\cdot 10^{-3}$ мкм^2) при давлении начала флоккуляции асфальтенов объясняется кольматацией порового пространства образца интенсивно образующейся твердой фазой. Незначительный рост проницаемости при давлениях ниже 17,0 МПа авторы объясняют частичным вымыванием осевших асфальтенов потоком флюида.

Несколько забегая вперед, крайне похожие результаты опубликованы S.S.K. Sim и др. в работе [105], в которой авторы исследовали влияние размеров частиц асфальтенов на проницаемость породы коллектора в процессе выпадения асфальтенов при взаимодействии нефти и углекислого газа. Результаты исследования представлены на рис. 13 в виде графика зависимости коэффициента роста частиц (параметра, характеризующего количество, размеры и форму частиц асфальтенов [61]) от мольной концентрации углекислого газа в нефти.

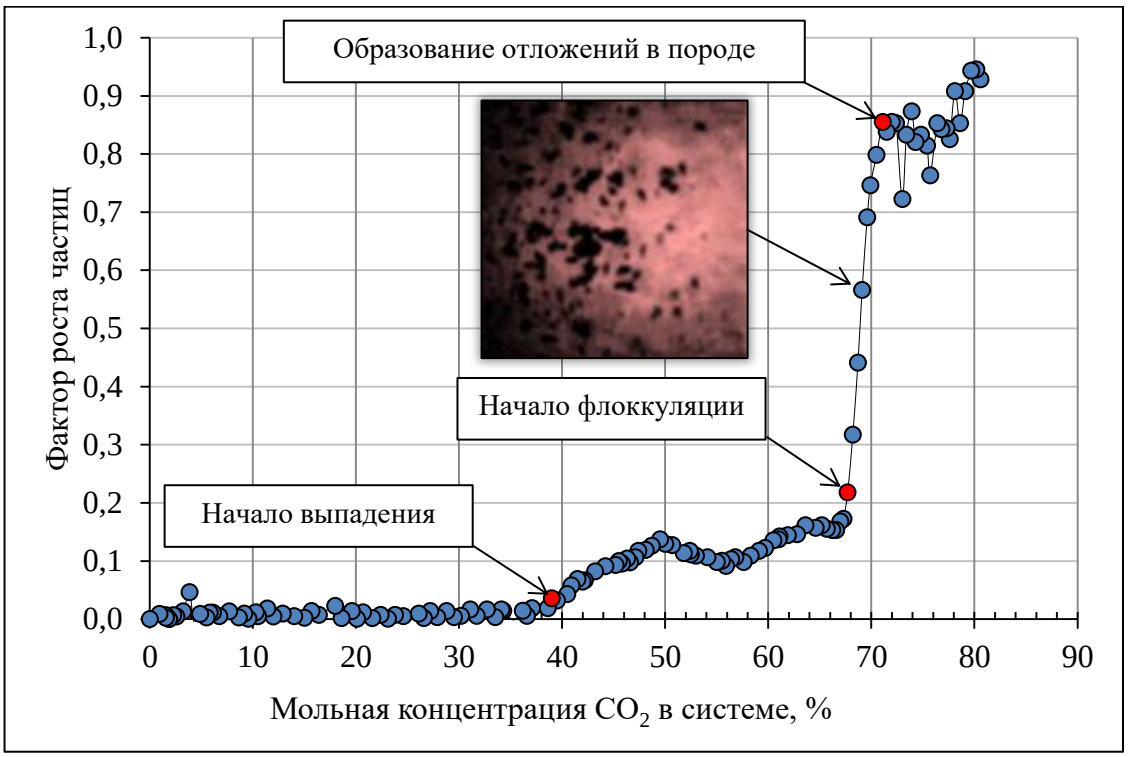


Рисунок 13 – Пример результатов исследований динамики фазовых переходов асфальтенов при смешении нефти и углекислоты

Как видно из рисунка, динамика выпадения асфальтенов, описанная S.S.K. Sim, очень похожа на динамику выпадения асфальтенов на рис.11: после первоначального выпадения небольшого количества частиц асфальтенов в потоке нефти, наступают условия их флоккуляции, характеризующиеся активным ростом количества частиц. Условия начала образования отложений в поровом пространстве породы-коллектора наступают лишь после флоккуляции частиц.

Все это говорит об информативности и большом прогнозирующем потенциале визуального метода описания агрегативной и кинетической устойчивости флюидов в динамике фазовых переходов ССЕ в пластовых нефтях.

1.4 Взаимодействие углекислоты и пластовых нефтей

1.4.1 Процессы смесимости в системах «углекислый газ – пластовая нефть». Массообмен между фазами и его влияние на свойства нефти.

В зависимости от термобарических условий, состава нефти и соотношения объемов CO_2 и нефти, смесь их может находиться в одном из следующих фазовых состояний: жидкое, газообразное, двухфазное паро-жидкостное, двухфазное жидко-жидкостное и трехфазное паро-жидко-жидкостное равновесие (если не рассматривать фазовые переходы парафинов и асфальтенов).

Несмотря на то, что существование чистой углекислоты в жидком виде возможно в довольно ограниченном (для применения в увеличении нефтеотдачи пластов) диапазоне температур (см. рис. 14), однако, как справедливо отметил А.Ю. Намиот в работе [21], углекислота, насыщенная легкими углеводородами, способна находиться в жидком виде при гораздо больших температурах. Температура газообразного состояния углекислоты при взаимодействии с углеводородами при высоком давлении оценивается исследователями в 49°C [41]. Таким образом, смесимость нефти с газообразной углекислотой возможна в неглубоких залежах или залежах с высокими температурами.

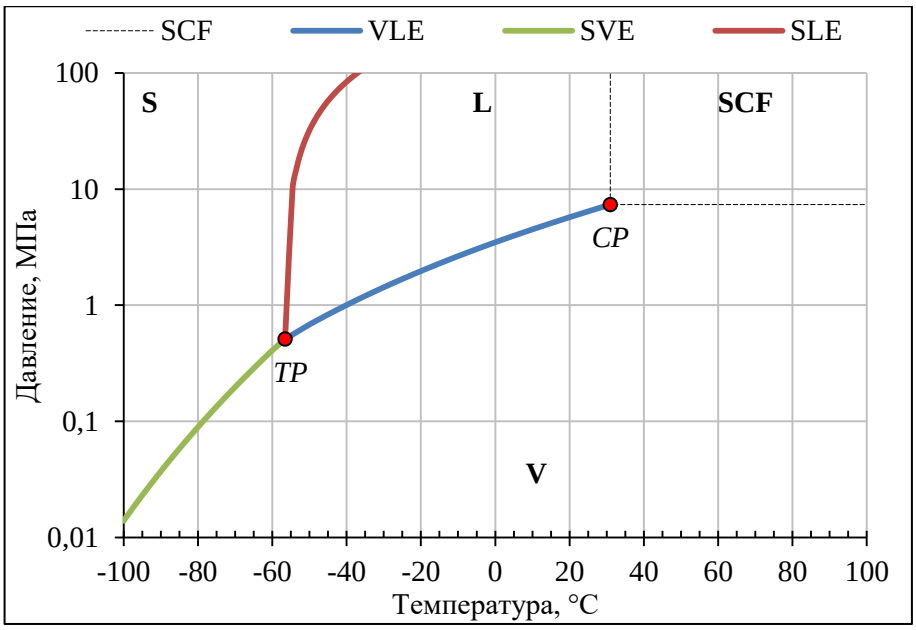


Рисунок 14 - Фазовая диаграмма углекислого газа
S – твердое тело; L – жидкость; V – пар; VLE – кривая испарения/конденсации; SVE – кривая возгонки/сублимации; SLE – кривая плавления/кристаллизации; SCF – область сверхкритического флюида; TP – тройная точка; CP – критическая точка

Отличительной особенностью углекислоты в газообразном состоянии является ее высокая способность развивать режим разгазирования, при этом в углекислоту разгазируются не только легкие и средние компоненты, но и более тяжелые фракции, вплоть до бензиновых [68]. При этом на процесс смесимости большое влияние оказывает состав нефти. В самом общем случае, смесимость развивается тем лучше, чем ниже плотность нефти и температура смешения [110].

Процессы взаимодействия в системах «жидкая углекислота – нефть» гораздо сложнее, нежели смесимость в режиме разгазирования, характерная в целом для легких углеводородных газов и легких нефтей [100]. При этом именно взаимодействие жидкой углекислоты с нефтью имеет большое значение для отечественной нефтяной промышленности. Анализ, проведенный М.Д. Штофом и др. в работе [36], показал, что на месторождениях бывшего Советского Союза основным механизмом вытеснения нефти будет несмешивающееся вытеснение углекислотой именно в жидком виде.

Здесь необходимо остановиться на терминологии, используемой при дальнейшем изложении.

В научно-технической литературе исследования смесимости реагентов и нефти делятся на одно- и многоконтактные (single/multi-contact test). Одноконтактные исследования заключаются в смешении «свежих» порций реагента в газообразном или жидком виде со

«свежей» порцией нефти (именно такой эксперимент будет представлен в дальнейшем в данной работе). Многоконтактные исследования проводятся по нескольким схемам:

- смешением «свежих» порций реагента и порций нефти, уже провзаимодействовавшей с газом (обратное смешение);

- смешением «свежих» порций нефти и порций реагента, уже провзаимодействовавшего с нефтью (прямое смешение);

- обеспечением условий для непрерывного хроматографического контакта фаз нефти и реагента (опыты вытеснения на керновом материале, опыты Slim Tube (смешение в тонкой трубке), Rising Bubble Experiment (опыт всплывающего пузырька)) [60, 100, 114].

При этом возникает следующее противоречие: в первых трех вариантах термин «контактное» обозначает, по сути, процесс образования равновесного реагентно-нефтяного контакта; в четвертом же варианте этот термин подразумевает процесс непрерывного контактирования подвижных фаз, влекущего за собой неравновесный хроматографический массообмен и диффузию компонентов. По мнению автора, именно такое понимание термина «контактное» наиболее применимо для описания неравновесных процессов, происходящих при достижении смесимости фаз в пластовых условиях.

Если рассматривать одноконтакное, прямое или обратное смешение, то контакт фаз обеспечивается за счет тщательного перемешивания системы «реагент-нефть» в технологических узлах исследовательских установок; после достижения фазового равновесия процессы неравновесного массообмена прерывается. Учитывая вышеизложенное, к таким схемам исследований более применимы термины с обозначением кратности достижения равновесного реагенто-нефтяного контакта – одно- и многократное смешение. Именно поэтому такой термин будет фигурировать в дальнейшем.

При однократном смешении жидкой углекислоты и нефти возможно два варианта смесимости: растворение углекислоты в нефти и растворение нефти в углекислоте (рис. 15, область однофазной жидкости) [62]. Диаграмма построена для низковязкой нефти месторождения Waason, Техас, США (плотность товарной нефти 860,2 кг/м^3, пластовое давление и давление насыщения 12,2 МПа, вязкость при 15,6 °С и 7,5 МПа – 1,18 сП). Качественные линия диаграммы отображают процентное содержание тяжелой нефтяной фазы в системе.

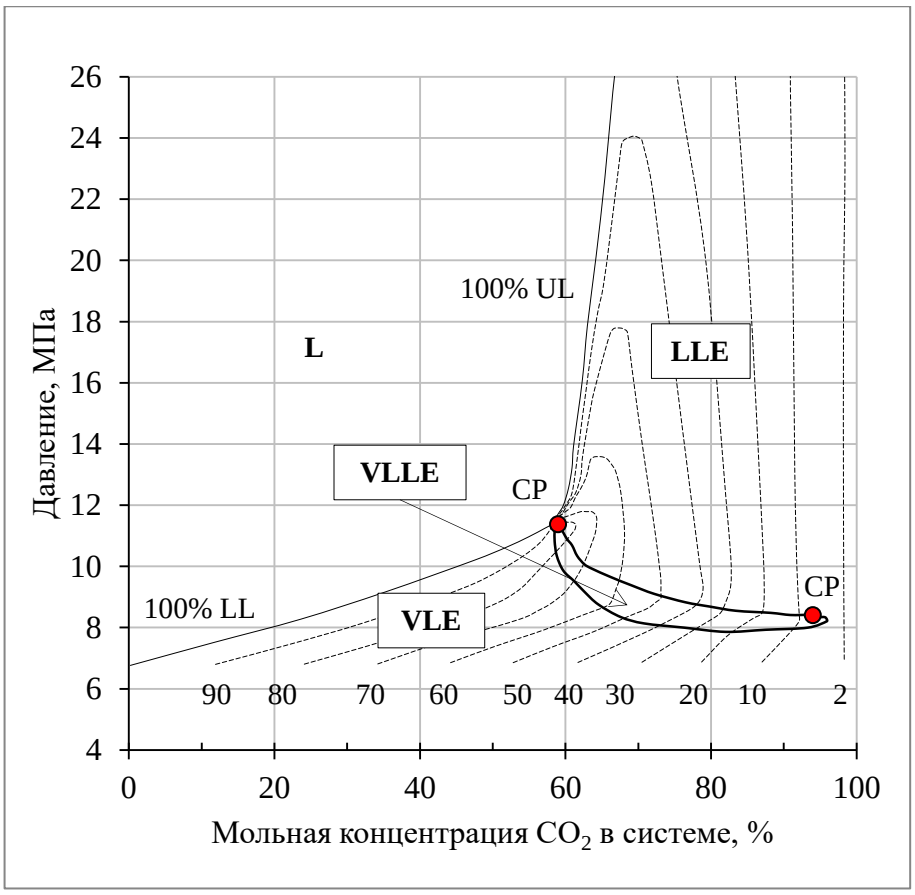


Рисунок 15 – Pz диаграмма смеси углекислого газа и нефти месторождения Wasson при 40,5 °C
V –пар, UL –верхняя жидкость, LL – нижняя жидкость; VLE – парожидкостное равновесие;
VLLE – паро-жидко-жидкостное равновесие; LLE – жидко-жидкостное равновесие; CP –
критическая точка

При несмешивающихся условиях система «углекислота – нефть» распадается и образует две фазы – тяжелую нефтяную и легкую углекислотную. Фазовое состояние подобных систем определяется как жидко-жидкостное равновесие. В работе J.W. Gardner и др. [62] эти фазы названы upper liquid – верхняя жидкость и lower liquid – нижняя жидкость, вследствие гравитационного разделения этих жидкостей в вертикально ориентированных сосудах равновесия. Данная терминология будет использована в этой работе при определении типа равновесия системы.

Треугольные диаграммы многократного смешения системы на рис. 15 представлены на рис. 16 в координатах «CO_2 – C_{7-} - C_{7+}»[8], построеные по результатам одно- и многократной

[8] Стоит отметить довольно интересный факт. Помимо общепринятого подхода (разбиение системы на CO_2 – C_{n-} – C_{n+} компоненты) для построения треугольных диаграмм при описании взаимодействия нефти с жидкой углекислотой были разработаны различные подходы. Так, А.Ю. Намиот в работе [22] характеризовал нефть двумя условными компонентами: легким, объединяющего фракции, выкипающие до температуры 300 °C и тяжелым, включающего остальные компоненты нефти. В.И. Фаловский, на основании вывода о постоянстве состава фракций, участвующих в массобмене с углекислотой, предложил разбивать нефть на компоненты, участвующие в массообмене, и компоненты, не переходящие в легкие фазы [36]. Сложность построения такого рода диаграмм обусловило то, что они не нашли широкого применения в практике.

смесимости. Как можно увидеть, данные диаграммы довольно сложные. Так, при давление 2000 psia, бинодаль составлена из кривых растворения нефти в углекислоте (область UL) и растворения углекислоты в нефти (область LL), которые соединяются в точке перегиба (plait point – PP). При наличии паровой фазы (давление 1350 psia), бинодаль составлена из кривых растворения нефти в углекислоте (область UL), кривых разгазирования смеси (область V) и кривых растворения углекислоты в нефти (область LL), которые соединяются последовательно в двух точках перегиба.

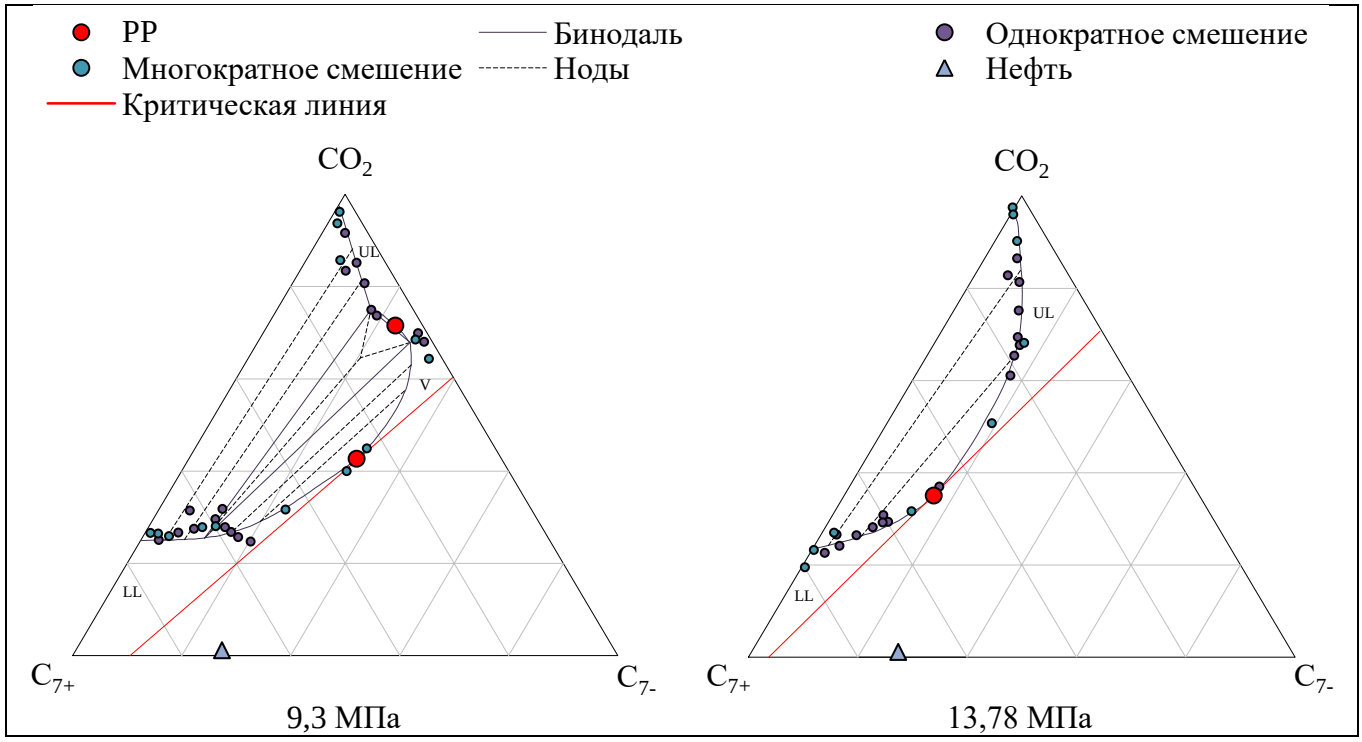


Рисунок 16 - Треугольные диаграммы смеси углекислого газа и нефти месторождения Vasson при 40,5 °C

V –пар, UL –верхняя жидкость, LL – нижняя жидкость; PP – plait point – точка перегиба

При взаимодействии углекислоты с высоковязкой нефтью при низких температурах картина несколько меняется. В работе [85] X. Li и др. представлена Pz диаграмма тяжелой нефти (плотность 999,7 кг/м^3) месторождения провинции Саскачеван, Канада (рис. 17).

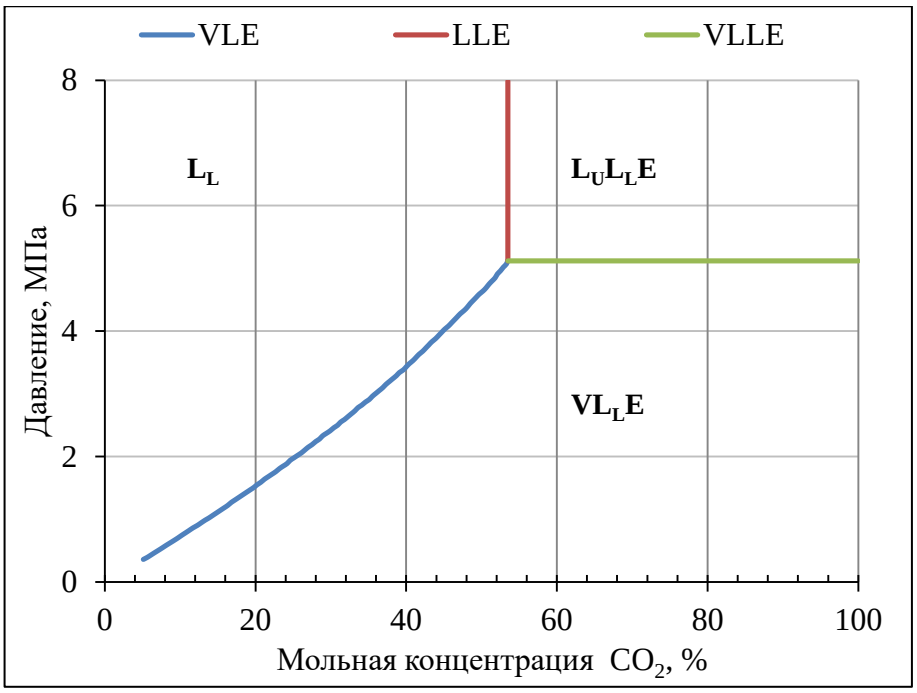


Рисунок 17 - Pz диаграмма смеси углекислоты и тяжелой нефти при температуре 15,5 °C
L_L – нижняя жидкость; L_U – верхняя жидкость; V – пар; E – равновесие

Как видно из графика, фазовая диаграмма разбивается на три области: область однофазного жидкостного равновесия (область растворения углекислоты в нефти, L_L), область двухфазного жидко-жидкостного равновесия (L_UL_LE) и область двухфазного паро-жидкостного равновесия смеси (L_LVE). Примечательно, что давление начала образования паровой фазы практически равно давлению начала разгазирования чистой углекислоты при данной температуре (15,5°C). Аналогичная картина приводится, к примеру, в работах S.L. Kokal и др. [78].

Главными особенностями массообмена в процессах многоконтактного смешивающегося и несмешивающегося вытеснения жидкой углекислотой является более глубокая, нежели при разгазировании, экстракция углеводородов нефти в углекислоту и (как видно из приведенных выше диаграмм) ограниченная растворимость компонентов друг в друге. Последняя особенность может быть сформулирована следующим образом: существует интервал значений давления и температуры, при котором в нефти может раствориться строго определенное количество углекислоты, а из нефти в углекислоту переходит строго определенное количество компонентов [36]. Соответственно, для понимания процессов хроматографического массообмена, происходящих в пласте при многоконтактном смешении нефти и жидкого углекислого газа, необходимо понимать процессы массообмена между легкой и тяжелой фазами системы.

Большой вклад в исследование процесса растворимости углеводородов в жидком углекислом газе внесли F.M. Orr, M.K. Silva и C. Lien. В работах [96, 97, 104] авторами был

представлен большой объем экспериментальных данных исследований взаимодействия одно- и многокомпонентных модельных углеводородных систем, а также нефтей с жидкой углекислотой.

По результатам исследований авторы суммируют:

- экстракция углеводородов в жидкую углекислоту более глубокая по сравнению с газообразной углекислотой;

- в модельных бинарных смесях растворимость индивидуальных углеводородов понижается с увеличением их молекулярной массы; при этом растворимость ухудшается по цепочке алканы – нафтены – ароматические УВ;

- в сложных смесях разница растворимостей между алканами, нафтенами и ароматическими углеводородами с одинаковой молекулярной массой минимальна;

- тяжелые фракции нефти с высоким содержанием ароматических компонентов экстрагируются менее эффективно по сравнению с легкими.

Таким образом, можно сделать вывод, что экстракция развивается тем лучше, чем ниже плотность нефти, при этом наличие плохо растворимого остатка нефти является осложняющим фактором, поскольку его добыча сопряжена с дополнительными сложностями [6].

Исследование компонентного состава легких углекислотных фаз смесей осложнено тем, что преобладающим компонентом в данных смесях является углекислый газ. Соответственно, малая ошибка в определении концентраций углекислого газа чревата большими погрешностями в определении концентраций других компонентов. Определенный вклад в исследование процессов массообмена между жидкими фазами внесли В.И. Фаловский и др. В работе [31] авторами была предложена методика определения компонентного состава экстрагируемых при многократном смешении фракций нефти, заключающаяся в изъятии из легкой фазы углекислого газа путем подачи легких фаз смеси в сосуд высокого давления с раствором едкого калия. Щелочь поглощает основную массу углекислого газа, тем самым существенно повышая точность определения их неуглекислотного состава.

По результатам исследований авторы пришли к выводу, что совокупный состав фракций нефти, участвующих в массообмене, остается постоянным, при этом:

- средняя молекулярная масса ушедших компонентов нефти возрастает с ростом количества углекислоты, побывавшей в контакте с ней;

- компоненты нефти, перешедшие в углекислотную фазу, находятся в ней в тех же соотношениях, что и в исходной нефти;

- состав экстрагируемых фракций при прочих постоянных условиях практически не зависит от давления;

- мольная концентрация CO_2 в тяжелых фазах равнялась пределу растворимости углекислоты в исходной нефти.

Отдельным важным вопросом является растворимость асфальто-смолистых веществ (АСВ) в углекислоте.

Определение содержания АСВ в конденсированных углекислотных фазах стандартными методами осложнено тем, что любое исследовательское оборудование имеет ограничения по загружаемому объему проб. Объемные коэффициенты легких фаз смесей (как будет показано в дальнейшем) довольно велики и для того, чтобы получить достаточное для точных анализов количество разгазированных фаз необходимо приготовить большое количество проб, что чревато значительными погрешностями. Кроме того, получение чистых проб затруднено возможным загрязнением выкидных патрубков исследовательских установок исходной нефтью. Соответственно, для получения чистых проб необходима качественная промывка выкидных линий углекислотной фазой, что также накладывает существенные ограничения по доступному объему проб.

В публикациях М.Д. Штофа и др. [36, 37] прослеживается мысль, что асфальтосмолистые вещества не растворимы в углекислотной фазе. К сожалению, авторы не приводят соответствующих данных лабораторных исследований, которые бы подтверждали их выводы. Насколько можно судить, данные выводы были сделаны косвенно, в том числе, возможно, по цвету дегазированной легкой фазы.

F.M. Orr, M.K. Silva и C. Lien не исследовали напрямую растворимость АСВ нефти в углекислоте, однако по результатам их работ можно сделать вывод, что растворимость АСВ, как наиболее тяжелых фракций нефти, будет наблюдаться в незначительном количестве вследствие их большой молекулярной массы и высокого содержания ароматических соединений в их составе.

Косвенным подтверждением того, что АСВ растворимы в углекислоте, является цвет легких углекислотных фаз. Известно, что АСВ являются наиболее сильно красящими компонентами углеводородных флюидов (к примеру, достаточно 0,005% смол для того, что бы окрасить бесцветный бензин в соломенно-желтый цвет [24]). В лекциях «PVT измерения»[9] профессора F. Montel, TPA, приведена следующая картина (рис. 18).

[9] URL: https://docplayer.net/storage/70/62019535/1530867196/E424MrVVUZgnfuxP3bkX8Q/62019535.pdf

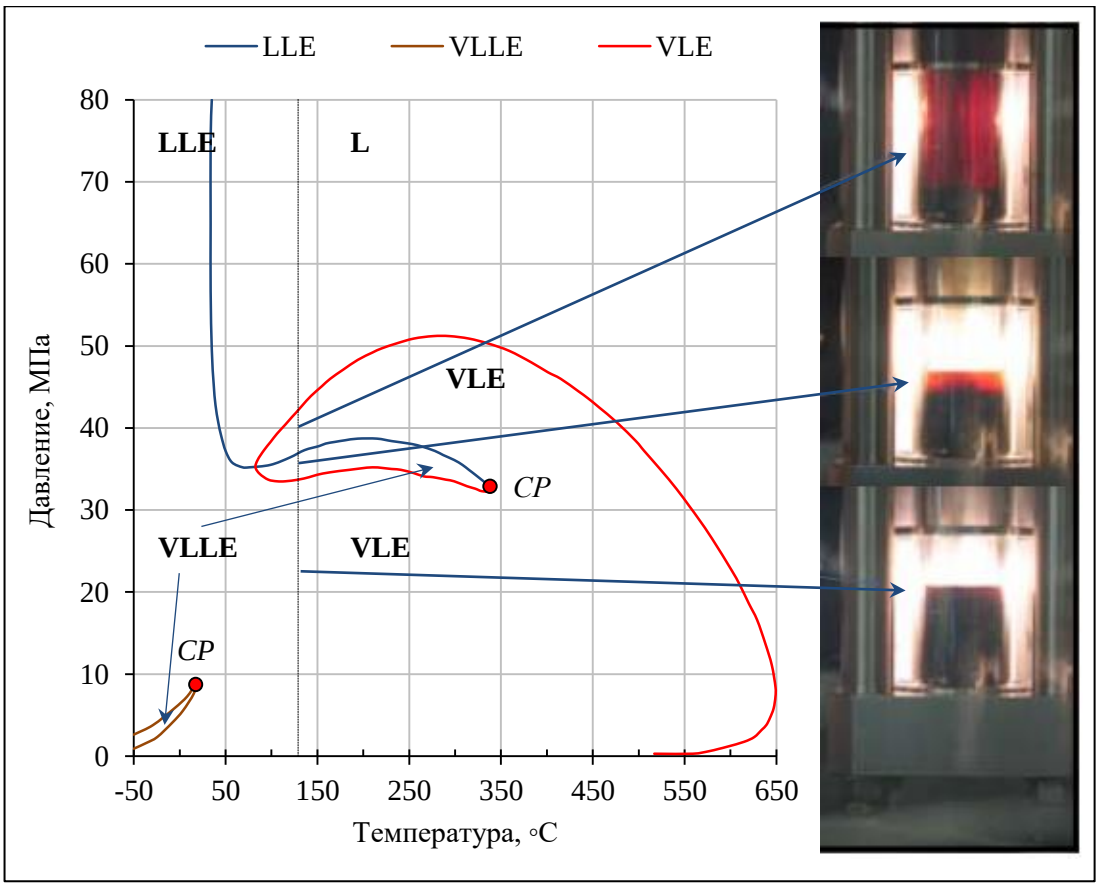


Рисунок 18 - PT диаграмма смеси углекислоты и дегазированной нефти, совмещенная со снимками смеси

На снимках видно, что цвет легкой фазы изменяется от практически оранжевого до буро-красного (необходимо учитывать, что углекислота, находящаяся в смеси по давлением, значительно осветляет нефтяной флюид [31]). Таким образом, можно сделать вывод, что определенная часть АСВ растворима в углекислоте, однако данная тема еще не достаточно освещена в источниках.

Кратко рассмотрим влияние процессов смесимости углекислоты и пластовой нефти на некоторые свойства последней. В связи с большим количеством опубликованных отчетов по исследованиям свойств смесей углекислоты и нефтей в областях одноконтактного смешения, приводить результаты конкретных исследований видится не целесообразным. В данном абзаце упор сделан на обзор опубликованных корреляционных зависимостей, характеризующих изменение свойств смесей; однако некоторые исследования, имеющие значение в рамках данной работы, выделены особо.

Основным процессом, обуславливающим эффективность использования углекислого газа в процессах добычи нефти, является его способность снижать вязкость нефти.

Корреляционный график изменения вязкости пластовой нефти при растворении углекислого газа был представлен И.М. Амерхновым в работе [1] (рис. 19). График построен по

результатам насыщения пластовых нефтей семи месторождений (вязкость – 1,8-206 мПа·с; плотность – 780-910 кг/м^3) углекислым газом до 20 объемных процентов, поэтому имеет довольно серьезное ограничение в применимости. Также, к сожалению, в работе не приведены данные по термобарическим условиям смешения.

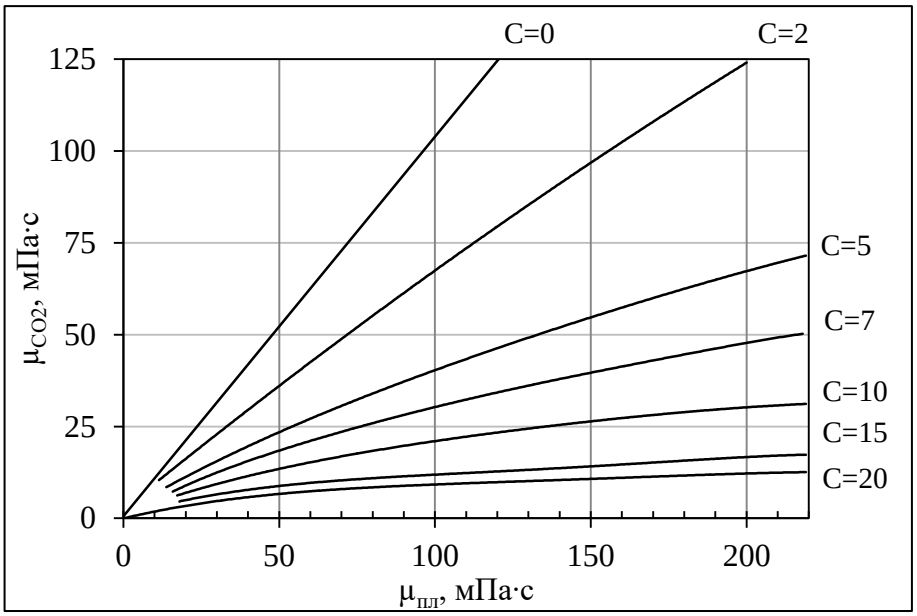


Рисунок 19 – Корреляционный график зависимости вязкости пластовых нефтей от концентрации углекислоты по И.М. Амерханову
с – концентрация углекислоты; $\mu_{пл}$ – вязкость нефти в пластовых условиях;
μ_{CO2} – вязкость нефти после насыщения углекислотой

Более расширенный график зависимости отношения вязкости смеси углекислоты и дегазированной нефти к вязкости исходной пробы представлен R. Simon и др. в работе [106] (рис. 20). Данные приведены для температуры 49°С. График построен по результатам исследований 8 нефтей с плотностью от 859,1 до 986,8 и вязкостью от 2,65 до 1300 сП. В работе исследовались дегазированные нефти, поэтому график не может адекватно отражать изменение вязкости в пластовых условиях.

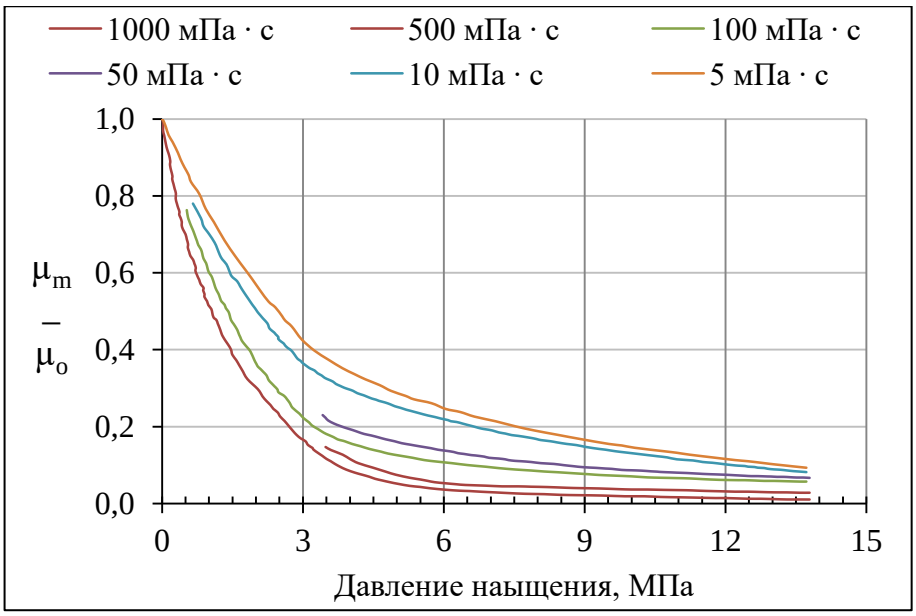


Рисунок 20 – Зависимость вязкости смесей углекислоты от давления насыщения смесей при различных вязкостях нефти по R. Simon
μ_m – вязкость смеси при давлении насыщения; μ_o – вязкость дегазированной нефти

На графиках видно, что снижение вязкости нефти тем выше, чем выше вязкость исходной пробы и концентрация углекислоты. При увеличении концентрации углекислоты интенсивность снижения вязкости падает.

Как можно понять, данные зависимости приведены для случаев полного растворения углекислоты в нефти. В динамике смешения нефти с жидкой углекислотой можно выделить следующие характерные процессы.

При условии полного смешивания, происходит снижение вязкости, при этом эффективность снижения вязкости жидкой углекислотой выше, нежели газообразной. При неполной смесимости, тяжелая нефтяная фаза становится тем тяжелее, чем большее количество углекислоты побывало с ней в контакте. Пример влияния жидкой углекислоты на вязкость нефти приведена в работе М.Д. Штофа и др. [35]. В работе исследовалась нефть пласта $А_3$ Козловского месторождения (плотность – 861,5 кг/м^3; вязкость – 10 мПа·с). Концентрация полной смесимости составляла 30,8%. Результаты исследований приведены на рис. 21 (сохранено авторское оформление линий).

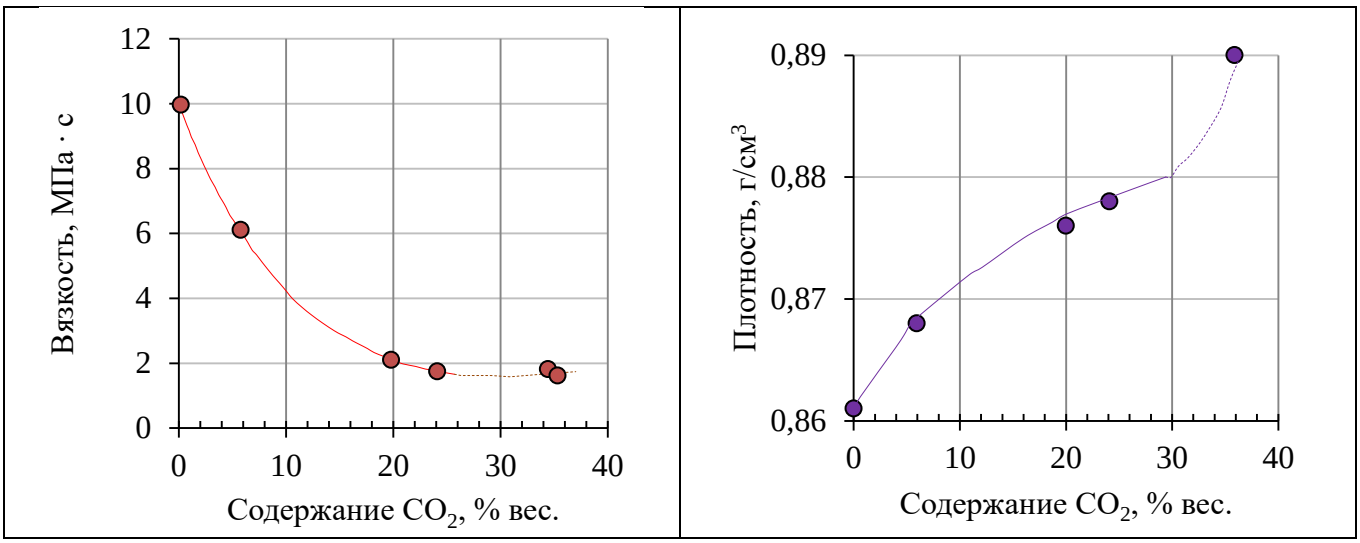


Рисунок 21 – Зависимость физико-химических параметров нефти пласта A_3 Козловского месторождения, насыщенной углекислотой, от ее содержания в смеси при температуре 30°С и давлении 19,6 МПа

Как видно из рисунка, вязкость тяжелой фазы в первоначальной двухфазной зоне практически равна вязкости однофазной жидкости при концентрации углекислоты 24,4%, при том, что плотность растет практически скачкообразно на 10 кг/м^3. К сожалению, авторами не приводятся данные по свойствам фаз в дальнейшей области двухфазного равновесия, однако приводятся данные по вязкости сепарированных проб тяжелых фаз (рис. 22).

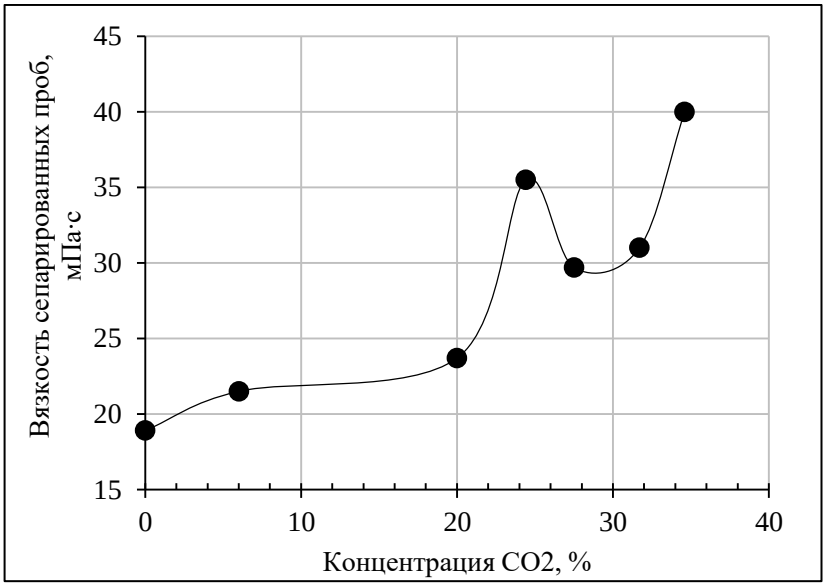


Рисунок 22 – Зависимость вязкости сепарированных проб смесей углекислоты и пластовой нефти пласта А3 Козловского месторождения

Как видно из графика, вязкость сепарированной нефти при концентрации углекислоты выше 30,8%, резко возрастает в связи с экстракцией легких, «разжижающих» тяжелую нефть углеводородов в углекислоту. Пик вязкости на концентрации 24,4% авторами не объясняется. В других работах, к примеру, в публикации F.T.H. Chung и др. от 1988 г. [51], данные так же

приведены ограничено до зоны двухфазного состояния смеси. По всей видимости, данные по свойствам тяжелых фаз не приведены в связи со сложностью измерения вязкости на оборудовании тех лет. Возможно, именно поэтому, в литературе, к сожалению, не представлено обобщающих графиков вязкости тяжелых фаз смесей в зависимости от концентрации углекислоты.

Исследователи связывают снижение вязкости нефти при насыщении углекислотой с растворимостью последней [78]. Но ведь при рассмотрении нефтей с высоким содержанием асфальтенов и смол невозможно не учитывать влияние углекислоты на структурные образования последних; однако работ на эту тему автору обнаружить не удалось.

К важным параметрам пластовых нефтей, влияющим на эффективность углекислотных МУН, относятся объемные характеристики: разбухание нефти, объемный коэффициент и коэффициент сжимаемости. Данные параметры важны как для расчета упругой энергии пласта при закачке углекислого газа, так и при планировании отборов жидкости.

Разбуханием (англ. «swelling») называется эффект увеличения объема нефти при растворении в ней углекислого газа. R. Simon в работе [106] установил, что разбухание нефти зависит не только от количество углекислого газа, но и от размеров молекул нефти («size of the oil molecules») – характеристики, выражаемой отношением молекулярной массы к плотности нефти. В этом выражен глубокий смысл – разбухание определяется силами межмолекулярного взаимодействия относительного легких молекул CO_2 и молекул нефти (расположение маленьких молекул среди молекул больших [9].

Коррелятивный график коэффициента разбухания по R. Simon представлен на рис. 23. График построен по результатам исследований 39 смесей. Описание работы представлено в предыдущем абзаце. В подписях к линии указано размер молекул нефти. Коэффициент разбухания автор определил как отношение объема нефти при давлении насыщения к объему дегазированной нефти.

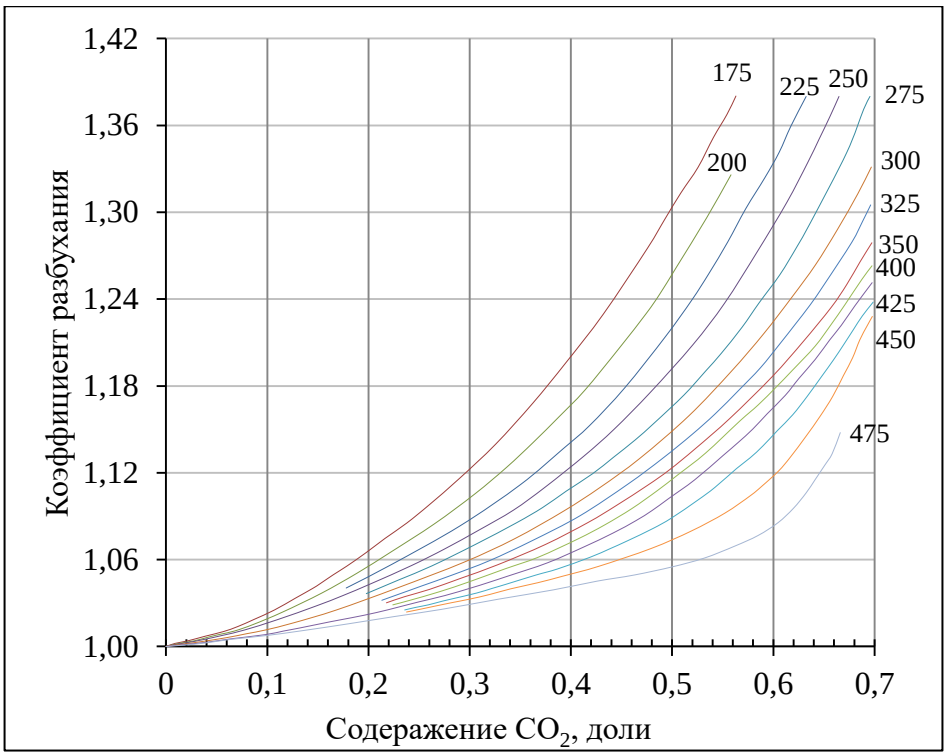


Рисунок 23 – Коррелятивный график зависимости коэффициента разбухания нефти от размеров ее молекул и концентрации углекислого газа по R. Simon

Как видно из графика, разбухание тем выше, чем ниже размер молекул нефти.

Разбухание нефти при взаимодействии с жидкой углекислотой снижается. Это проиллюстрировано, к примеру, в работе F.T.H. Chung [51] (рис. 24, линия «23,9 °С» в интервале давлений от 7 до 28 МПа). Исследования проводились на нефти месторождения Barlett (плотность - 954,1 кг/м^3).

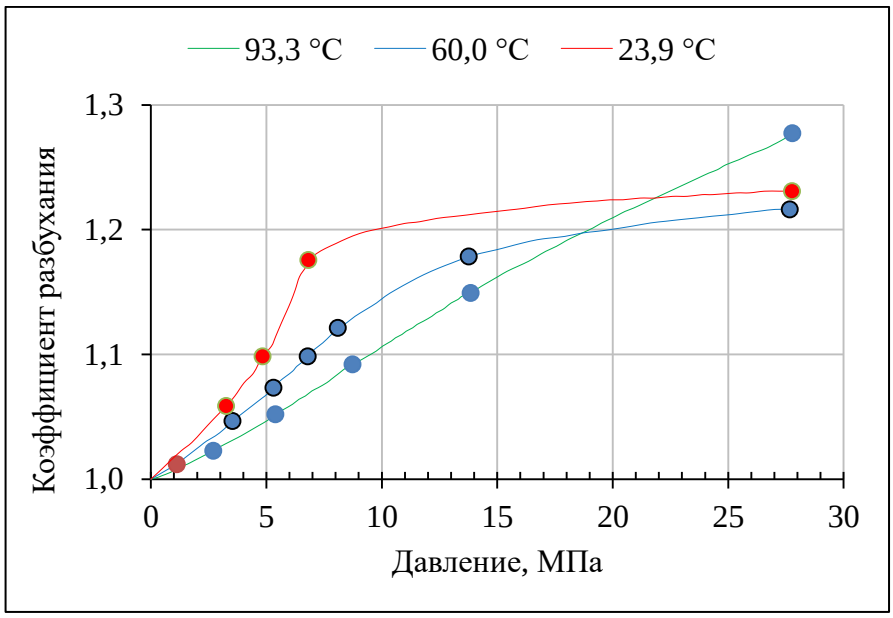


Рисунок 24 - Коэффициент разбухания нефти месторождения Barlett

К сожалению, в литературе не так много обобщающих работ по объемным коэффициентам и коэффициентам сжимаемости смесей. К наиболее значимой можно отнести работу И.М. Амерханова [1] (описание приведено в предыдущем абзаце). Обобщенные графики приведены на рис. 25.

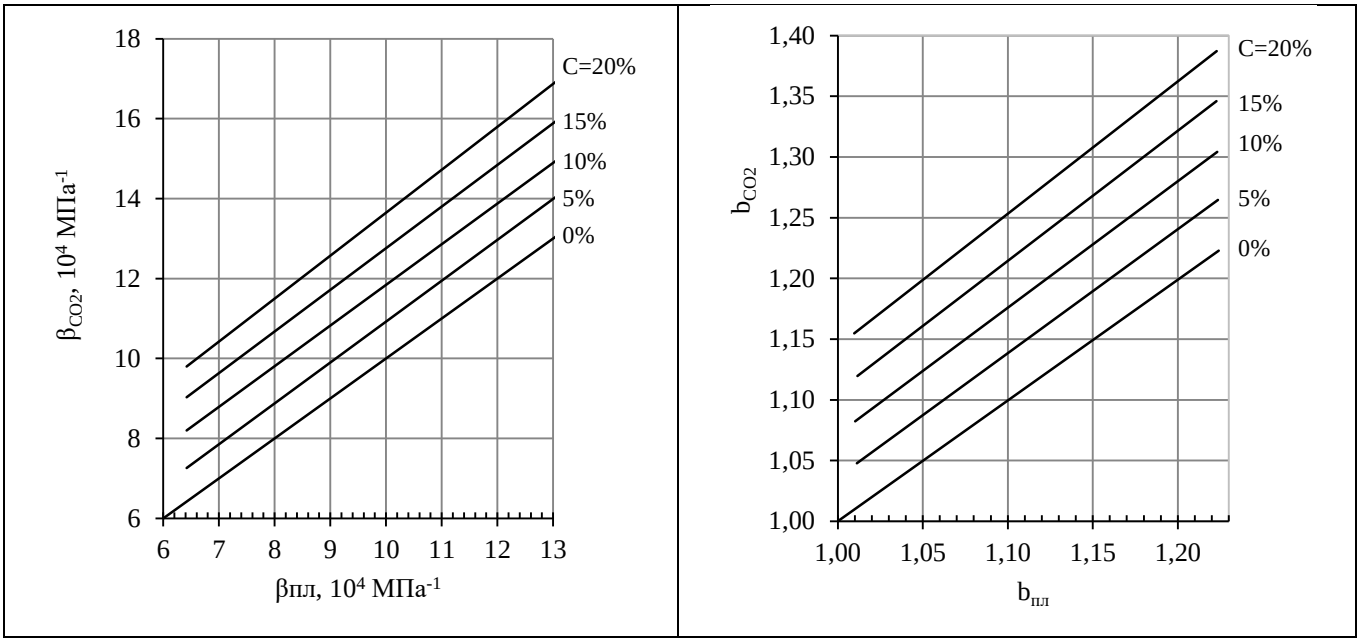


Рисунок 25 - Коррелятивные графики зависимости объемных параметров пластовых нефтей от концентрации углекислоты по И.М. Амерханову
с – концентрация углекислоты; β – коэффициент сжимаемости; b – объемный коэффициент; пл – в пластовых условиях; CO_2 – после насыщения углекислотой

Как видно из графиков, коэффициент сжимаемости и объемный коэффициент растут практически линейно при увеличении концентрации углекислоты.

Данных по изменению этих параметров при несмешивающемся взаимодействии с жидкой углекислотой для тяжелых и легких фаз автору обнаружить не удалось.

1.4.2 Влияние углекислоты на выпадение асфальтенов

Среди прочих реагентов, вызывающих дестабилизацию асфальтенов в процессах газовых МУН, углекислый газ занимает особо место; так, в работе [42] указывается, что углекислота активирует выпадение асфальтенов наиболее интенсивно в сравнении с другими газами (азот, индивидуальные углеводороды, ПНГ). Можно выделить два направления, по которым работают исследователи в этой области: построение фазовой огибающей асфальтенов и определение количественной динамики выпадения асфальтенов в зависимости от концентрации реагента.

Примеров работ по исследованию фазовых огибающих достаточно много; так, к примеру, авторы работы [117], стоящие на позициях термодинамической коллоидной модели,

приводят следующие экспериментальные данные по нефти с достаточно высоким содержанием асфальтенов – 13,36% (рис. 26).

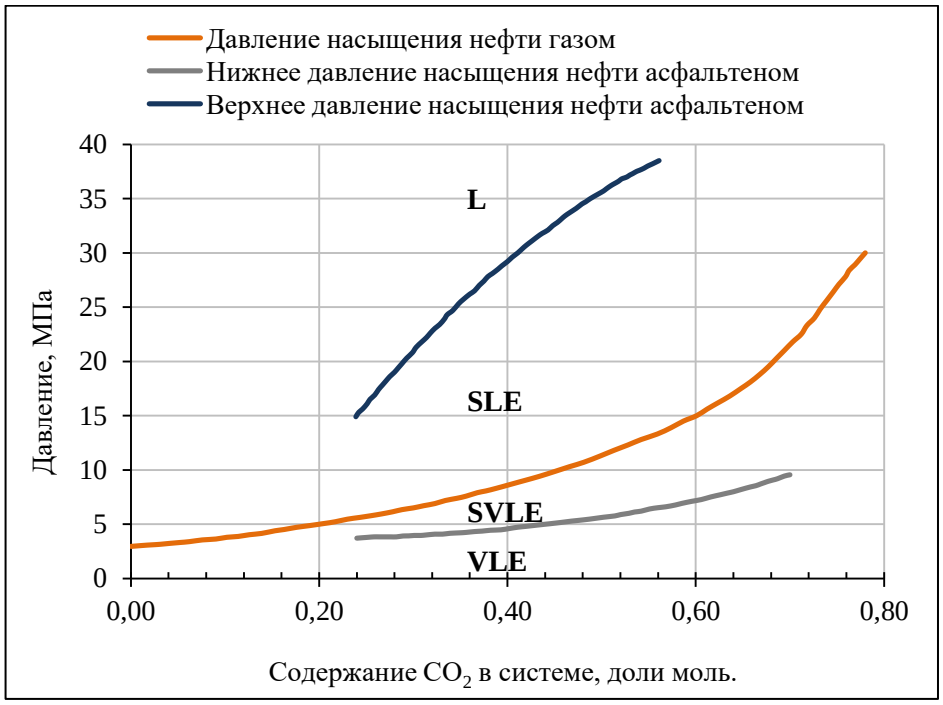


Рисунок 26 – Pz-диаграмма выпадения асфальтенов в зависимости от концентрации углекислоты в нефти

На графике видно, что до концентрации углекислоты ≈0,2%, выпадения асфальтенов не наблюдается в связи с их стабильностью. При увеличении концентрации углекислоты, кривые UOP и LOP растут в связи с ростом газосодержания нефти и соответствующим изменением объемного поведения и динамики разгазирования флюида. Подобные результаты экспериментальных исследований можно найти в работах [54, 65].

Исследование количества выпадающих асфальтенов в динамике снижения давления или увеличения концентрации реагента традиционно проводится гравиметрическим методом – наиболее доступном количественном методе анализа выпадения асфальтенов в пластовых флюидах [44, 112]. Суть гравиметрического анализа заключается в серии однократных сепараций пробы на различных ступенях давления или при разных концентрациях реагента после длительного отстаивания пробы в PVT-ячейке (не менее 24 часов по рекомендация K.S. Pederson [100]). Сепарированная нефть анализируется на содержание асфальтенов методами, выбранными исследователем (IP 469/01, ASTM D6560-IP 143, или другие). Однако необходимо чутко различать разницу дестабилизации асфальтенов в процессах одно- и многократного смешения.

В ряде работ исследования выпадения асфальтенов проводились в режиме однократного смешения в области одноконтактного или в ближней области многонтактного смешения. Так, в работе [109] приводятся результаты исследований выпадения асфальтенов нефти

месторождения Weyburn при смешении нефти и углекислого газа при давлении 16 МПа и температуре 61 °С (таким образом, углекислота находилась в сверхкритическом состоянии):

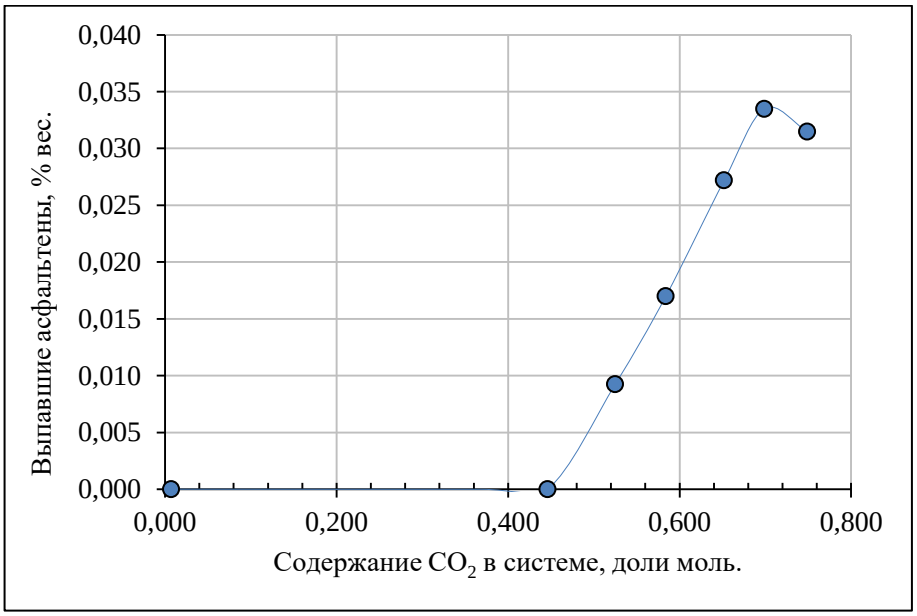


Рисунок 27 – Динамика выпадения асфальтенов нефти месторождения Weyburn при смешении с углекислотой в пластовых условиях

Как видно из рисунка, по мере увеличения количества углекислоты, побывавшей в контакте с нефтью, количество выпавших асфальтенов увеличивается практически линейно. На границе области одноконтактной смесимости (65% углекислоты в смеси), выпадение асфальтенов максимально; в ближней двухфазной зоне количество выпавших асфальтенов несколько снижается. Подобные же результаты приведены в работе [95].

Увеличение количества выпавших асфальтенов в области одноконтактной смесимости объясняется их дестабилизацией за счет увеличения количества легких компонентов системы. Снижение интенсивности выпадения в ближней двухфазной зоне объясняется снижением количества легких компонентов в нефтяной фазе (механизм разгазирования).

В работе [55] авторы провели замечательное исследование: определили динамику выпадения асфальтенов в области одноконтактной смесимости нефти и углекислого газа и экспериментально сравнили ее с динамикой выпадения асфальтенов в процессах многократного смешения. Результаты анализа приведены на рис. 28.

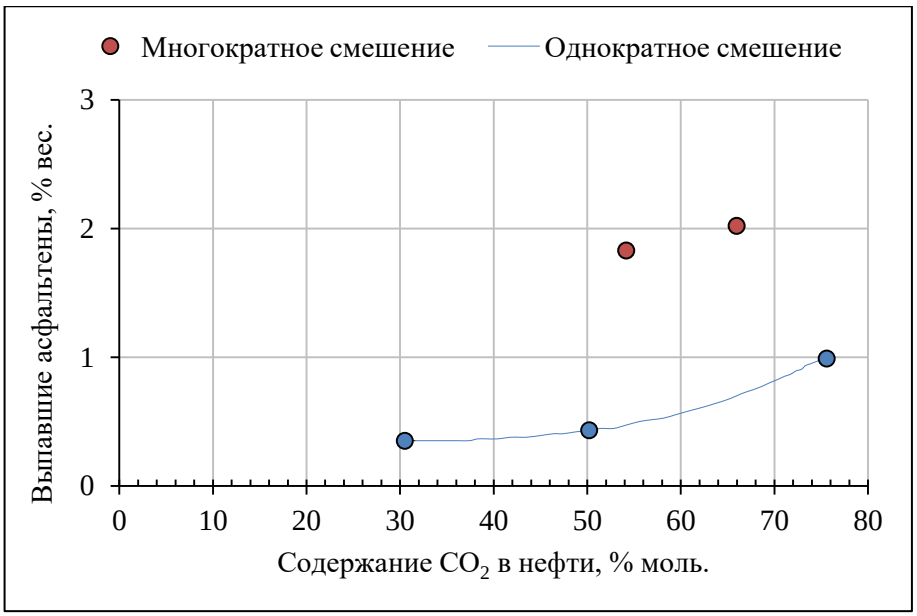


Рисунок 28 – Сравнение динамики выпадения асфальтенов в процессах одно- и многократного смешения

Как видно из рисунка, при многократном смешении количество выпавших асфальтенов в 3-4 раза выше, чем при смешении однократном. Это также хорошо объясняется с точки зрения массообмена между фазами: в процессе разгазирования паровая углекислотная фаза насыщается легкими алкановыми компонентами нефти, что приводит к усилению выпадения асфальтенов.

Интересную зависимость приводит T.G. Monger в работе [90] (рис. 29). Зависимость построена по результатам исследований 17 проб нефти.

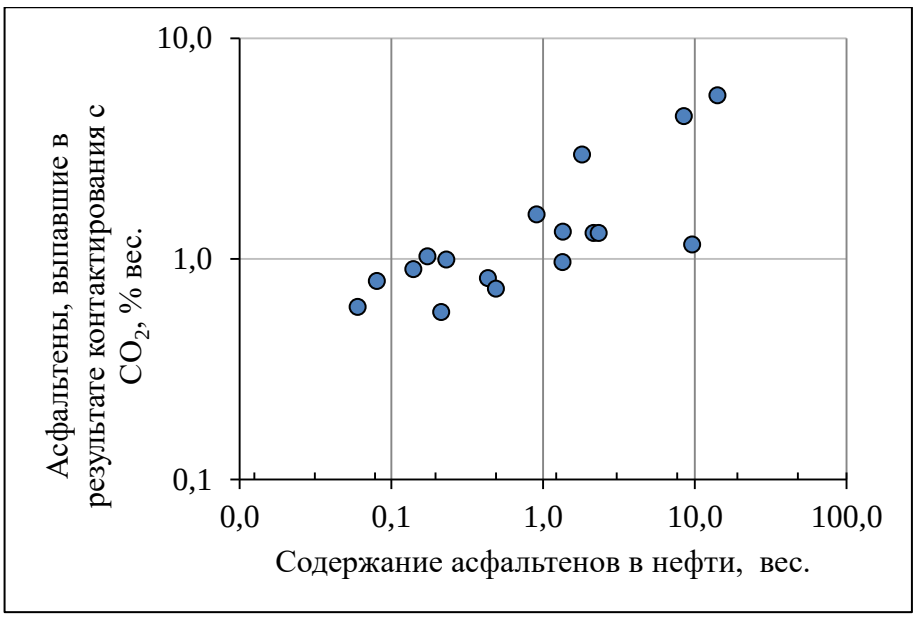


Рисунок 29 – Зависимость количества асфальтенов, выпавших в процессе развития многоконтактной смесимости, от содержания асфальтенов в дегазированной нефти

Как видно из рисунка, при развитии многоконтактной смесимости наблюдается близкая к линейной зависимость количества выпавших асфальтенов от количества асфальтенов, содержащихся в нефти.

Необходимо отметить также следующий момент: известно, что понижение pH нефти дестабилизирует асфальтены в связи с изменением межфазного натяжения на границе «асфальтеновая ССЕ – дисперсионная среда» [43]. При смешении нефти и углекислоты, последняя может контактировать со связанной водой (в случае лабораторных исследований) или с пластовыми водами месторождения и образовать угольную кислоту. Это также может вносить вклад в выпадение асфальтенов и их устойчивость.

1.4.3 Влияние углекислоты на кристаллизацию парафинов

Углекислота является относительно легким компонентом, который увеличивает растворяющую способность флюида по отношению к парафиновым компонентам, что подтверждается большим количеством работ. Так, М.В. Мамуна [19] приводит данные по модели «керосин – парафин» с температурой насыщения парафином, равной 18°С. При насыщении раствора углекислым газом до давления 0,5 МПа температура насыщения понизилась до 15,8°С. A. Hosseinipour и др. в работе [69] исследовавшие влияние углекислоты на кристаллизацию парафинов в нефтях малайзийских месторождений, приводит следующие данные. Насыщение нефтей с ТННП от 26,5 до 52,5°С в интервалах давлений от 0,1 до 46 МПа приводит к снижению ТННП в среднем на 8,5 °С. Аналогичные результаты приводятся в работе [70] по нефтям китайских месторождений, насыщение которых углекислотой привело к снижению ТННП с 53,4 до 43,2 °С.

Однако приведенные работы проводились на относительно легких смесях с низкими концентрациями АСВ. В литературе крайне мало информации о влиянии углекислоты на парафинизацию высоковязкой нефти. По всей видимости, это связано с тем, что данная проблема не встречается так часто, как парафинизация относительно легких нефтей.

1.5 К вопросу об используемой терминологии при определении методов исследований

В данной работе при определении применяемых методов исследований, автор использует следующую классификацию, выработанную на основе анализа зарубежной литературы (к примеру, [43, 89, 114]), предложений ведущих зарубежных компаний и институтов (Corelab, Schlumberger, Baker Hughes, Institute for Energy Technology, Rice University, Heriot-Watt University и многих других) и лекций достойных специалистов (K. Potsch,

заслуженный лектор SPE, B. Moffatt, директор Petrophase Ltd, F. Montel, Ассоциация профессоров Total):

- Стандартный PVT-анализ;
- Обеспечение потока;
- Специальный PVT-анализ.

Стандартный PVT-анализ (англ. Routine PVT) – комплекс лабораторных исследований, направленный на исследование фазового поведения жидкость – пар, объемного поведения, физико-химических свойств и компонентного состава пластовых флюидов. На территории Российской Федерации проведение Стандартного PVT-анализа пластовых нефтей регулирует ОСТ 153-39.2-048-2003 «Нефть. Исследование пластовых флюидов».

Фазовые переходы жидкость-твердое тело пластовых углеводородных флюидов являются предметом отдельной дисциплины под названием «Обеспечение потока» (англ. Flow Assurance), соответственно, лабораторные исследования фазового поведения классифицируются как «лабораторные исследования по направлению Обеспечение потока» (англ. Flow assurance laboratory studies).

Согласно D. Sloah [107] термин «Обеспечение потока» был введен в 1995 г. компанией Petrobraz. В 2003 г. J. Brill (Университет Талсы, США) поставил вопрос об утверждении этой новой научной дисциплины. В современном понимании, Обеспечение потока является комплексным процессом, направленным на борьбу с осложнениями на пути движения добываемого флюида от пласта до места переработки. Основными задачами Обеспечения потока является борьба с образованием твердых органических (асфальтены, парафины, гидраты) и неорганических (соли, песчаные пробки) отложений, реологические свойства флюидов, эмульсообразование, коррозионные и эрозионные процессы. К лабораторным исследованиям по направлению Обеспечение потока относятся исследования фазового поведения парафинов, асфальтенов и гидратов, эмульсий и реологических характеристик флюидов.

Исследования процессов смесимости нефти с газообразными или жидкими реагентами выполняются в рамках Специального PVT-анализа (англ. Special/EOR/Gas Injection PVT). В направление входят такие анализы, как одно- и многократная смесимость, тесты Slim Tube, Rising Bubble Apparatus Test и некоторые другие.

В данной работе проведены эксперименты по каждому из трех указанных направлений.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

2.1 Сведения об условиях отбора проб флюидов

Отбор проб флюидов из скважины проводился специалистами ИТЦ АНГЛИ С(А)ФУ при механизированном способе эксплуатации скважины. В связи с невозможностью отбора представительных глубинных проб, для исследований были отобраны:

- устьевая проба нефти в объеме 5 литров;

- 7 устьевых проб нефти под давлением 17,0 кгс/см^2 в герметичные камеры пробоотборника СИМСП-20ВМ;

- устьевая проба газа из затрубного пространства под давлением 8,5 кг/см^2 в объеме 16 литров.

Сведения о пласте и скважине приведены в табл. 3.

Таблица 3 – Сведения о пласте и скважине

Возраст отложений	В1
Пластовое давление, МПа	16,00
Пластовая температура, °С	30,00
Интервал перфорации, м	1582 – 1600
Трубное давление , кгс/см^2	17,00
Затрубное давление, кгс/см^2	8,500
Способ эксплуатации	Штанговый винтовой насос

2.2 Исследование свойств исходной нефти

2.2.1 Создание и стандартный PVT-анализ рекомбинированных проб пластового флюида

Создание и PVT-анализ рекомбинированной пробы пластового флюида проводились на установке PVT 3000-L фирмы Chandler Engineering, США. С этой целью в установку PVT переводились пробы нефти из пробоотборников СИМСП-20ВМ, которые при перемешивании донасыщались устьевым газом до достижения заданного давления насыщения 1,77 МПа.

Установка PVT 3000-L представляет собой комплекс оборудования, включающий:

- ячейки высокого давления с возвратно-поступательными магнитными мешалками;

- капиллярный вискозиметр;

- цифровой плотномер;

- ультразвуковую ячейку ARS;

- цифровую видеосистему;

- персональный компьютер с программным обеспечением для управления установкой.

Рабочее давление системы – 103,4 МПа, рабочая температура: 204 °С.

Схема узлов установки представлена на рис. 30.

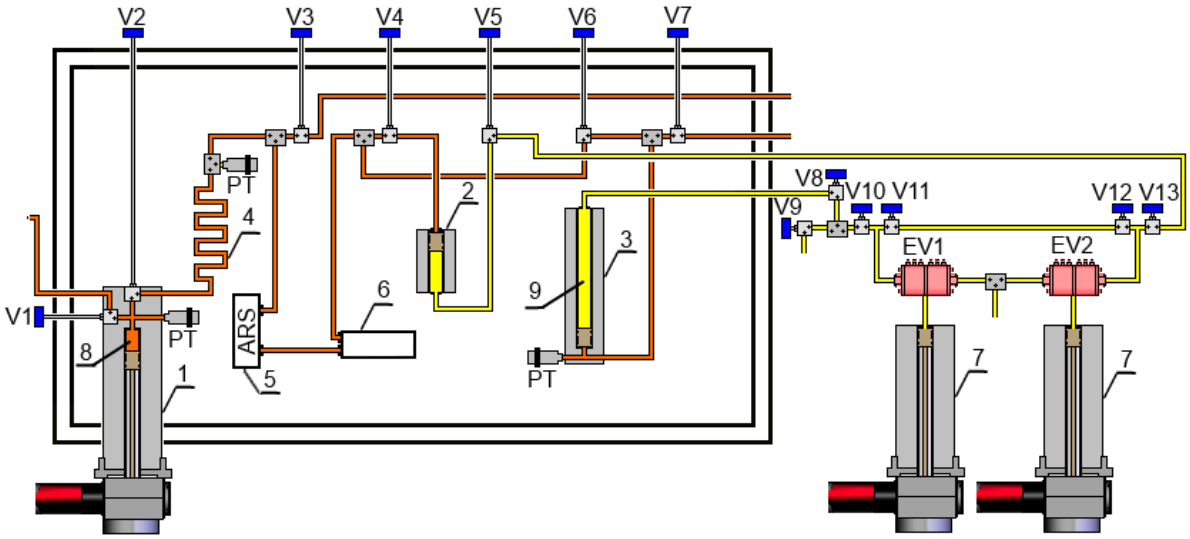


Рисунок 30 –Схема узлов установки PVT 3000-L Chandler Engineering
V1-V13 – игольчатые вентили; EV1-EV2 - электронные клапаны; 1 – насосная ячейка; 2 – вспомогательная ячейка с плавающим поршнем; 3 – миниячейка; 4 – капиллярный вискозиметр; 5 – ультразвуковая система регистрации твердой фазы; 6 – цифровой плотномер; 7 – двухцилиндровый цифровой насос

Рекомбинация проб пластового флюида производилась согласно п.8.2 ОСТ 153-39.2-048-2003. Для создания рекомбинированных проб нефти в лаборатории принято значение начального давления насыщения для пластовой нефти, равное 1,77 МПа.

После приготовления рекомбинированной пробы, избыточные объемы пластовой нефти выгружались в пробоотборники СИМСП-20ВМ для последующих исследований.

PVT-анализ пробы пластовой нефти проводилось по комплексу Б, согласно ОСТ 153-39.2-048-2003. Определение вязкости и плотности, исследование PV-соотношений и стандартная сепарация проводилась при пластовой температуре 30 °С. Значение вязкости и плотности при давлении насыщения определено методом экстраполяции. Расчет компонентного состава пластового флюида выполнен согласно [4].

2.2.2 Анализ дегазированной нефти

Физико-химический анализ сепарированной нефти проводился по ГОСТам 33-00; 20287-91; 11851-85; 23683-89; 2477-65; 6370-83; 5985-79; 21534-76; 6356-75; 2177-99; Р50802-95; Р 51947-02; ОСТ 153-39.2-048-2003; ISO 12185:1996.

Содержание асфальтенов в сепарированной нефти определялось по Маркуссону-Саханову; осадителем выступал петролейный эфир, экстракция проводилась хлороформом.

Деасфальтизированная нефть переносилась на хроматографическую колонку, масляная часть промывалась нефрасом; силикагелевые смолы вымывались спиртотолуольной смесью в соотношении 1:1.

Исследования реологических свойств сепарированной нефти выполнялись на реометре типа BROOKFIELD модели PVS согласно РД 39-0147103-329-86. и инструкции к реометру. Исследования выполнялись по наклонной прямой (при линейном во времени изменении градиента скорости) на прямом и обратном ходе реометра с измерительным инструментом статор/ротор PVS-B5-D-HC.

Сепарированная нефть исследовалась методом инфракрасной спектроскопии. Записывались ИК-спектры с использованием ИК-Фурье-спектрометра Vertex 70 (Bruker, Германия) и приставки нарушенного полного внутреннего отражения GladiATR (Pike Tech., США). Условия записи спектров: диапазон 4000-400 $см^{-1}$, разрешение 4 $см^{-1}$, 128 сканирований.

2.3 Исследование свойств смесей углекислоты и пластовой нефти

2.3.1 Специальный PVT-анализ проб смесей углекислоты и пластовой нефти

Создание и исследование проб смесей углекислоты и пластовой нефти так же проводились на установке PVT 3000-L.

Для приготовлении смеси углекислоты и пластовой нефти, рекомбинированная проба пластовой нефти из пробоотборника СИМСП-20ВМ помещалась в основную ячейку 1. Газообразный углекислый газ из баллона загружался во вспомогательную ячейку 2 и сжижался при повышении давления. Смешение углекислоты и нефти происходило при открытых вентилях V6 и V2 и работе насосной и вспомогательной ячеек в режиме синхронной перекачки. Контроль концентрации углекислоты в смеси производился объемным методом.

После закачки необходимого объема углекислоты в насосную ячейку, ячейка перекрывалась вентилем V2 и компоненты перемешивались при помощи магнитной мешалки в течении длительного времени.

Комплекс исследований каждой смеси включал в себя определение вязкости и плотности, исследования PV-соотношений и однократную сепарацию. Исследования проводились при пластовой температуре и в интервале давлений от 8 до 35 МПа. Значение вязкости и плотности при давлении насыщения определено методом экстраполяции.

Были приготовлены пробы смесей с концентрациями углекислоты 10, 26, 42, 58 и 75% вес. При концентрации углекислоты выше 10% полной смесимости компонентов при заданных условиях не наступало, происходило разделение смеси на две жидкие фазы: легкую углекислотную и тяжелую нефтяную. В связи с этим, исследования проводились раздельно по каждой жидкой фазе смеси с точным определением объема каждой фазы.

Объем тяжелой фазы определялся при перекачке смеси из насосной во вспомогательную ячейку. В связи с большой разницей вязкостей фаз, при поступлении тяжелой нефтяной фазы в капиллярный вискозиметр 4 регистрировался скачок вязкости. Объем ячейки, соответствующий этому скачку, являлся объемом тяжелой фазы. Объем легкой фазы вычислялся из разности объемов смеси и объема тяжелой фазы. Для более точного определения объемов фаз, после перемешивания пробы некоторое время отстаивались для достижения точной границы раздела фаз.

Замерить вязкость легких фаз по всем смесям на ступенях давлений не представилось возможным, так как значения выходят за пределы минимально возможного диапазона (0,3 мПа×с) для установки PVT 3000-L. Также не представилось возможным проведение однократной сепарации легкой фазы при концентрации углекислоты 26% ввиду крайне малого ее объема и высокого объемного коэффициента.

2.3.2 Анализ дегазированных фаз

Физико-химический анализ сепарированных фаз проводился по ГОСТам 33-00; 11851-85; ISO 12185:1996. Условия выделения асфальтенов и смол аналогичны условиям исследования исходной нефти.

Сепарированные легкая и тяжелая фаза смеси с концентрацией углекислоты 75% исследовались методом инфракрасной спектроскопии. Условия записи спектров аналогичны условиям анализа исходной нефти.

Важнейшее значение имеет тот факт, что сепарированная легкая фаза была бледно-желтого цвета, практически прозрачная. На дне стеклянного сепаратора во время сепарации происходило образование черного осадка в виде несцепленных друг с другом частиц, во время перемешивания свободно перемещающихся на дне пробирки и в объеме пробы. Перед определением содержания компонентов в легкой фазе, проба интенсивно перемешивалась до однородного состояния, после чего бралась навеска для исследований. Цвет легкой фазы и наличие осадка говорит о том, что процедура сепарации нарушила равновесное состояние асфальтенов и смол; в дегазированной легкой фазе асфальтены и смолы, как самые красящие компоненты нефти, практически не растворимы.

2.3.3 Методика расчета гравиметрического исследования

Для приведения результатов массообмена и осаждения асфальтенов, парафинов и смол к исходной пластовой нефти необходимо провести расчет с использованием данных однократной сепарации. Ниже представлен вывод расчета гравиметрического исследования для асфальтенов.

Массовые концентрации асфальтенов в дегазированной и пластовой нефти определяются формулой:

$$A_{os} = \frac{m_{As}}{m_{os}} \cdot 100\%; \tag{2.1}$$

$$A_{or} = \frac{m_{As}}{m_{or}} \cdot 100\%. \tag{2.2}$$

Масса нефти в пластовых условиях определяется формулой:

$$m_{or} = V_{or} \cdot \rho_{or} = b_o \cdot V_{os} \cdot \rho_{or} = b_o \cdot \frac{m_{os}}{\rho_{os}} \cdot \rho_{or}. \tag{2.3}$$

Из (2.1), (2.2) и (2.3) выводим формулу для перерасчета концентрации асфальтенов на пластовый флюид:

$$A_{or} = \frac{A_{os} \cdot \rho_{os}}{b_o \cdot \rho_{or}}. \tag{2.4}$$

Материальный баланс асфальтенов в двухфазной системе определяется выражением:

$$m_{Aor} = m_{Alr} + m_{Aur} + m_{Ad}. \tag{2.5}$$

Путем простых математических преобразований получаем массу осажденных асфальтенов в пластовых условиях:

$$m_{Ad} = V_{or} \cdot \left(\frac{A_{os} \cdot \rho_{os}}{b_o} - \frac{A_{ls} \cdot \rho_{ls} \cdot K_l}{b_l} - \frac{A_{us} \cdot \rho_{us} \cdot K_u}{b_u} \right). \tag{2.6}$$

где:

$$K_l = \frac{V_{lr}}{V_{or}}; \tag{2.7}$$

$$K_u = \frac{V_{ur}}{V_{or}}. \tag{2.8}$$

Используя выражение (2.6), приведем массу осажденных асфальтенов в весовую концентрацию от исходной пластовой нефти:

$$A_{od} = \frac{\frac{A_{os} \cdot \rho_{os}}{b_o} - \frac{A_{ls} \cdot \rho_{ls} \cdot K_l}{b_l} - \frac{A_{us} \cdot \rho_{us} \cdot K_u}{b_u}}{\rho_{or}}. \quad (2.9)$$

Необходимо отметить некоторую условность термина «оседают» в данном случае. По сути, речь идет о недостатке содержания исходных компонентов пластовой нефти в двухфазной системе, обусловленном материальным балансом.

Допуская, что седиментирующее ССЕ состоят только из асфальтенов, смол и парафинов, рассчитаем массовую концентрацию осажденных ССЕ от исходной пластовой нефти:

$$C_{od} = A_{od} + C_{od} + П_{od}. \quad (2.10)$$

При расчете седиментации в однофазной зоне часть выражения, рассчитывающая вклад легкой фазы, опускается.

С учетом цвета легкой фазы и наличия осадка на дне сепаратора, сделаем предположение, что все асфальтены, смолы и парафины легкой фазы (условная фракция ССЕ) выпали при сепарации. Рассчитать количество осажденных ССЕ легкой фазы в расчете на исходную пластовую нефть можно по формуле:

$$A_{ud} = \frac{A_{us} \cdot \rho_{us} \cdot K_u}{b_u \cdot \rho_{or}}. \quad (2.11)$$

Таким образом, вклад тяжелой фазы будет определяться разностью осажденных ССЕ системы и ССЕ легкой фазы.

2.4 Исследования фазовых переходов парафинов и асфальтенов и процесса седиментации ССЕ

2.4.1 Исследовательское оборудование

Исследование фазовых переходов и процесса седиментации парафинов и асфальтенов в пробах флюидов проводилось на установке AWAI 1000 производства фирмы Sanchez Technologies, Франция.

Лабораторная установка AWAI 1000 представляет собой автоматизированный комплекс оборудования для создания термобарических условий, исследования осаждения твердых частиц в пробе флюида и инжекции химических регентов в пробу. Рабочий диапазон температур: -20…200˚С, рабочее давление: 100 МПа.

Конструктивно установка состоит из:

- системы циркуляции и перемешивания пробы флюида;

- системы микроскопа высокого давления (HPM);

- системы обнаружения твердой фазы (SDS);

- системы фильтрации твердых частиц;

- титровального и инжекционного насосов;

- системы термостатирования;

- автоматической системы управления и обработки данных на базе персонального компьютера.

2.4.1.1 Система циркуляции флюида

Система циркуляции и перемешивания флюида состоит из двух шприцевых насосов STIGMA, набора пневматических клапанов, ручных игольчатых вентилей и системы фитингов и трубок. Каждый насос оборудован мешалкой типа «коронка», прикрепленной к торцу плунжера.

Схема узлов установки AWAI 1000 представлена на рис. 31.

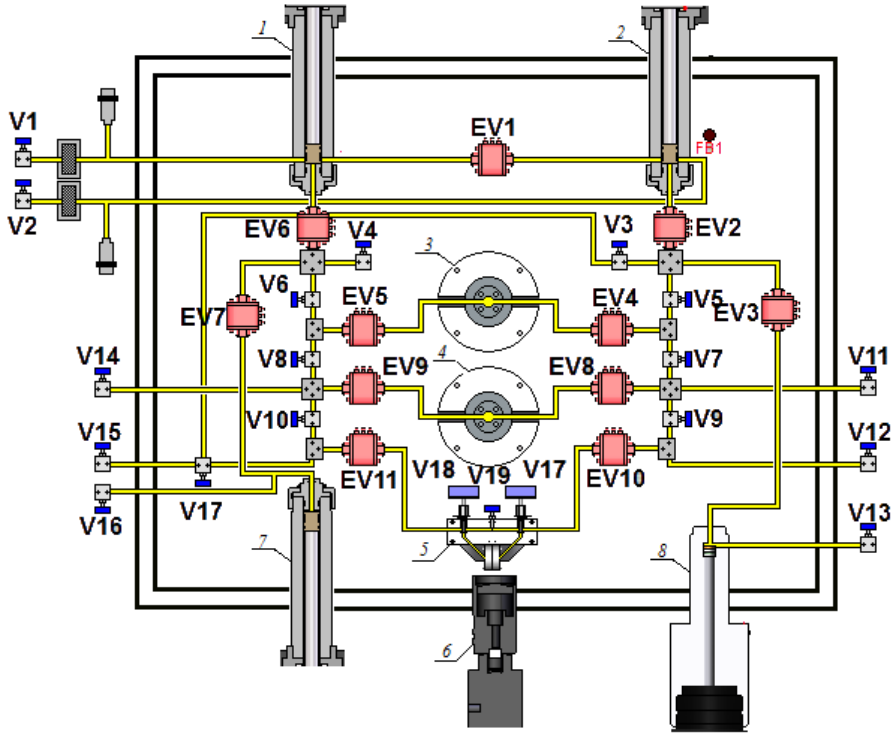


Рисунок 31 – Схема узлов установки AWAI 1000
EV1…11 – пневматические клапана; V1…19 – ручные игольчатые вентили;
1 – нагнетательный циркуляционный насос; 2 – всасывающий циркуляционный насос; 3 – Инфракрасная (ИР) ячейка; 4 – визуальная ячейка; 5 – ячейка фильтра высокого давления; 6 – микроскоп; 7 – титровальный насос; 8 – инжекционный насос

2.4.1.2 Система обнаружения твердой фазы

Система обнаружения твердой фазы (SDS) позволяет фиксировать моменты фазовых переходов в пробе флюида фотометрическим методом. Система состоит из ИР-ячейки и оптического измерителя Newport 1918-R. Схема системы SDS представлена на рис. 32.

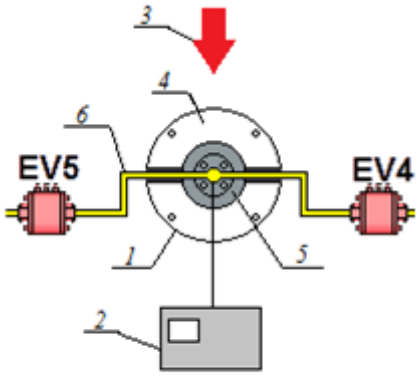


Рисунок 32 – Схема системы SDS

1 – визуальная ячейка высокого давления; 2 – оптический измеритель; 3 – источник света; 4 – обогревательный кожух; 5 – стальная ячейка с сапфировыми стеклами; 6 – трубки

Схема стальной ячейки с сапфировыми стеклами приведена на рис. 33.

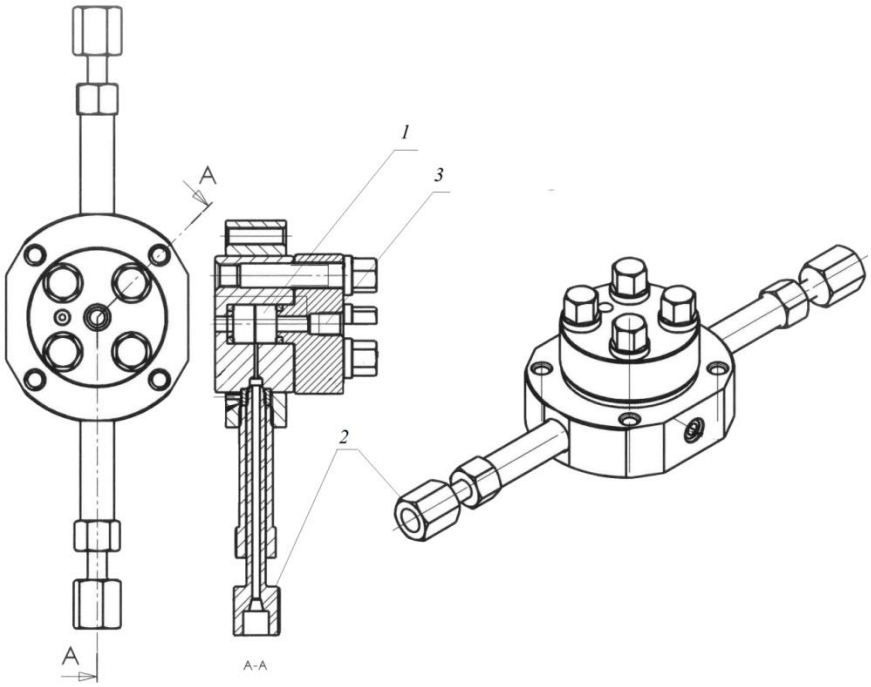


Рисунок 33 – Схема стальной ячейки с сапфировыми стеклами

1 – сапфировые стекла; 2 – циркуляционные трубки; 3 – посадочное место для оптического кабеля

Во время исследований жидкость протекает между циркуляционными насосами, проходя через область между сапфировыми стеклами стальной ячейки. В ячейку подведен оптический кабель, по которому подается световой поток, пересекающий пробу флюида. Оптический измеритель фиксирует мощность проходящего светового потока. При фазовых переходах в пробе флюида образуются твердые частицы, которые поглощают и рассеивают проходящий инфракрасный сигнал, что выражается в резком падении мощности инфракрасного сигнала.

2.4.1.3 Система микроскопа ячейки высокого давления

Система микроскопа высокого давления (HPM) позволяет описывать динамику образования и оседания твердой фазы в режиме реального времени. Система состоит из визуальной ячейки высокого давления и микроскопа Navitar UMR-5. Схема системы HPM приведена на рис. 34.

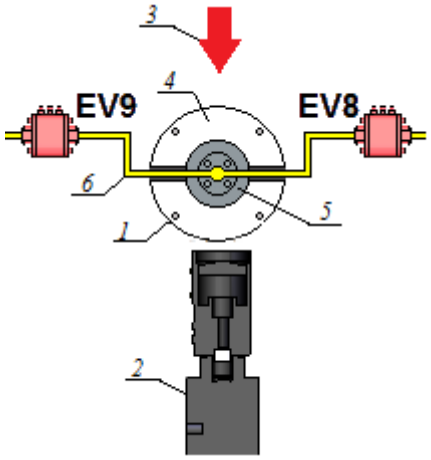


Рисунок 34 – Схема системы HPM

1 – визуальная ячейка высокого давления; 2 – микроскоп; 3 – источник света;
4 – обогревательный кожух; 5 – стальная ячейка с сапфировыми стеклами;
6 – трубки

Схема стальной ячейки с сапфировыми стеклами приведена на рис. 33.

Во время исследований жидкость перетекает между циркуляционными насосами, проходя через область между сапфировыми стеклами стальной ячейки. В ячейку подведен оптический кабель, по которому подается световой поток, пересекающий пробу флюида. Микроскоп фиксирует снимки просвечиваемой области пробы. Оптическая система (обработка изображения, микроскоп, ячейка и подсветка) оптимизированы для изучения нефтяных флюидов.

2.4.1.4 Система фильтрации твердых частиц

Фильтрационный метод исследования фазовых переходов тяжелых компонентов заключается в измерении перетока и разницы давлений в системе двух циркуляционных насосов, соединенных через фильтрующий элемент. Кроме того, фильтрующая ячейка необходима для очистки пробы флюида от механических примесей. Согласно СТО РМНТК 153-39.2-001-2003 «Нефть. Методы исследования парафинистых нефтей» метод используется для регистрации фазовых переходов лишь тогда, когда интерпретация результатов других методов затруднена.

Система фильтрации твердых частиц состоит из ячейки фильтра высокого давления и фильтрующего элемента. Схема ячейки фильтра высокого давления представлена на рис. 35.

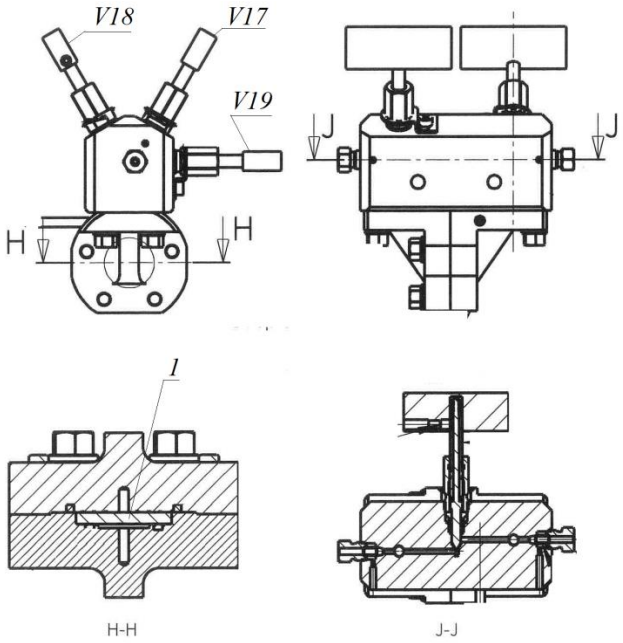


Рисунок 35 – Схема ячейки фильтра высокого давления

1 – фильтрующий диск; V17…19 – ручные игольчатые вентили

2.4.1.5 Титровальный и инжекционный насос

Титровальный и инжекционный насосы предназначены для химических исследований процесса образования твердой фазы в пробе флюида.

Титровальный насос STIGMA предназначен для опытов титрования пробы флюида.

Положение насоса внизу установки и расположение головки насоса вверху насоса позволяет проводить опыты разгазирования глубинных проб.

Инжекционный насос предназначен для опытов инжекции химических реагентов в пробу флюида.

2.4.1.6 Система термостатирования

Управление температурой установки производится термостатом Lauda RP855.

Насос термостата циркулирует теплоноситель из ванны термостата по следующей схеме: обогревательный кожух визуальной ячейки - обогревательный кожух ИР-ячейки - теплообменник установки. Тепло внутри установки равномерно распределяется вентилятором. Контроль температуры производится 5 термопарами, установленными в визуальной ячейке, ИР-ячейке, в фильтре высокого давления, на внутренней стенке установки и в термостате.

2.4.1.7 Автоматическая система управления и обработки данных на базе персонального компьютера

Управление и обработка данных производится комплексом программного обеспечения на базе операционной системы Microsoft Windows 7. Комплекс программного обеспечения представлен тремя взаимосвязанными программными продуктами: «FALCON», «ARITHMEO» и «ELLIX»

Программное обеспечение «FALCON» предназначено для управления установкой, контроля параметров и записи и сохранения данных. Запись данных производится в режиме реального времени. Данные сохраняются в формате Excel.

Программное обеспечение «ARITHMEO» предназначено для управления микроскопом ячейки высокого давления, настройки изображения и фиксации снимков.

Изображение с микроскопа настраивается в диалоговом оке настроек изображения по параметрам цвета, яркости, контрастности, выдержки и насыщенности. Система настраивается отдельно для исследования каждого конкретной пробы нефти.

Снимки фиксируются либо в ручном режиме с помощью кнопок ручной фиксации снимков, либо автоматически с помощью специального диалогового окна. В зависимости от настроек, снимки автоматически фиксируются через определенный интервал времени, при изменении давления, объема или температуры.

Программное обеспечение «ELLIX» предназначено для анализа снимков с микроскопа ячейки высокого давления. По результатам анализа представляется информация о количестве твердых частиц, обнаруженных на снимке, и их геометрических параметрах (длина, ширина, периметр и площадь). Данные сохраняются в формате Excel.

Анализ снимков происходит последовательно по ряду критериев:

- начальный критерий: задается тип анализируемых частиц (темные, светлые) и их максимальные размеры;

- критерий фильтрации: задаются минимальные и максимальные размеры искажений изображения;

- критерий разделения: задается максимальный размер частиц в кластере;

- критерий граничных объектов: задаются критерии анализа частиц на границе изображений;

- финальный критерий: ручная настройка фильтрации частиц.

При анализе частиц возможно использовать произвольные формы, проводимые по границе «частица – среда», либо модельные: круговые, эллиптические, прямоугольные, треугольные и др.

2.4.2 Исследование пробы пластовой нефти

Для проведения исследований исходной пластовой нефти в установку AWAI 1000 из установки PVT 3000-L переводился объем пробы, необходимый для исследования. Перевод осуществлялся через байпасную линию основной ячейки установки PVT 3000-L (вентиль V1), соединенной с вентилем V1 установки AWAI 1000.

По пробе пластовой нефти проведены опыты изобарического снижения температуры, изотермического снижения давления и исследование стабильности пробы по отношению к твердой фазе.

Условия проведения экспериментов приведены в табл. 4.

Таблица 4 – Условия проведения экспериментов при исследовании пробы пластовой нефти

Параметр	Значение
Объем загруженной пробы, мл	100,0
Давление перевода пробы, МПа	50,00
Температура перевода пробы, °С	70,00
Опыт изобарического снижения температуры	
Давление исследования, МПа	16,00
Диапазон температур исследования, °С	70,0 – 30,0
Опыт изотермического снижения давления	
Температура исследования, °С	30,00
Диапазон давлений исследования, МПа	80,0 – 5,0
Исследование седиментации	
Диапазон давлений исследования, МПа	35,0 – 5,0
Ступень снижения давления, МПа	5,000
Время отстаивания пробы, час	12,00

2.4.2.1 Опыт изобарического снижения температуры

Опыт изобарического снижения температуры проводился по следующей схеме:

1. Проба стабилизировалась при начальных термобарических условиях исследования;

2. Выставлялись параметры записи данных: данные о работе установки в ПО «ELLIX» записывались каждые 10 секунд; фиксация снимков в ПО «ARITHMEO» осуществлялась автоматически через интервал изменения температуры, равный 0,5 °С;

3. Выставлялась схема движения флюида в установке: перекрывались клапана EV1,EV10 и EV11; перекрывались вентили V5 и V8;

4. нагнетательный насос переводился в режим поддержания постоянного давления исследования; всасывающий насос переводился в режим постоянного потока 0,01 мл/мин; движение флюида осуществлялось из визуальной в ИР-ячейку;

5. снижение температуры осуществлялось со скоростью 0,15°С/мин; данная скорость позволяет производить охлаждение установки равномерно по всему объему.

2.4.2.2 Опыт изотермического снижения

Опыт изотермического снижения давления проводился по следующей схеме:

1. Проба стабилизировалась при начальных термобарических условиях исследования;

2. Выставлялись параметры записи данных: данные о работе установки в ПО «ELLIX» записывались каждые 10 секунд; фиксация снимков в ПО «ARITHMEO» осуществлялась через каждые 0,1 МПа;

3. Выставлялась схема движения флюида: перекрывались клапаны EV1,EV10 и EV11; перекрывались вентили V5 и V8;

4. Нагнетательный насос переводился в режим регулирования давления с постоянной скоростью изменения давления; осуществлялось снижение давления со скоростью 2 атм/мин по рекомендациям работы [43].

Исследование седиментации ССЕ, проводимое по исходной пробе, описано в следующем абзаце совместно с описанием исследований тяжелой фазы.

2.4.3 Исследование седиментации ССЕ

Принципиальная схема визуального исследования седиментации ССЕ исходной пластовой нефти и тяжелой фазы смесей представлена на рис. 36.

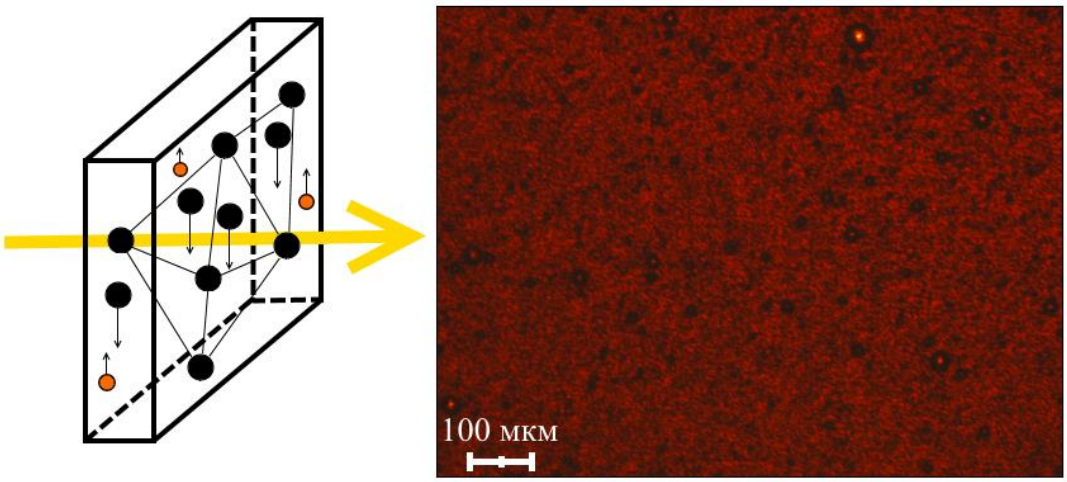


Рисунок 36 – Принципиальная схема визуального исследования седиментации ССЕ (описание в тексте)

Параллелепипедом обозначена область визуальной ячейки, просматриваемая через микроскоп высокого давления. Желтой линией обозначен проходящий луч света. Черными точками обозначены ССЕ; ССЕ, соединенные друг с другом линиями, находятся в стабильном состоянии вязко-упругой структурной сетки. В результате взаимодействия нефти с углекислотой при высоком давлении, часть ССЕ начинают осаждаться на дно визуальной ячейки (частички со стрелкой вниз). При снижении давления, в тяжелой фазе начинают образовываться и всплывать микрокапли легкой фазы (обозначены оранжевыми кружками со стрелкой вверх). Особо интенсивное образование таких капель происходит при снижении давления ниже 25 МПа.

Исследование седиментации ССЕ проводилось по следующей схеме:

1. Проба стабилизировалась при начальных термобарических условиях исследования;

2. Выставлялись параметры записи данных: данные о работе установки в ПО «ELLIX» записывались каждые 10 секунд; фиксация снимков на ступени давления в ПО «ARITHMEO» осуществлялась через каждые 30 секунд;

3. Выставлялась схема движения флюида в установке: перекрывались клапана EV1, EV4, EV5, EV8, EV9, EV10 и вентиля V3, V9, V10;

4. Перекрывались клапана EV8 и EV9 для проведения исследования стабильности на ступени давления; проба отстаивалась в течении 12 часов;

5. Клапана EV8 и EV9 открывались; Нагнетательный насос переводился в режим регулирования давления с постоянной скоростью изменения давления; осуществлялось снижение давления со скоростью 2 атм/мин до выхода на следующую ступень давления;

6. Шаги 4 и 5 повторялись до достижения конечного давления исследования.

По результатам анализа регистрировалось процентное количество от общей площади снимка и геометрические размеры седиментирующей твердой фазы, а также скорость

седиментации, которая определялась по сдвигу центра частиц во времени. Относительная площадь седиментирующих ССЕ рассчитывалось по количеству ССЕ, которое седиментировало в области просмотра микроскопа с начала фиксации до достижения верхними частицами нижнего края просматриваемой области. В связи с большим количеством и малыми размерами частиц ССЕ, близкими к разрешающей способности микроскопа, подробно проанализировать их геометрическую форму не представилось возможным; именно поэтому дальнейшие расчеты проводятся по монодисперсным частицам При анализе в ПО Ellix принималась модель окружности для описания границ частиц.

Исследования проводились только по тяжелой фазе в связи со следующим обстоятельством: как указывалась выше, процессы неравновесного массообмена между тяжелой и легкой фазами инициируются при изменении термобарических условий; снижение давления приводит к расслаиванию каждой из фаз: в тяжелой фазе образуются капли легкой фазы, в легкой, соответственно – капли тяжелой фазы. При образовании капель тяжелой фазы в легкой фазе, первая интенсивно налипала на смотровое окно ячейки, искажала изображение и не позволяла наблюдать за состоянием фазы (рис.37).

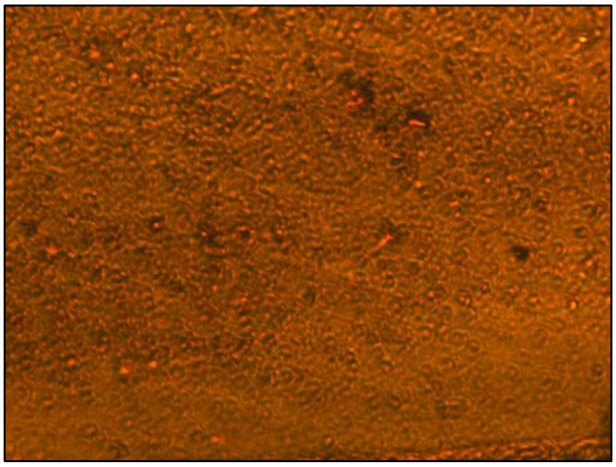


Рисунок 37 – Состояние области просмотра микроскопа во время наблюдения за легкой фазой

Впервые подобный метод исследования был предложен М.Д. Штофом с соавторами в 1985 г. в работе [37]. К сожалению, ввиду несовершенства техники тех лет и очевидного отсутствия у авторов автоматизированных инструментов анализа снимков, они не привели конкретных результатов анализа и ограничились качественным описанием наблюдаемых процессов.

Ниже представлен вывод расчетов для определения плотности седиментирующих ССЕ и их процентного количества в тяжелой фазе.

Согласно закону Стокса, постоянная скорость гравитационной седиментации шарообразной частицы определяется выражением вида [33]:

$$v = \frac{g \cdot V_p \cdot \Delta\rho}{6 \cdot \pi \cdot \mu \cdot r_p}; \tag{2.12}$$

где:

$\Delta\rho$ - разность плотностей частицы ρ_p и среды ρ_m; кг/м^3.

Объем шарообразной частиц радиусом r_p рассчитывается по формуле:

$$V_p = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_p^3 = \frac{4}{3 \cdot \sqrt{\pi}} \cdot S_p^{\frac{3}{2}}. \tag{2.13}$$

Подставляя (2.12) и среднюю площадь частиц в формулу (2.13), получаем:

$$\Delta\rho = \frac{9 \cdot \pi \cdot \mu}{2 \cdot g \cdot S_{Ca}}. \tag{2.14}$$

Учитывая, что плотность флюида измерялась после тщательного его перемешивания, представляем плотность тяжелой фазы в виде:

$$\rho_l = \frac{m_m + n_C \cdot m_{Ca}}{V_m + n_C \cdot V_{Ca}}. \tag{2.15}$$

Таким образом, из уравнений (2.14) и (2.15) выводим формулу для расчета плотности частиц ССЕ:

$$\rho_C = \rho_l + \Delta\rho \cdot \left(1 - \frac{n_C \cdot V_{Ca}}{V_f}\right); \tag{2.16}$$

где:

V_f - объем флюида, просматриваемый микроскопом ячейки высокого давления, м^3, рассчитываемый по формуле:

$$V_f = S_f \cdot h. \tag{2.17}$$

Расстояние между сапфировыми смотровыми стеклами визуальной ячейки составляет $2 \cdot 10^{-5}$ м в атмосферных условиях. В данном анализе h принималось независимым от давления в связи со сложностью его замеров в области высоких давлений.

Количество осажденных частиц можно выразить уравнением:

$$n_C = \frac{\sum S_C}{S_{Ca}}. \tag{2.18}$$

С учетом (2.13), (2.17) и (2.18), уравнение (2.16) приобретает конечный вид:

$$\rho_C = \rho_l + \Delta\rho \cdot \left(1 - \frac{4}{3 \cdot \sqrt{\pi}} \cdot \frac{\sum S_C}{S_{Ca}} \cdot \frac{S_{Ca}^{\frac{3}{2}}}{S_f \cdot h}\right) = \rho_l + \Delta\rho \cdot \left(1 - \frac{4}{3 \cdot \sqrt{\pi}} \cdot \frac{\delta \cdot S_{Ca}^{\frac{1}{2}}}{h}\right). \tag{2.19}$$

где

δ - относительная площадь частиц ССЕ, рассчитываемая по формуле:

$$\delta = \frac{\sum S_C}{S_f}. \tag{2.20}$$

Массовый процент осажденных ССЕ относительно тяжелой фазы составляет:

$$C_l = \frac{m_C}{m_l} \cdot 100 = \frac{\rho_C \cdot n_C \cdot V_{Ca}}{\rho_l \cdot V_l} \cdot 100. \tag{2.21}$$

С учетом (2.18) и (2.20) выражение (2.21) приходит к виду:

$$C_l = \frac{\rho_C}{\rho_l} \cdot \frac{\sum S_C}{S_{Ca}} \cdot \frac{4 \cdot S_{Ca}^{\frac{3}{2}}}{3 \cdot \sqrt{\pi} \cdot S_f \cdot h} \cdot 100 = \frac{4}{3 \cdot \sqrt{\pi}} \cdot \frac{\rho_C}{\rho_l} \cdot \frac{\delta \cdot S_{Ca}^{\frac{1}{2}}}{h} \cdot 100. \tag{2.22}$$

Перерасчет массы осажденных ССЕ на исходную пластовую нефть осуществляется по формуле:

$$C_o = \frac{C_l \cdot \rho_l \cdot K_l}{\rho_o}. \tag{2.23}$$

3. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ИСХОДНОЙ ПЛАСТОВОЙ НЕФТИ

3.1 Стандартный PVT-анализ

Основные результаты стандартного PVT-анализа исходной пробы рекомбинированной пробы пластовой нефти представлены в табл. 5. Параметры определялись по результатам PV-теста и однократной сепарации.

Таблица 5 – Основные результаты исследования рекомбинированной пробы пластового флюида

Параметры	Принятые значения
Давление насыщения,[1] МПа	1,80
Коэффициент сжимаемости×10^4,[2] 1/МПа	5,22
Газосодержание [1] - $м^3/м^3$ - $м^3/т$	 2,42 2,51
Потенциальное газосодержание[1], - $м^3/м^3$ - $м^3/т$	 4,61 4,78
Объемный коэффициент пластовой нефти - при пластовом давлении - при давлении насыщения	 1,003 1,010
Плотность пластовой нефти,[1] $кг/м^3$ - при пластовом давлении - при давлении насыщения	 961,4 954,3
Вязкость, мПа×с - при пластовом давлении[1] - давлении насыщения[1] - сепарированной нефти при 20°С	 795 513 1574
Плотность сепарированной нефти, $кг/м^3$	961,1
Плотность газа, расчетная, $кг/м^3$	1,43
1) Значения при пластовой температуре. 2) Среднее значение в интервале от пластового давления до давления насыщения при пластовой температуре	

Физико-химическая характеристика сепарированной нефти представлена в табл. 6.

Таблица 6 – Физико-химическая характеристика сепарированной нефти

Определяемые показатели	Результат анализа	Регламентирующий документ
Плотность обезвоженной нефти при 20°С, кг/м^3	961,1	ISO 12185:1996
Молекулярная масса (условная)	426	ОСТ 153-39.2-048-2003
Вязкость кинематическая, мм^2/с: при 20°С при 30°С	 1638 717,7	ГОСТ 33-00
Температура застывания обезвоженной нефти, °С	Минус 6	ГОСТ 20287– 91
Температура плавления парафина, выделенного из нефти, °С	53,0	ГОСТ 11851-85 (ГОСТ 23683-89)
Содержание: % - парафина - серы -смол силикагелевых - асфальтенов - воды - механических примесей - хлористых солей, мг NaCl / дм^3	 1,86 5,52 49,28 9,27 2,8 0,0070 6803	 ГОСТ 11851-85 ГОСТ Р 51947-2002 ОСТ 153-39.2-048-2003 ОСТ 153-39.2-048-2003 ГОСТ 2477 – 65 ГОСТ 6370-83 ГОСТ 21534-76
Коксуемость, %	11,76	ISO 10370
Кислотное число, мг КОН на 1г	0,08	ГОСТ 5985 - 79
Массовая доля сероводорода, млн.$^{-1}$, (ppm)	< 2,0	ГОСТ Р 50802-95
Массовая доля метилмеркаптана, млн.$^{-1}$, (ppm)	< 2,0	
Массовая доля этилмеркаптана, млн.$^{-1}$, (ppm)	< 2,0	
Давление насыщенных паров, кПа	24,3	ГОСТ 1756 - 00
Температура вспышки обезвоженной нефти, ^{0}С	35	ГОСТ 6356-75
Железо, Fe, мг/кг	19,03	Атомно-абсорбционный
Никель,Ni мг/кг	106,3	
Ванадий, V, мг/кг	650,9	

PV-соотношения при пластовой температуре представлены в табл. 7.

Таблица 7 – PV-соотношения рекомбинированной пробы пластовой нефти при пластовой температуре

Давление, МПа	Объем системы, $см^3$	Относительный объем		Плотность ГЖХ, $кг/м^3$	Удельный объём нефти, $м^3/кг$	Коэффициент сжимаемости 1/МПа
		1*)	2**)			
16,00(Рпл)	190,083	1,0000	0,9929	961,4	0,001040	-
14,00	190,274	1,0010	0,9939	960,4	0,001041	0,000502
12,00	190,466	1,0020	0,9949	959,5	0,001042	0,000505
10,00	190,66	1,0030	0,9959	958,5	0,001043	0,000509
8,00	190,857	1,0041	0,9969	957,5	0,001044	0,000517
6,00	191,058	1,0051	0,9980	956,5	0,001045	0,000527
4,00	191,263	1,0062	0,9990	955,5	0,001047	0,000536
3,00	191,367	1,0068	0,9996	954,9	0,001047	0,000544
1,80(Рн)	191,491	1,0074	1,0000	954,3	0,001048	-
1,72	191,976	1,0100	1,0025	951,9	0,001051	-
1,64	192,466	1,0125	1,0051	949,5	0,001053	-
1,56	192,952	1,0151	1,0076	947,1	0,001056	-
1,48	193,438	1,0177	1,0102	944,7	0,001059	-
*) - относительно объёма в пластовых условиях **) - относительно объёма при давлении насыщения и пластовой температуре						

Компонентный состав выделившегося газа, сепарированной и пластовой нефти, определенный по результатам однократной сепарации, представлен в табл. 8.

Таблица 8 – Компонентный состав выделившегося газа, сепарированной и пластовой нефти

Наименование компонентов	Компонентный состав, проценты					
	выделившийся газ		сепарированная нефть		пластовая нефть	
	масс.	мольн.	масс.	мольн.	масс.	мольн.
Водород	0,04	0,71	-	-	<0,01	0,03
Сероводород	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Диоксид углерода	16,68	12,98	-	-	0,06	0,55
Азот	36,80	44,97	-	-	0,13	1,92
Гелий	<0,01	0,04	-	-	0,00	0,00
Метан	5,73	12,24	<0,01	<0,01	0,02	0,52
Этан	7,44	8,47	0,01	0,14	0,04	0,50
Пропан	12,74	9,89	0,15	1,45	0,20	1,81
Изобутан	4,03	2,38	0,09	0,66	0,10	0,73
Н-бутан	6,95	4,10	0,26	1,91	0,28	2,00
Изопентан	4,37	2,07	0,36	2,13	0,37	2,12
Н-пентан	1,98	0,94	0,23	1,36	0,24	1,34
Гексаны	2,24	0,89	0,98	4,84	0,98	4,68
Гептаны	0,83	0,28	1,22	5,19	1,22	4,98
Октаны	0,15	0,04	1,32	4,92	1,32	4,71
С9+остаток	0,02	<0,01	95,38	77,40	95,04	74,11
Сумма	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Молярная масса, г/моль	34,24		426		409,3	
Молярная масса остатка, г/моль	-		524,9		-	
Плотность при 20°С, $кг/м^3$	1,43		961,1		-	

Зависимость вязкости нефти от давления при пластовой температуре представлена на рис. 38.

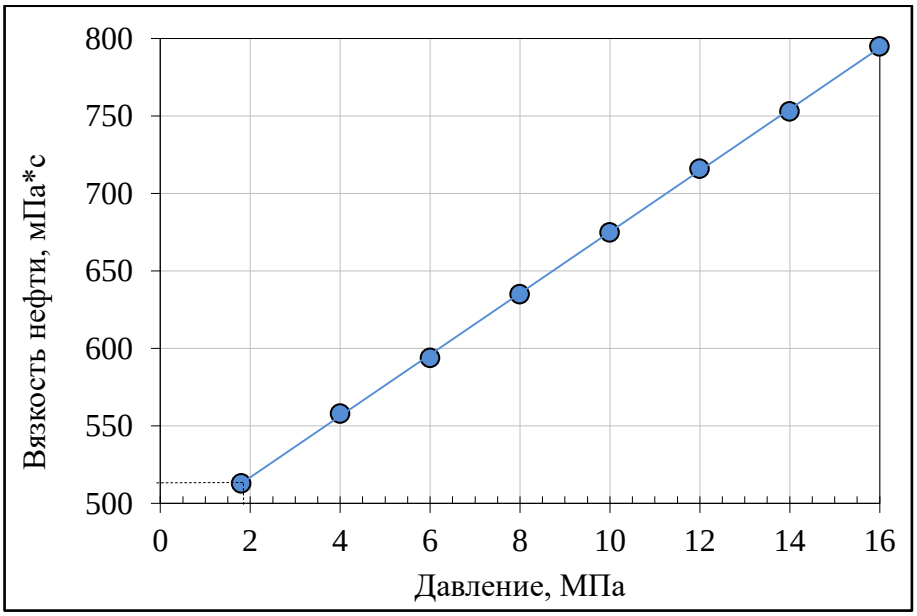


Рисунок 38 – Зависимость вязкости пластовой нефти от давления

3.2 Реологические исследования сепарированной нефти

Результаты исследования реологических характеристик сепарированной нефти, выполненные при температурах 60, 55, 50, 45, 40, 35, 30, 25, 20,15 °С представлены на рис. 39-43.

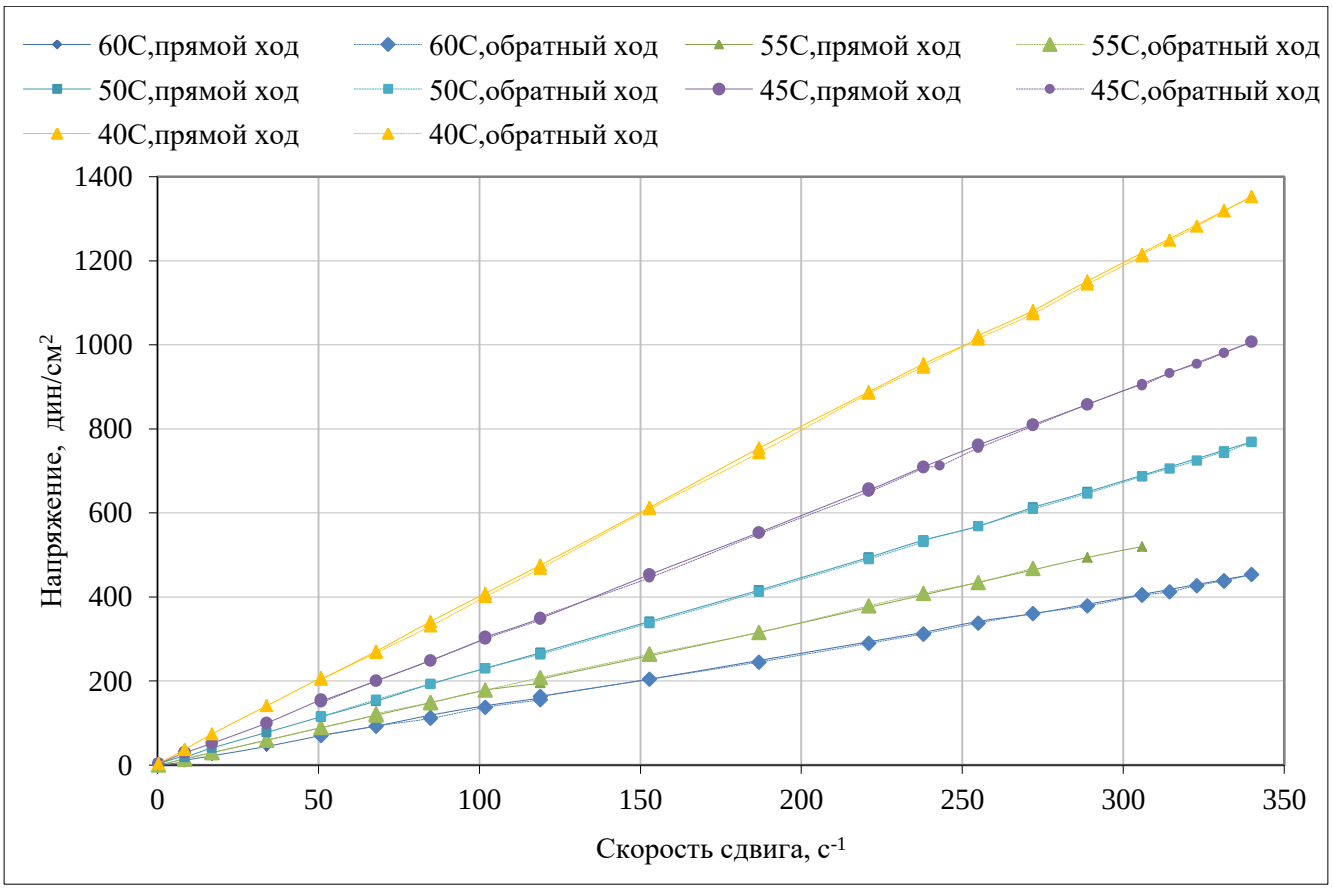


Рисунок 39 – Реологические кривые течения сепарированной нефти при температурах 60, 55, 50, 45, 40 °С

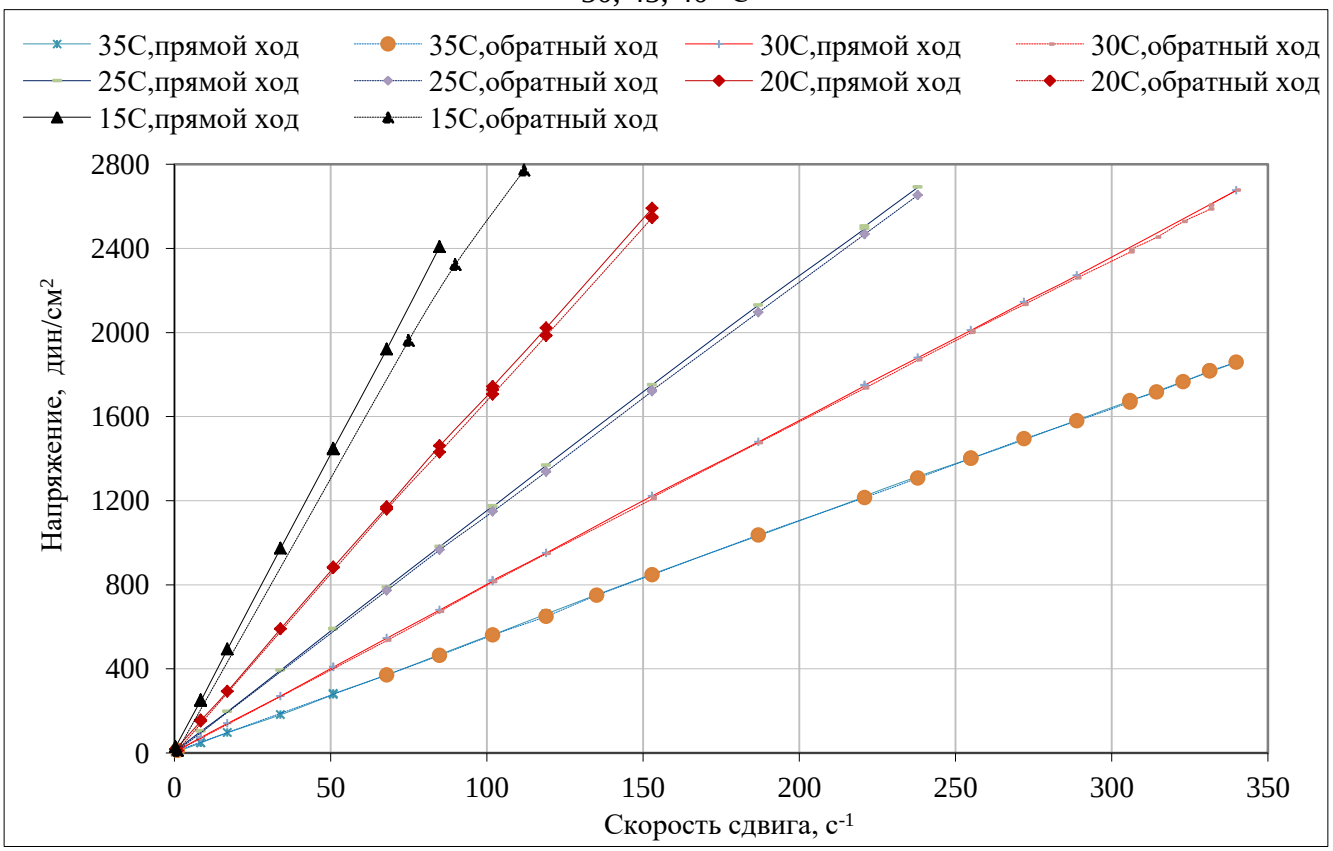


Рисунок 40 – Реологические кривые течения сепарированной нефти при температурах 35, 30, 25, 20, 15 °С

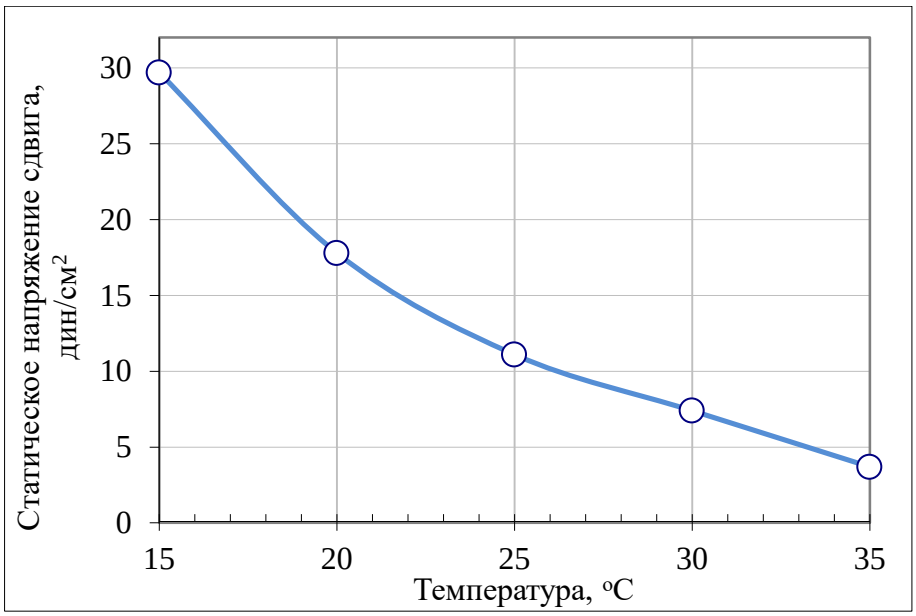


Рисунок 41 – Зависимость статического напряжения сдвига сепарированной нефти от температуры

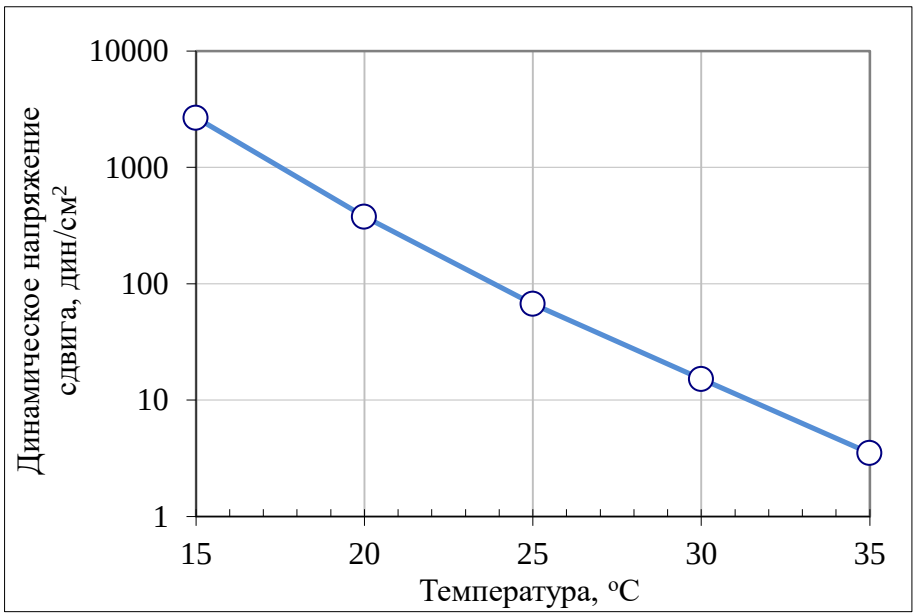


Рисунок 42 – Зависимость динамического напряжения сдвига сепарированной нефти от температуры

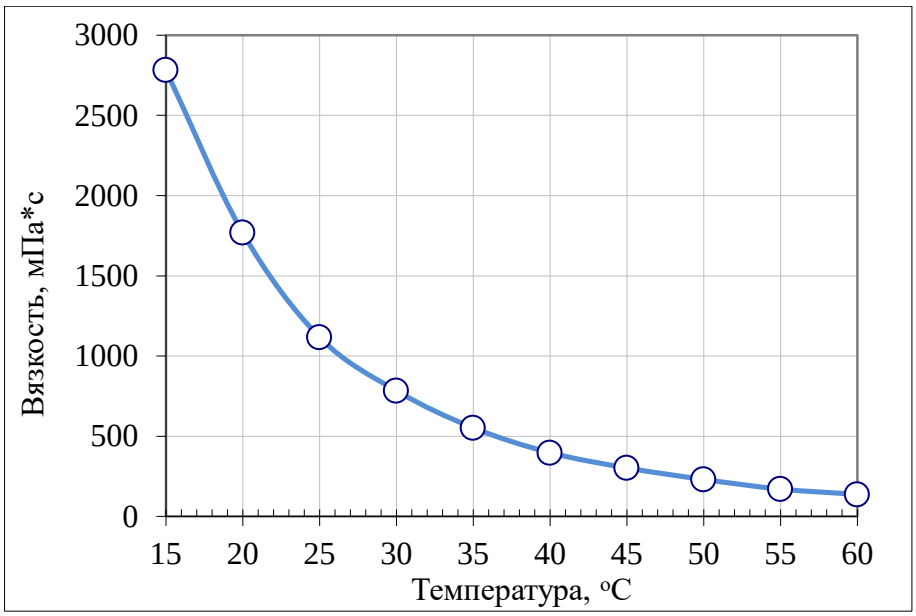


Рисунок 43 – Зависимость эффективной вязкости сепарированной нефти от температуры

Анализ результатов реологических исследований свидетельствует о нижеследующем.

Исследуемый образец проявляет свойства ньютоновских жидкостей при температурах: 60, 55, 50 ,45, 40 °С. Статическое напряжение сдвига практически равно нулю, кривые течения начинаются в начале координат, имеют линейную зависимость и совпадают при прямом и обратном ходе вискозиметра.

При температурах 35, 30, 25, 20, 15 °С исследуемый образец не проявляет свойства ньютоновских жидкостей. Кривые течения начинаются не в начале координат, не представляют собой прямую в линейных координатах и не совпадают при прямом и обратном ходе вискозиметра. В данных условиях исследуемая жидкость имеет предел текучести, соответствующий напряжению сдвига, при котором начинается течение пробы. При исследуемых температурах расхождение реологических кривых течения, полученных для прямого и обратного хода вискозиметра (на графиках обратный ход обозначен пунктиром), свидетельствует о склонности рассматриваемой жидкости к структурообразованию при данных температурах.

Вязкость при снижении температуры стремительно растет и при температурах 55, 50, 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15 °С увеличивается по сравнению с вязкостью при 60 °С в 1,2; 1,7; 2,2; 2,9; 4,0; 5,7; 8,1; 12,8; 20,2 раз соответственно.

3.3 Скрининг стабильности асфальтенов в пластовых условиях

Стандартной процедурой в рамках исследований фазового поведения асфальтенов являются проведение скрининга их стабильности. За последние десятилетия разработано

множество методов скрининга. В данной работе использовалось три метода: график De Boer, график отношения содержания асфальтенов к содержанию смол и график индекса стабильности асфальтенов. Методы независимы и дополняют друг друга. Более подробную информацию по методам скрининга стабильности асфальтенов можно найти в работах [43, 75, 102].

График De Boer представлен сотрудниками компании Shell в работе [47]. Данный метод оценивает потенциал осаждения асфальтенов в пластовых условиях по давлению недонасыщения и плотности в пластовых условиях и представляет собой график областей проблемности в зависимости от этих параметров. График De Boer представлен на рис. 44.

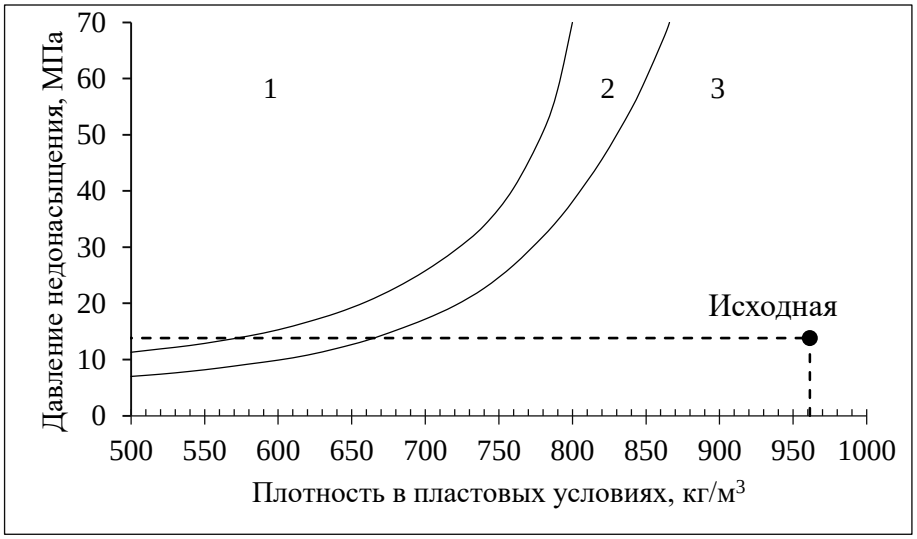


Рисунок 44 – График De Boer исходной пластовой нефти
1 – область высокого потенциала (серьезные проблемы); 2 – область среднего потенциала (возможные проблемы); 3 – область низкого потенциала (отсутствие проблем).

Как видно из рис. 44, флюид находится в области низкого потенциала осаждения асфальтенов.

График отношения содержания асфальтенов к содержанию смол и критериальный график индекса стабильности асфальтенов (ASI) разработаны компанией Schlumberger . Описание методов представлено в работе [75].

График отношения содержания асфальтенов к содержанию смол представляет собой график областей стабильности. График представлен на рис. 45.

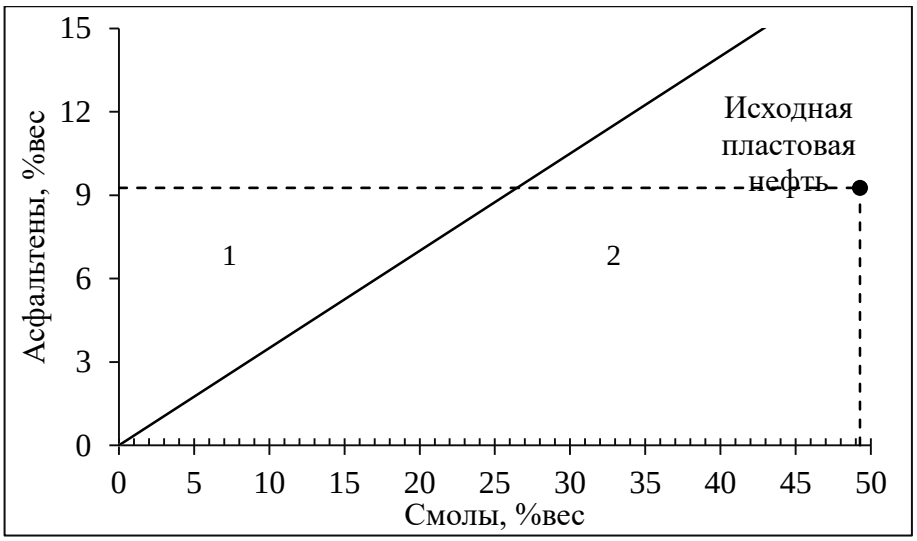


Рисунок 45 – График отношения содержания асфальтенов к содержанию смол исходной пластовой нефти
1 – Высокий потенциал (нестабильная область); 2 – Низкий потенциал (стабильная область).

Как видно из рис. 45, флюид находится в области низкого потенциала осаждения асфальтенов.

Метод ASI оценивает потенциал осаждения асфальтенов в пластовых условиях по плотности недонасыщения и представляет собой график областей стабильности. График представлен на рис. 46.

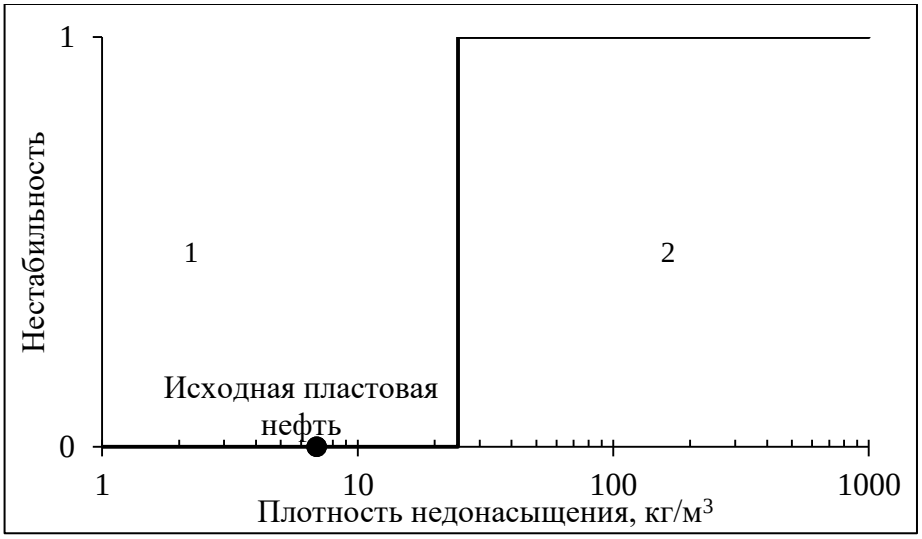


Рисунок 46 – График ASI исходной пластовой нефти
1 – Область низкого потенциала (стабильная область); 2 – Область высокого потенциала (нестабильная область).

Как видно из рис. 46, флюид находится в области низкого потенциала осаждения асфальтенов.

Таким образом, предварительно сделан вывод: исследуемая нефть является стабильной по отношению к находящейся в ней асфальтенам.

3.4 Исследования поведения ССЕ

Результаты фотометрического исследования в режиме изобарического снижения температуры исходной пластовой нефти представлены на рис. 47.

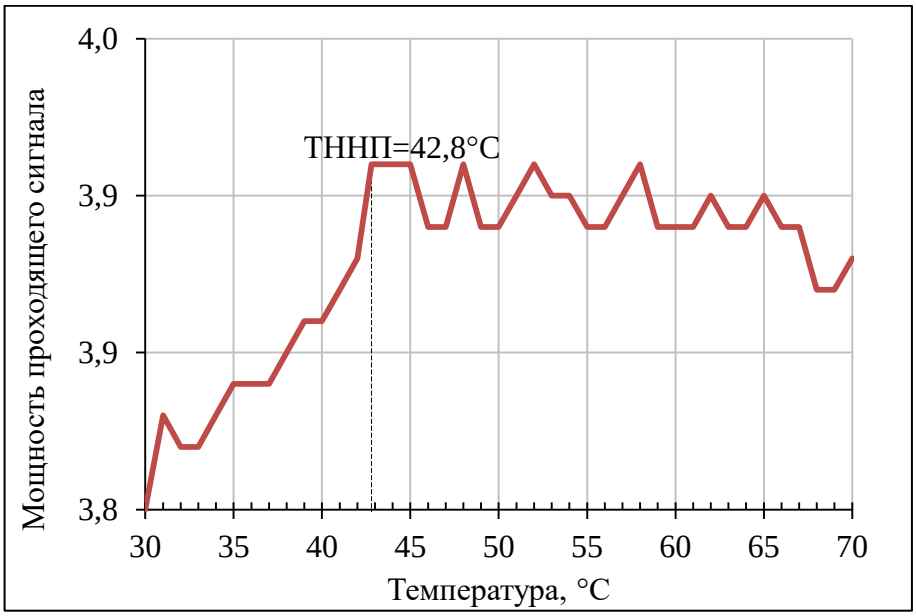


Рисунок 47 – Результаты фотометрического исследования исходной нефти в режиме изобарического снижения температуры

По результатам визуального исследования зафиксирован 81 снимок пробы нефти. Пример снимка исходной пластовой нефти при пластовых условиях представлен на рис. 48.

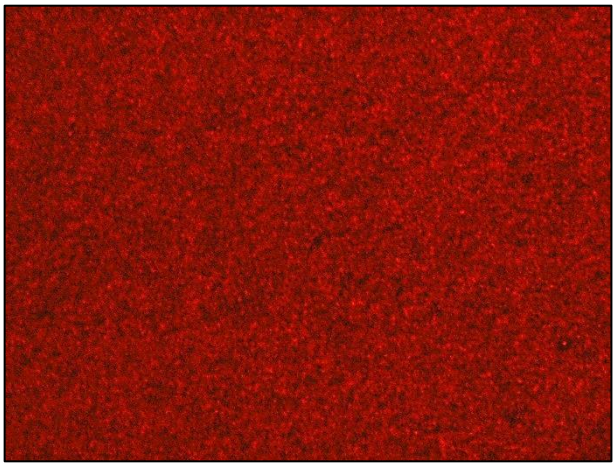


Рисунок 48 – Снимок исходной пластовой нефти при пластовых условиях

Результаты анализа снимков в виде зависимости относительной площади частиц от температуры представлен на рис. 49.

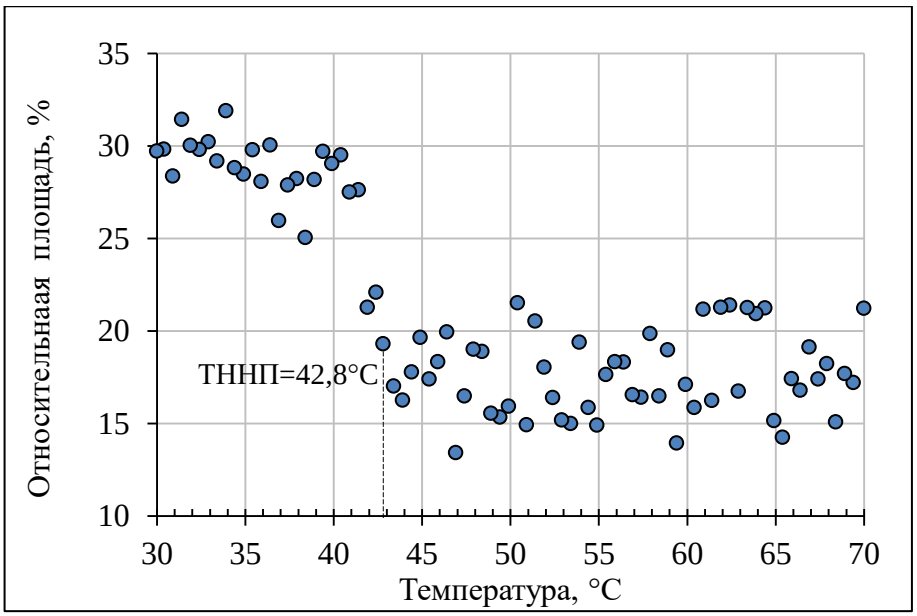


Рисунок 49 – Результаты визуального исследования исходной нефти в режиме изобарического снижения температуры

Характерный перелом мощности проходящего сигнала, свидетельствующий о появлении твердой фазы во флюиде, и соответствующий ему рост относительной площади частиц зафиксирован при температуре 42,8 °С, которая является температурой насыщения нефти парафином. На графике видно, что при более высокой температуре во флюиде находилось значительное количество твердых частиц. При длительном интенсивном перемешивании нефти при температуре до 100 °С и давлении до 80 МПа, эти частицы остаются стабильными в нефти в том же количестве.

При исследовании в режиме изотермического снижения давления от 35 до 5 МПа при 30 °С (пластовая температура) изменения количества взвешенной фазы не обнаружилось.

Во время проведения экспериментов и отстаивания пробы в течении 12 часов седиментации твердой фазы в объеме флюида зафиксировано не было.

По результатам проведенного комплекса исследований исходной пластовой нефти можно заключить, что исследуемый флюид в пластовых условиях является НДС. Температура насыщения нефти парафином выше пластовой температуры; условий растворения асфальтенов не удалось достичь даже при нагреве до 100 °С и повышения давления до 80 МПа. Таким образом, дисперсная фаза флюида представлена ССЕ, ядро и сольватная оболочка, помимо остальных компонентов, составлены из парафинов и асфальтенов в твердом виде. ССЕ находятся в состоянии вязкоупругой структурной сетки, что подтверждается результатами реологических исследований. Элементы вязко-упругой сетки стабильны в объеме флюида и не седиментируют в течении длительного (12 часов) времени, что подтверждает результаты скрининга стабильности асфальтенов.

4. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОБ СМЕСЕЙ УГЛЕКИСЛОТЫ И ПЛАСТОВОЙ НЕФТИ

4.1 Компонентный состав фаз

Компонентные составы сепарированных флюидов и газов представлены в табл. 9.

Расчетный компонентный состав исходной пластовой нефти и тяжелой фазы в весовых процентах по углекислому газу, азоту и компонентам C_1-C_{9+} представлен на рис. 50 и 51 в логарифмической и линейной шкале по оси содержания соответственно. Расчетный компонентный состав легкой фазы представлен на рис. 52 и 53 также в двух типах осей.

Состав исходной пластовой нефти (смесь с концентрацией инжектируемой углекислоты 0%) добавлен для сравнения.

Таблица 9 – Компонентные составы сепарированных флюидов

Компонент	Концентрация углекислоты в смеси с нефтью															
	10%		26%		42%				58%				75%			
			Тяжелая фаза		Тяжелая фаза		Легкая фаза		Тяжелая фаза		Легкая фаза		Тяжелая фаза		Легкая фаза	
	L	V	L	V	L	V	L	V	L	V	L	V	L	V	L	V
Водород	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Сероводород	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Двуокись углерода	0,00	92,71	0,00	96,82	0,00	96,73	0,00	97,61	0,00	97,78	0,00	98,07	0,00	98,66	0,00	98,84
Азот + редкие	0,00	1,73	0,00	0,45	0,00	0,38	0,00	0,59	0,00	0,32	0,00	0,41	0,00	0,24	0,00	0,23
Гелий	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Метан	0,00	0,22	0,00	0,14	0,00	0,06	0,00	0,04	0,00	0,04	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	0,01
Этан	0,00	0,41	0,00	0,19	0,00	0,12	0,00	0,06	0,00	0,07	0,00	0,03	0,00	0,03	0,00	0,02
Пропан	0,01	1,18	0,00	0,53	0,00	0,39	0,00	0,16	0,00	0,23	0,00	0,10	0,00	0,10	0,00	0,06
изо-Бутан	0,02	0,52	0,01	0,25	0,00	0,19	0,01	0,09	0,00	0,11	0,01	0,05	0,00	0,05	0,01	0,04
н-Бутан	0,07	1,05	0,03	0,50	0,01	0,45	0,03	0,18	0,00	0,26	0,02	0,11	0,00	0,12	0,02	0,08
изо-Пентан	0,15	0,85	0,08	0,45	0,03	0,43	0,10	0,22	0,00	0,25	0,07	0,14	0,00	0,12	0,08	0,10
н-Пентан	0,12	0,43	0,06	0,21	0,02	0,25	0,08	0,13	0,00	0,15	0,06	0,09	0,00	0,07	0,07	0,05
Гексаны	0,86	0,57	0,52	0,31	0,11	0,54	0,58	0,37	0,07	0,44	0,67	0,38	0,07	0,40	1,02	0,35
Гептаны	1,08	0,25	0,71	0,12	0,14	0,34	1,35	0,37	0,16	0,24	1,00	0,33	0,12	0,14	1,17	0,15
Октаны	1,27	0,07	0,75	0,03	0,28	0,10	2,85	0,15	0,30	0,09	2,31	0,20	0,27	0,05	2,28	0,06
$C_{9+высшие}$	96,42	0,01	97,84	0,00	99,41	0,02	95,00	0,03	99,47	0,02	95,86	0,07	99,54	0,01	95,35	0,01
СУММА^	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
L - жидкость; V - газ.																

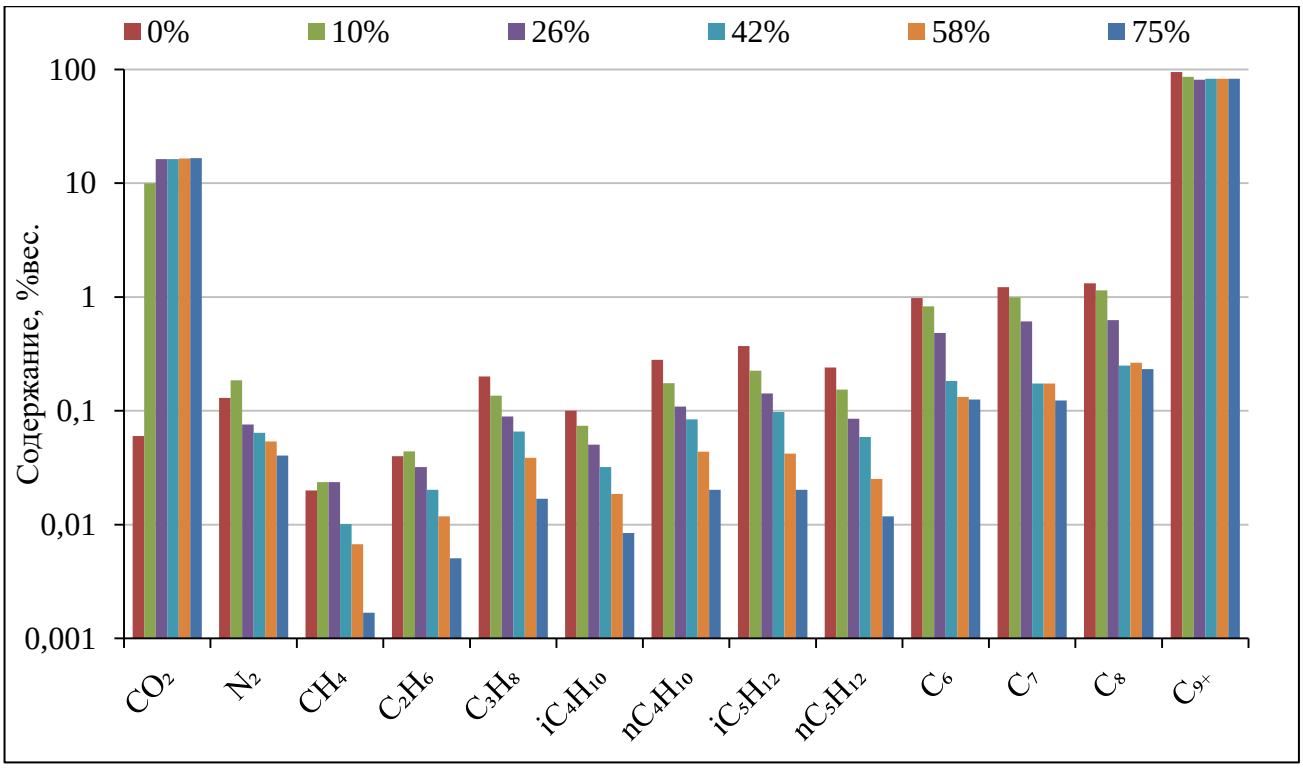


Рисунок 50 – Компонентный состав тяжелой фазы в логарифмической шкале по оси массового содержания

На графике видно, что легкие компоненты – азот и углеводороды ряда метан – н-бутан показывают примерно одинаковое поведение: с увеличением концентрации углекислоты их содержание в нефти падает, причем на концентрации 75% падение особенно велико. Фракции C_6-C_8 показывают несколько иное поведение – до концентрации углекислоты 48 % их содержание падает интенсивно, после падение несколько затормаживается.

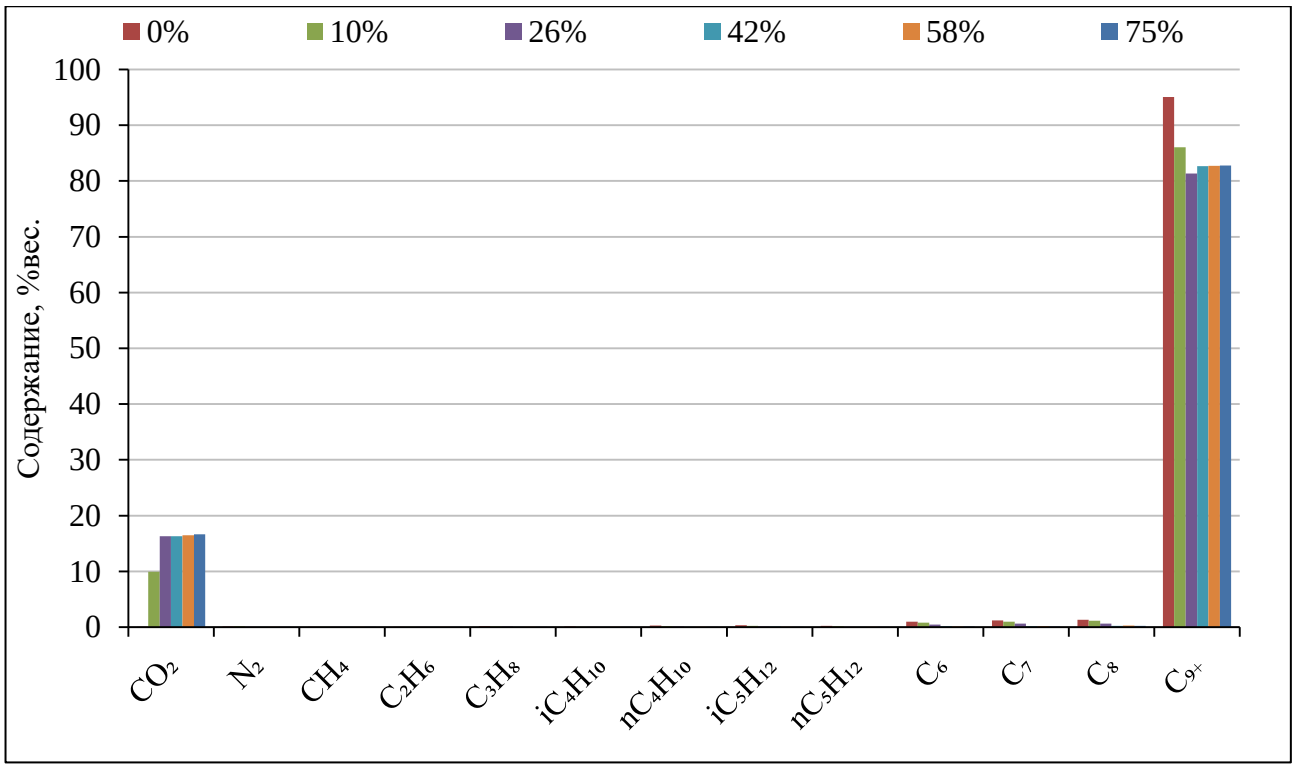


Рисунок 51 – Компонентный состав тяжелой фазы в линейной шкале по оси массового содержания

Из графика следует, что растворимость углекислоты в нефти во всем интервале концентраций практически равняется пределу насыщения – концентрации 26%, что в точности повторяет вывод специалистов Гипровостокнефти [31], однако на концентрации 75% имеется некий рост содержания углекислоты (что проявит себя на значениях газосодержания и объемного коэффициента тяжелых фаз на этой концентрации). Содержание C_{9+} фракций ведет себя особенно характерно: резко падает до концентрации 26%, затем несколько растет и практически полностью стабилизуется.

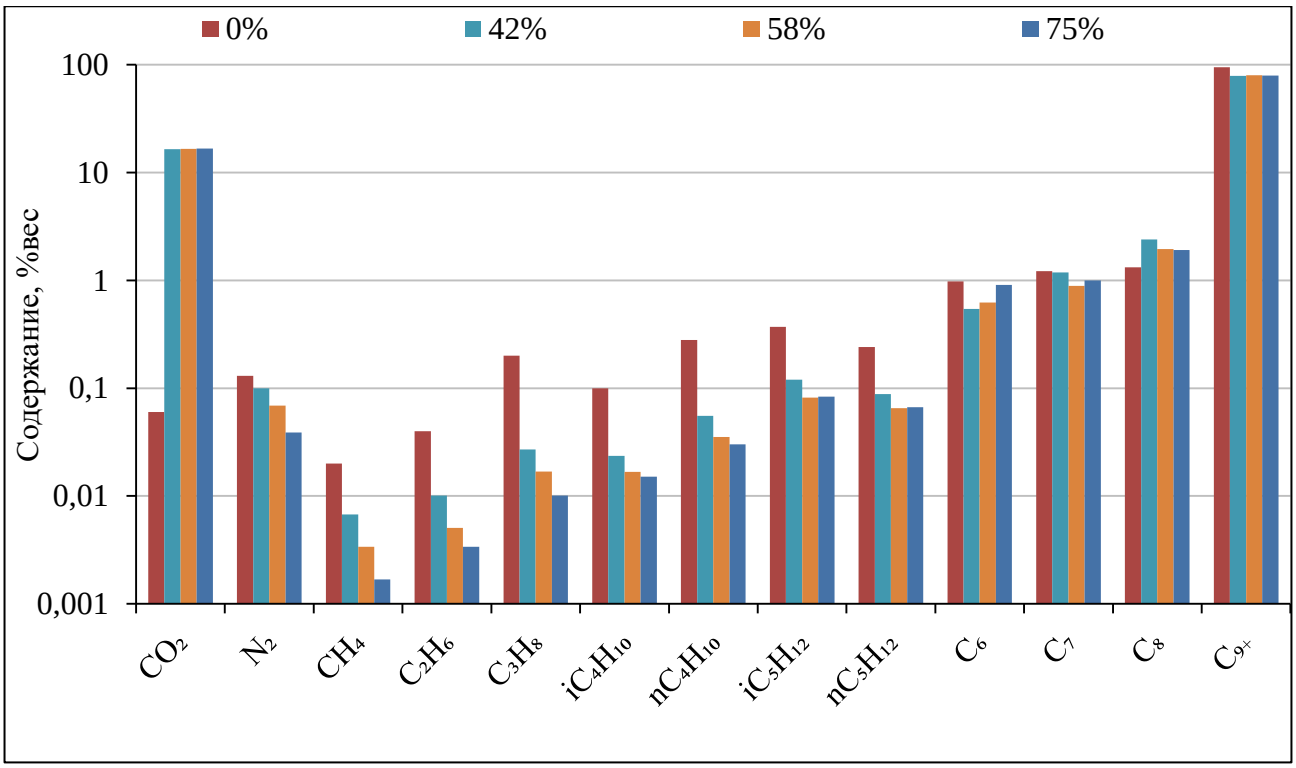


Рисунок 52 – Компонентный состав легкой фазы в логарифмической шкале по оси массового содержания

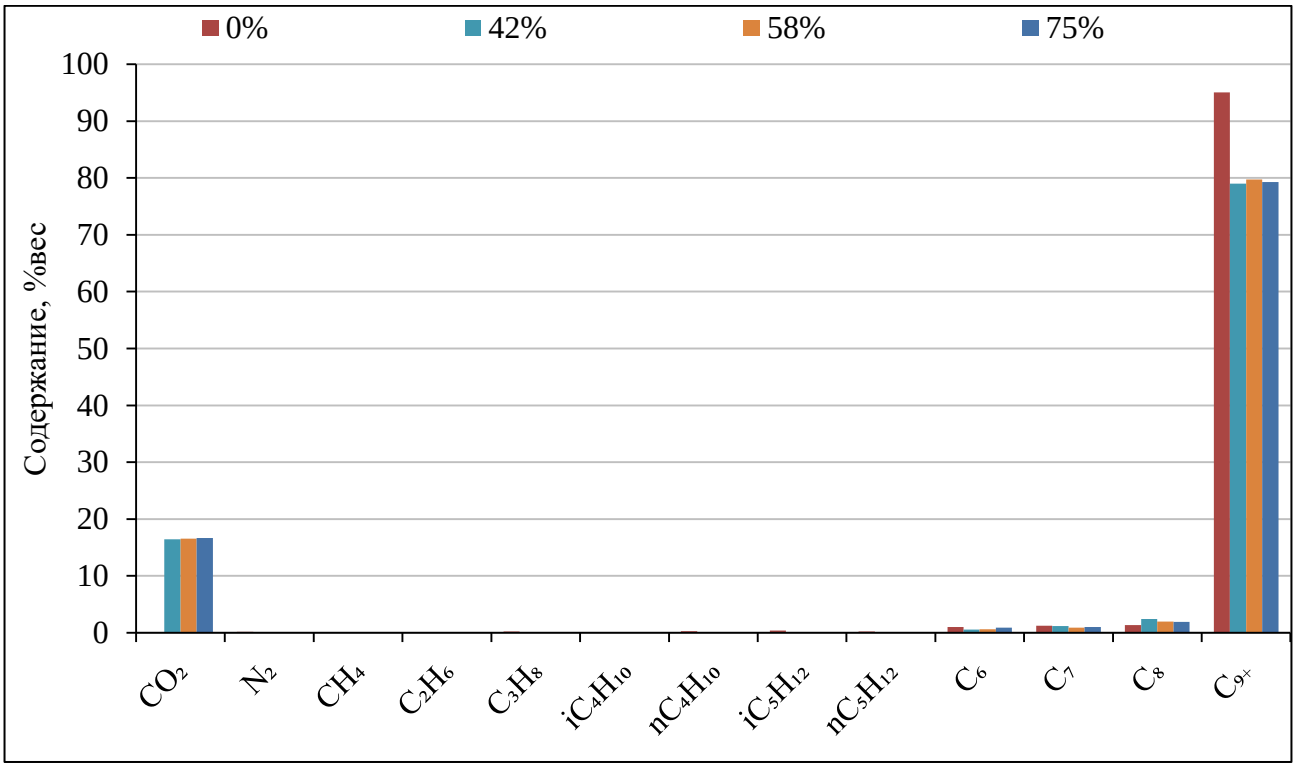


Рисунок 53 – Компонентный состав легкой фазы в линейной шкале по оси массового содержания

На графиках видно, что весовое содержание азота и углеводородов C_1-C_4 падают с увеличением концентрации углекислоты в смеси; углеводороды C_5-C_8, за исключением C_6,

имеют минимум содержания на концентрации 58%; углеводороды C_6 растут с концентрацией углекислоты. Фракция C_{9+} имеет слабовыраженный максимум на концентрации 58% ее содержание, как и содержание углекислоты.

Данные по компонентным составам легкой и тяжелой фаз говорят о следующем: молекулярный вес компонентов, экстрагируемых в жидкую углекислоту, растет с ростом количества углекислоты, побывавшей в контакте с нефтью, что подтверждает результаты предыдущих исследователей. Уменьшение массового содержания легких компонентов в легкой фазе объясняется утяжелением экстрагируемой фракции C_{9+}, что подтверждается дальнейшими результатами исследований (вязкость и плотность, содержание АСПВ в пластовых и дегазированных флюидах). Именно этот факт является ключом к пониманию приведенной ниже информации по поведению исследуемой системы.

Рассмотрим результаты инфракрасной спектроскопии образцов исходной нефти, легкой и тяжелой фаз при концентрации углекислоты 75% (рис. 54).

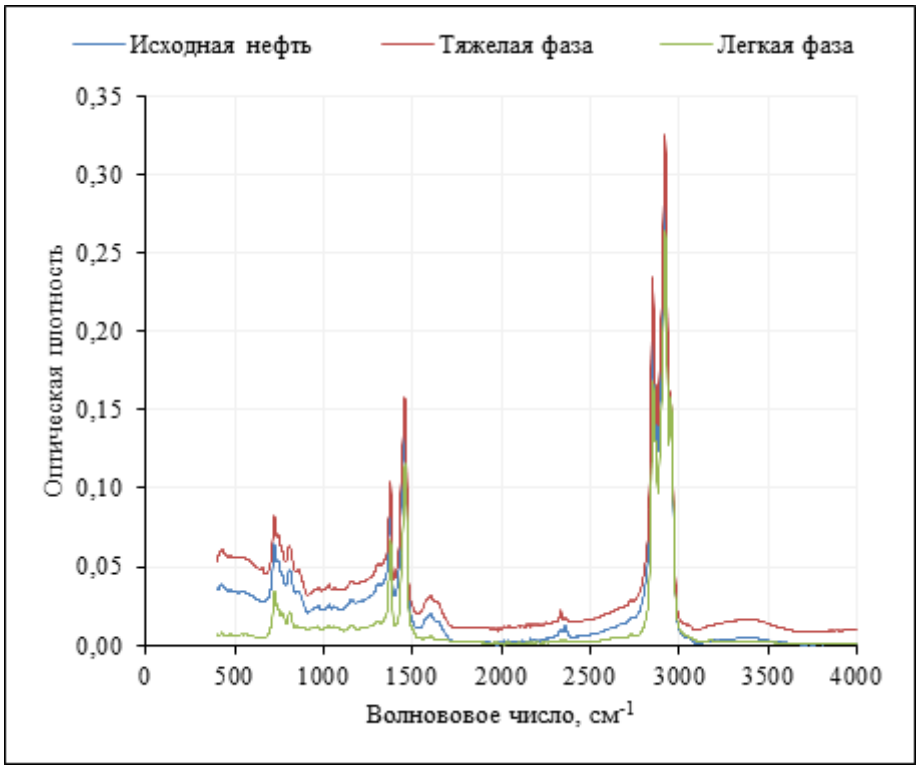


Рисунок 54 – Спектр исходной нефти, легкой и тяжелой фаз смеси с концентрацией углекислоты 75%

Спектры имеют характерный для углеводородных образцов вид. Наблюдаются полосы поглощения $C\text{-}H_2$ (2922 и 2853 $см^{-1}$), $C\text{-}H_3$ (2953, 1455 и 1380 $см^{-1}$) групп алифатической природы. Окислительных процессов не обнаружено. При этом в образцах исходной нефти и тяжелой фазы имеются слабые полосы поглощения 3400 и 1600 $см^{-1}$, что может указывать на наличие О-Н групп (остаточная влага). В легкой фазе данные полосы отсутствуют. Полосы

алифатических компонентов полностью перекрыли полосы ароматических компонентов. Это говорит о том, что содержание алифатики в пробах гораздо выше содержания ароматики.

4.2 Объемное и фазовое поведение смесей

График зависимости отношений объемов смесей к исходным объемам пластовой нефти от концентраций углекислоты приведен на рис. 55.

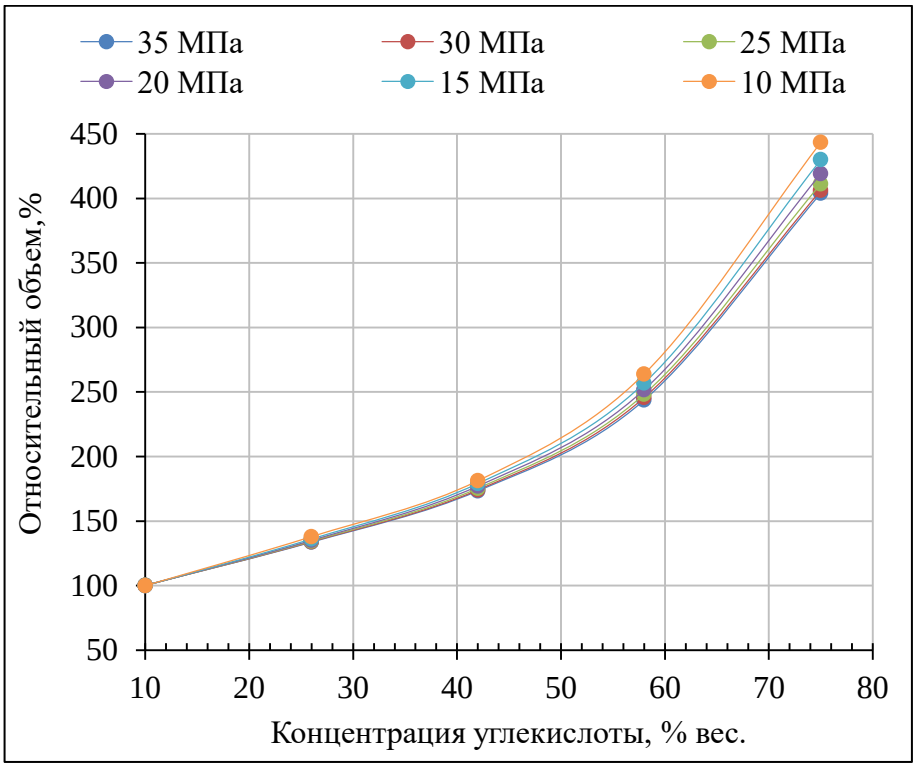


Рисунок 55 – Зависимость отношений объемов смесей к исходным объемам пластовой нефти от концентрации углекислоты и давления

Как видно из рис. 55, при увеличении концентрации углекислоты отношение объемов смесей к объемам исходной пластовой нефти увеличивается на 303,7% (со 100,3% до 404%) при давлении 35 МПа. При этом, на низких концентрациях углекислоты отношение объемов смесей к объемам исходной пластовой нефти практически не зависит от давления. С ростом концентрации это зависимость становится существенной.

График зависимости отношений объемов тяжелой фазы смесей к исходным объемам пластовой нефти от концентрации углекислоты представлен на рис. 56.

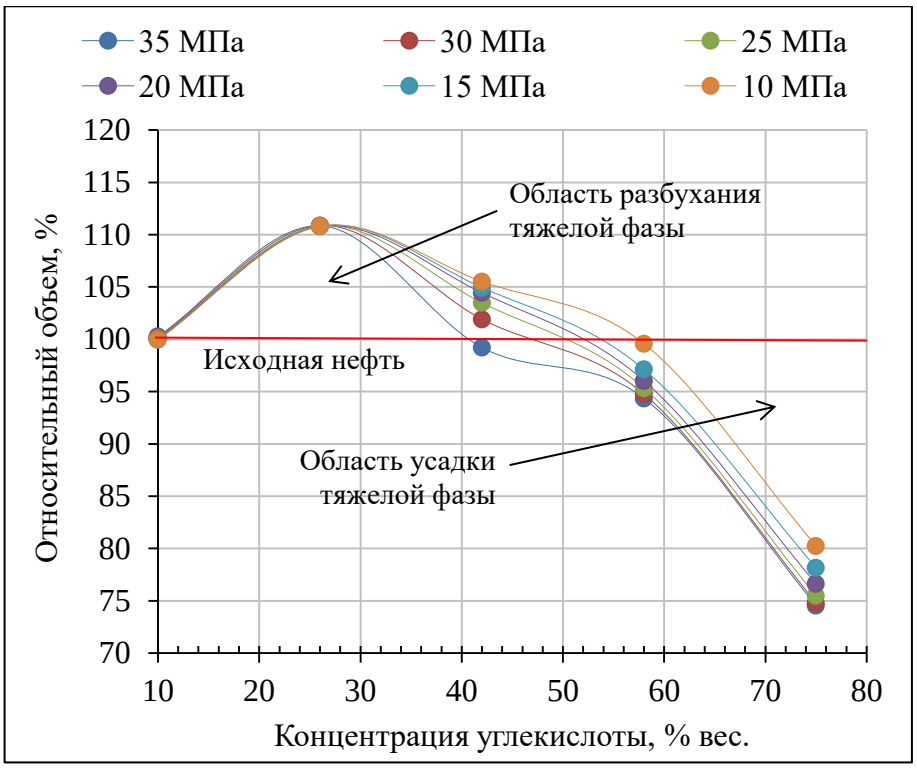


Рисунок 56 – Зависимость отношений объемов тяжелой фазы смесей к объемам пластовой нефти от концентрации углекислоты и давления

Как видно из рис. 56, при концентрации углекислоты 10% объем нефти увеличивается лишь на 0,3% при давлении 35 МПа. Существенное увеличение объема происходит при концентрации углекислого газа 26%, что объясняется максимальным насыщением нефти углекислотой при минимальной экстракции легких компонентов нефти ввиду малого количества жидкой углекислотной фазы (см. рис. 50). При повышении концентрации происходит превышение объема экстрагируемых компонентов над объемом углекислого газа, насыщающего нефть, в связи с чем объем нефтесодержащей фазы значительно сокращается.

Рис. 55 и 56 показывают, что разбухание нефти вносит максимальный вклад (10% относительно объема исходной пластовой нефти) в увеличение объема смеси лишь при концентрации 26%; вся область разбухания нефти составляет от 10 до 40 % масс. углекислоты (при давлении 35 МПа) до 58 % (при давлении 10 МПа). В глубокой двухфазной области увеличение объема системы происходит за счет увеличения объема жидкой углекислоты; нефть же не только не разбухает, а, наоборот, теряет свой объем (явления усадки) вследствие интенсивной экстракции своих компонентов.

Общий график, характеризующий распределение объема системы относительно объема исходной нефти при 10 МПа, представлен на рис. 57. Отрезок, проведенной от оси абсцисс до линии «10 МПа тяжелая фаза» характеризует вклад тяжелой фазы в увеличение объема системы; соответственно, отрезок, проведенный от линии «10 МПа тяжелая фаза» до линии «10 МПа смесь» - вклад легкой фазы.

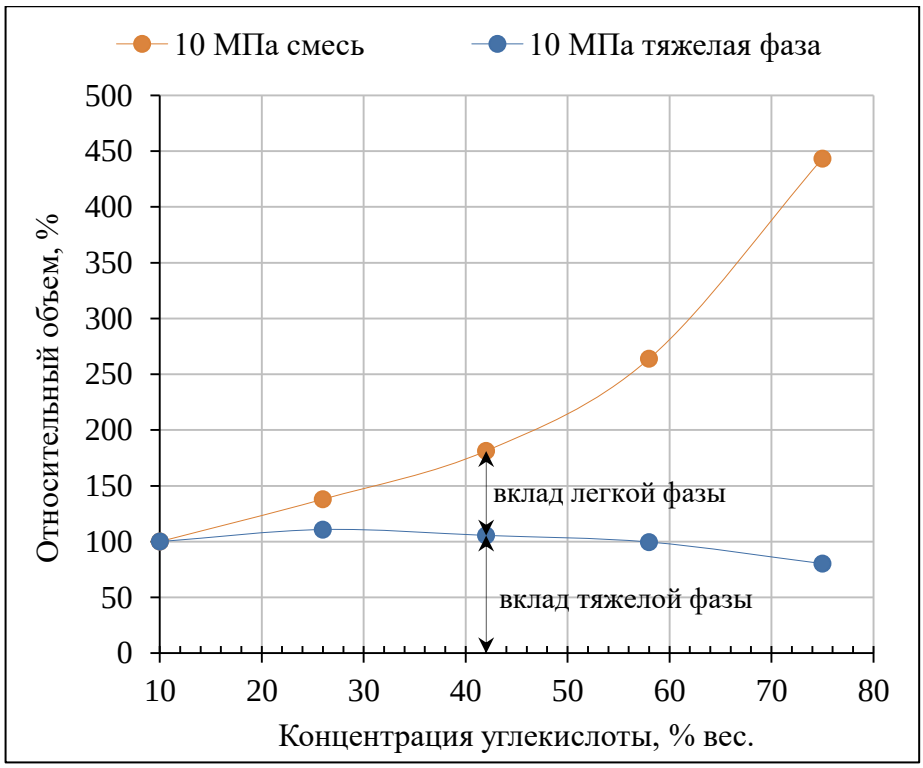


Рисунок 57 – Обобщенный график распределения объемов системы от концентрации углекислоты при 10 МПа

Поведение легкой фазы описывает рис. 58, на котором представлена зависимость отношения объемов легкой фазы к объему чистой углекислоты от концентрации последней.

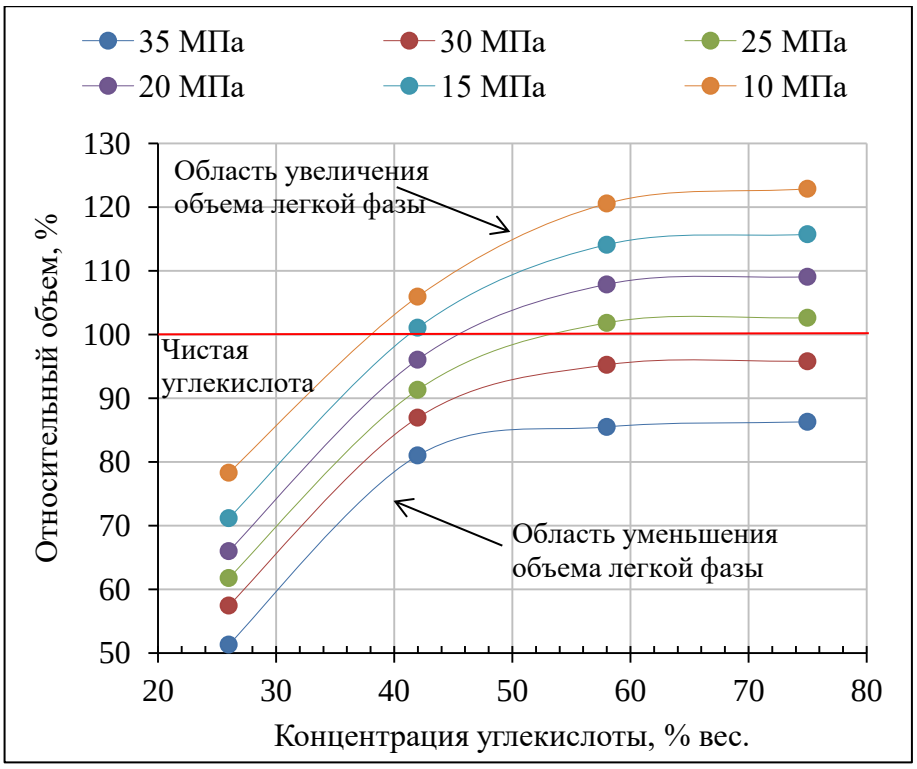


Рисунок 58 – Зависимость отношений объемов легкой фазы смесей к объемам чистой углекислоты от концентрации последней и давления

Из графика видно, что кривая относительного объема легкой фазы имеет ярко выраженную зависимость от давления, при этом сохраняя зависимость от концентрации примерно постоянной формы. Форма кривых при постоянном давлении говорит о том, что массообмен между фазами происходит по следующим механизмам:

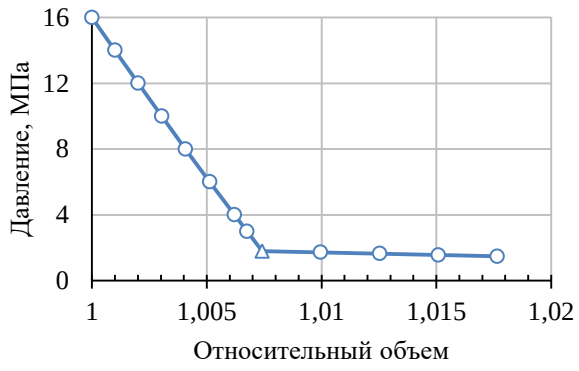
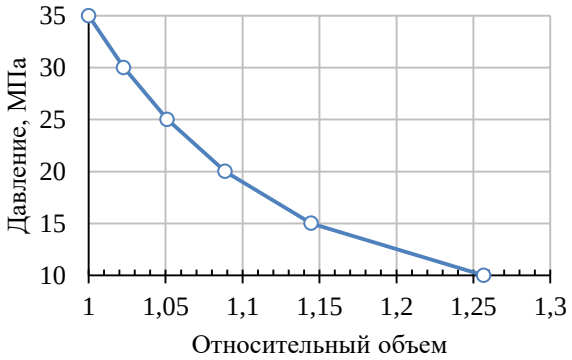
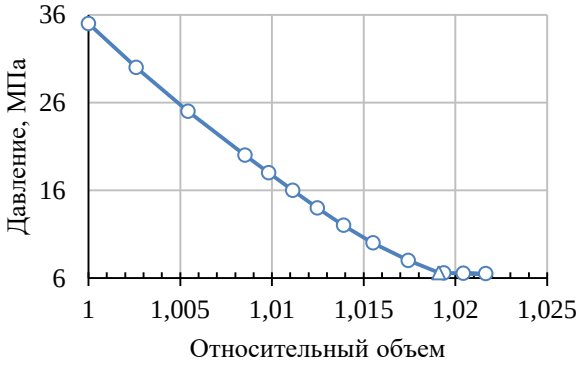
- при концентрациях от 26 до 42%: значительное насыщение нефти, незначительная экстракция компонентов нефти;

- при концентрациях от 42 до 75%: незначительное насыщение нефти; значительная экстракция компонентов нефти.

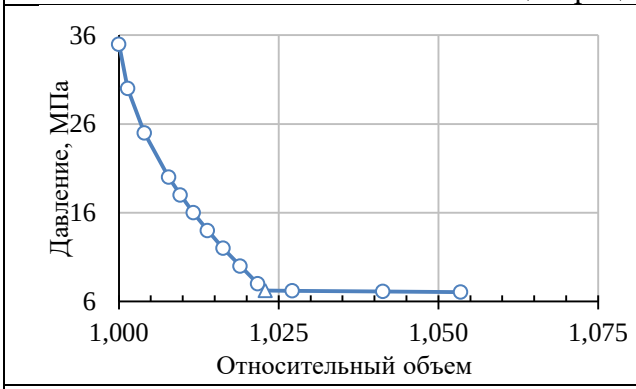
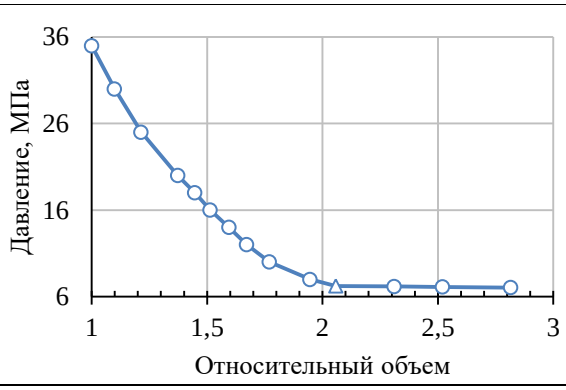
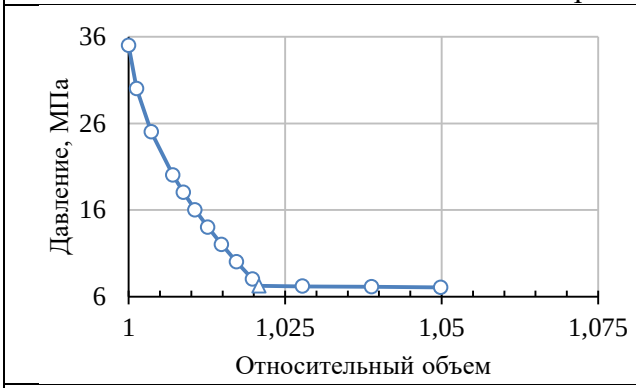
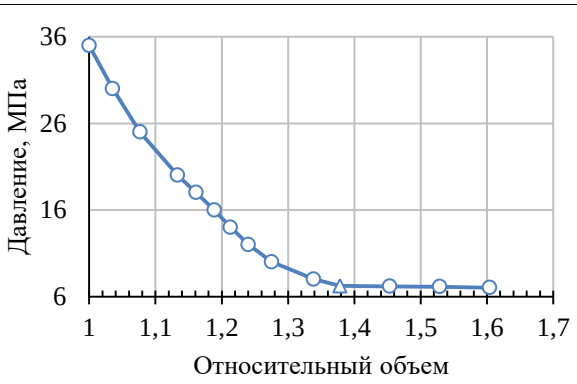
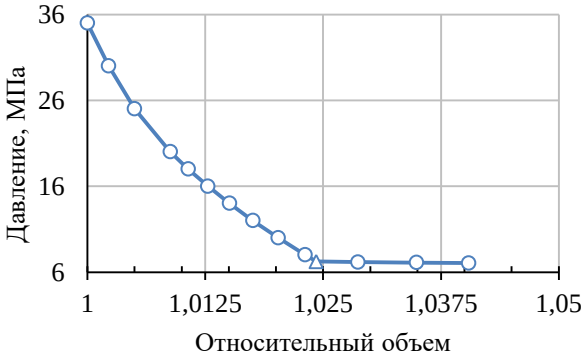
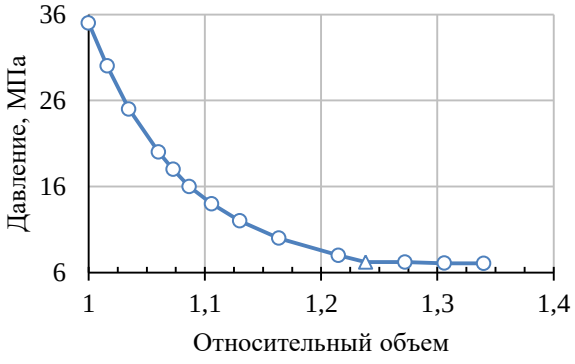
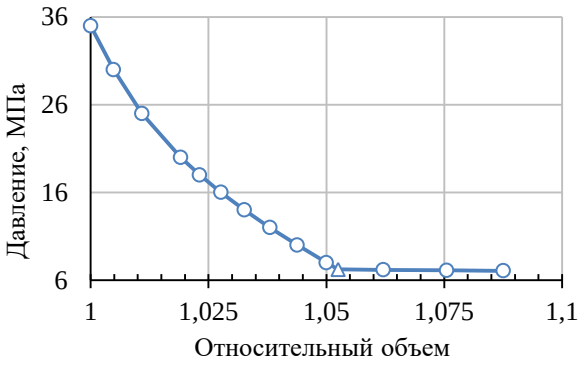
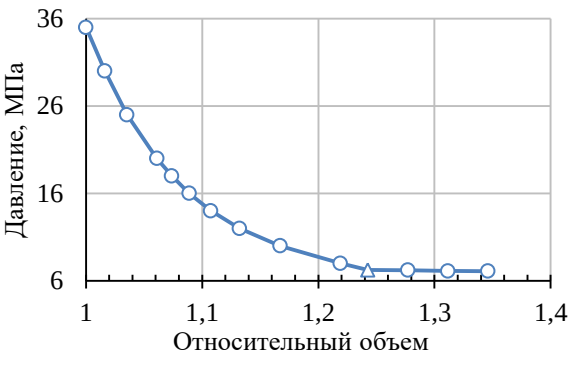
При давлениях от 10 до 25 МПа при концентрациях от 42% проявляются эффекты увеличения объема легкой фазы относительно чистой углекислоты. В области высоких давлений, сжимаемость легкой фазы становится выше сжимаемости чистой углекислоты, поэтому их относительный объем становится меньше 100% - проявляются эффекты уменьшения относительного объема легкой фазы.

Для построения Pz диаграммы были определены давления насыщения газом и отношения объемов тяжелой фазы к объему системы. PV-изотермы в координатах давление – объем, относительно объема при 35 МПа, исследуемых флюидов приведены в табл. 10. На графиках треугольным маркером изображены условия насыщения флюида газом, определенная непосредственно визуальным методом через сапфировое окно PVT-ячейки.

Таблица 10 – PV-изотермы исследуемых флюидов

Тяжелая фаза	Легкая фаза
Исходная нефть	Чистая углекислота в однофазной области
	
Концентрация углекислоты 10%	
	-

Продолжение табл. 10.

Тяжелая фаза	Легкая фаза
Концентрация углекислоты 26%	
	
Концентрация углекислоты 42%	
	
Концентрация углекислоты 58%	
	
Концентрация углекислоты 75%	
	

У исходной нефти и смеси с концентрацией углекислоты PV-изотерма практически прямая; у тяжелых фаз с более высокими концентрациями и у легкой фазы PV-изотермы имеют

изгиб, характерный для летучих нефтей с высоким газосодержанием [32]. Давление насыщения смеси при концентрации углекислоты 10% составляет 6,6 МПа. При более высоких концентрациях, давление насыщения фаз практически одинаково: 7,24 МПа для легкой фазы и 7,23 МПа – для тяжелой (при давлении насыщенных паров чистой углекислоты при 30 °С 7,21 МПа).

Необходимо отметить следующий момент: процедура PVT-теста (англ. CME – constant mass expansion – расширение при постоянной массе) заключается в измерении объема флюида в закрытой PVT-ячейке при различных давлениях и температурах. Каждая из фаз запиралась в ячейке при 35 МПа; как будет показано ниже, при давлениях, ниже 25 МПа, в тяжелой фазе происходит всплытие капель легкой фазы. Вполне возможно, что в первую очередь в PVT-ячейке разгазируются именно они. Оценить истинное давление насыщения тяжелой фазы газом довольно сложно.

График зависимости коэффициента сжимаемости фаз в интервале давлений от 35 МПа до давления насыщения представлен на рис. 59.

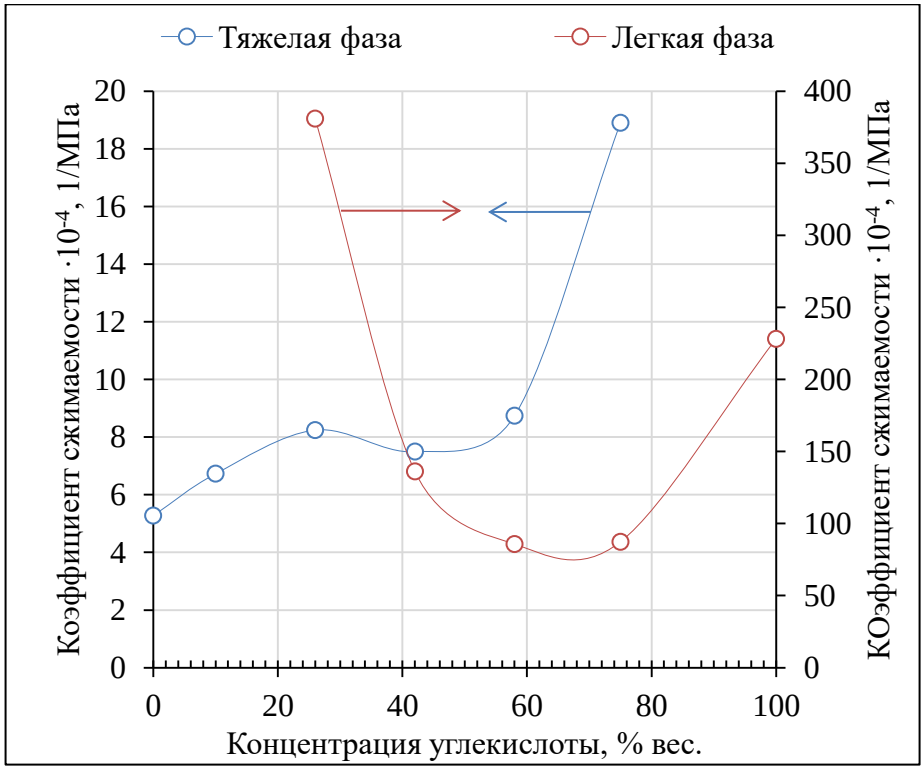


Рисунок 59 – Зависимость коэффициентов сжимаемости фаз в интервале давлений от 35 МПа до давления насыщения

График зависимости отношения объемов тяжелой фазы к общему объему системы от концентрации углекислоты представлен на рис. 60.

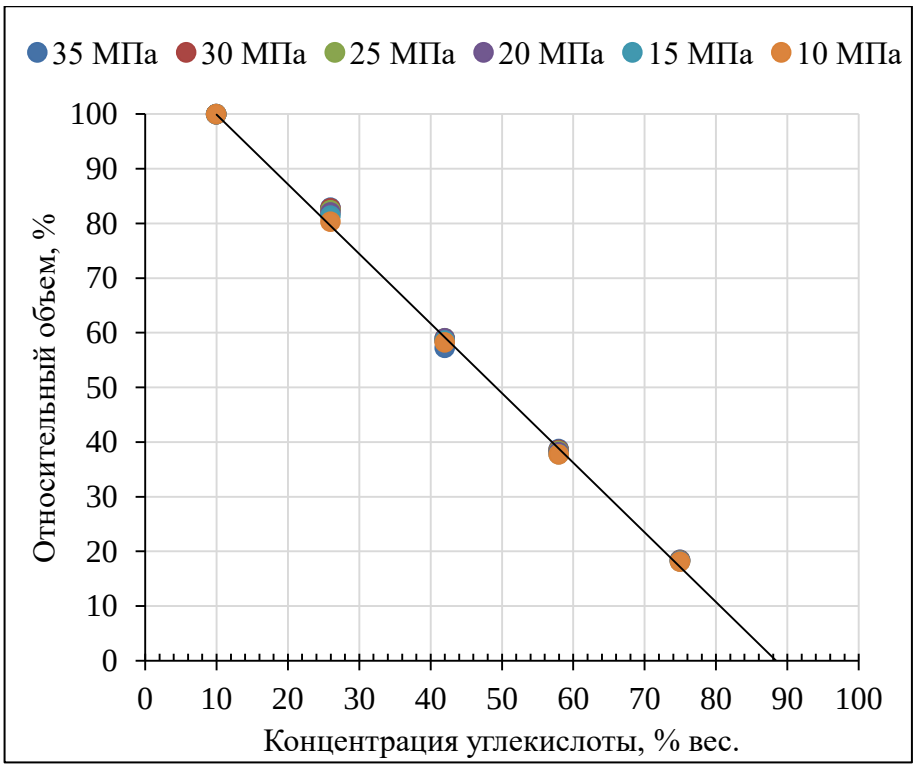


Рисунок 60 – Зависимость отношения объемов тяжелой фазы к общему объему системы от концентрации углекислоты и давления

График зависимости величины значения достоверности аппроксимации линий тренда относительного объема тяжелой фазы в зависимости от давления представлен на рис. 61.

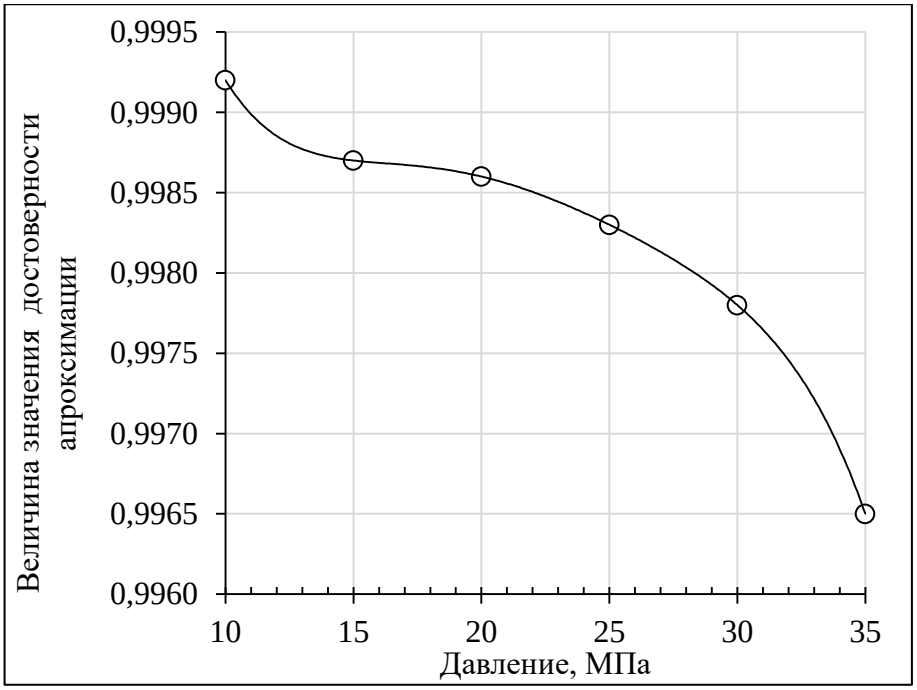


Рисунок 61 – Зависимость величины значения достоверности линейной аппроксимации зависимости относительного объема тяжелой фазы от давления

Анализ рис. 60 и 61 показывает, что в области низких давлений (от 10 до 20 МПа) относительные объемы тяжелой фазы практически не зависят от давления, что подтверждает

вывод, сделанный в работе [31]. При высоких давлениях отклонения нарастают, но крайне незначительно – до $R^2 = 0.9965$.

Экстраполяцией линии тренда относительного объема тяжелой фазы при 10 МПа (линии, с максимальным R^2) была определена концентрация углекислоты, при которой происходит полное растворение нефти в углекислоте – 88,4%.

Диаграмма давление – компонентный состав исследуемой системы представлена на рис. 62. Качественные линии диаграммы отображают относительный объем тяжелой фазы системы и построены интерполяцией линии тренда при 10 МПа.

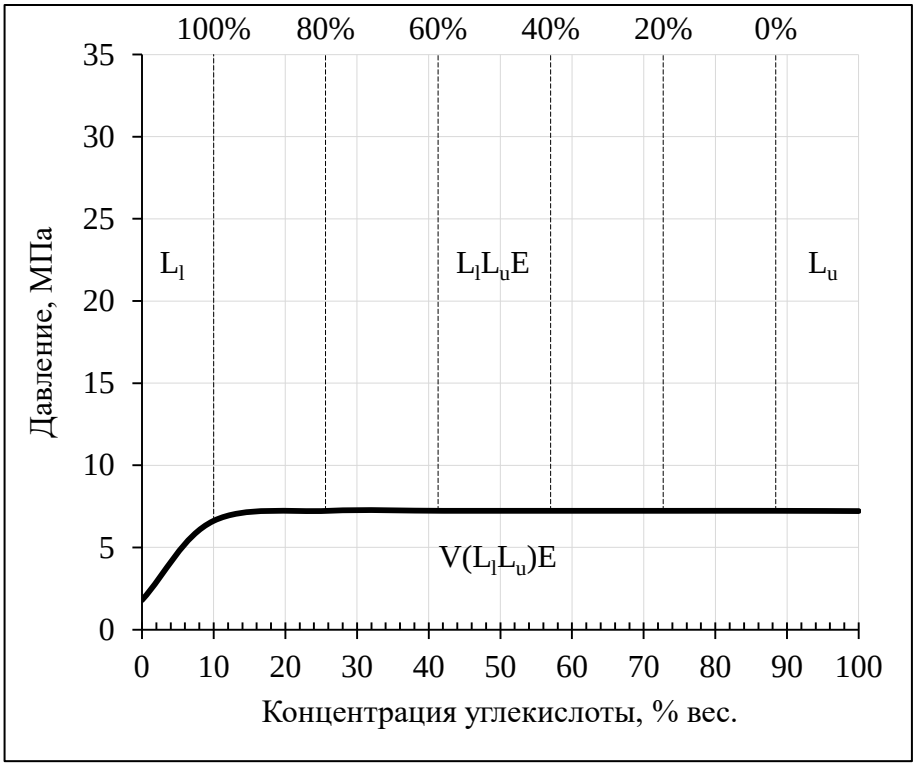


Рисунок 62 – Pz диаграмма системы
L_l – тяжелая нефтяная фаза; L_u – легкая углекислотная фаза; V – пар; E – равновесие

Данный вид фазовой диаграммы типичен для тяжелых нефтей при низких температурах. Практически аналогичная диаграмма (за исключением линии растворения нефти в углекислоте) приведена для нефти месторождения провинции Саскачеван (Канада) в работе [85].

Замеры объемов фаз при давлении, ниже давления насыщения, не проводились, поэтому закономерности фазового состояния в области низких давлений не установлены.

Таким образом, можно сформулировать следующие закономерности объемного и фазового поведения исследуемой нефти при взаимодействии со сжиженным углекислым газом:

- разбухания нефти при полном растворении углекислоты в нефти практически не происходит;

- максимальное разбухание нефти происходит при концентрации углекислоты в нефти, равном 26%;

- при концентрациях, выше 26%, экстрагирование легких компонентов нефти превышает насыщение нефти углекислотой, в связи с чем объем нефти снижается с увлечением количества углекислоты, побывавшей в контакте с ней.

- снижение относительного объема тяжелой фазы происходит практически линейно в области давлений от 10 до 25 МПа; в области давлений от 25 до 35 МПа нарастают отклонения.

4.3 Свойства фаз в пластовых условиях

График зависимости вязкости основной нефтесодержащей фазы от концентрации углекислоты в логарифмической шкале по оси вязкости приведен на рис. 63.

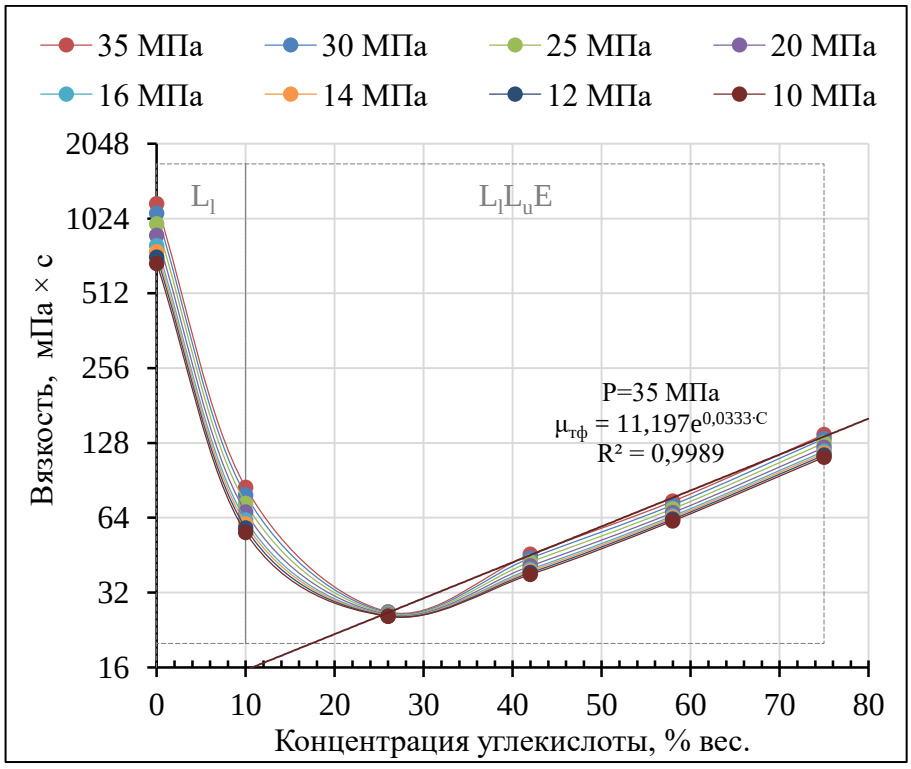


Рисунок 63 – Зависимость вязкости тяжелой фазы от концентрации углекислоты и давления

При полном растворении углекислоты в нефти (концентрация 10%) происходит снижение вязкости на 85% при пластовом давлении. В ближней двухфазной зоне (концентрация углекислоты 26%) вязкость тяжелой фазы снижается до 92% от вязкости исходной нефти, что хорошо дополняет объяснение причин набухания нефти при этой концентрации: происходит максимальное насыщение нефти углекислотой при минимальной экстракции легких компонентов нефти ввиду малого количества жидкой углекислотной фазы. При дальнейшем

повышении концентрации происходит усиление экстракции компонентов нефти и вязкость тяжелой фазы начинает расти. Поведение вязкости в этой зоне описывается выражением вида:

$$\mu_{T\Phi} = A \cdot \exp(B \cdot C_{CO_2}); \quad (4.1)$$

где:

$\mu_{T\Phi}$ - вязкость тяжелой фазы, мПа×с;

$A; B$ - коэффициенты, зависящие от давления и концентрации углекислоты;

C_{CO_2} - концентрация углекислоты, %вес.

График зависимости величины значения достоверности апроксимации экспоненциальной функции вида (1) от давления приведен на рис. 64.

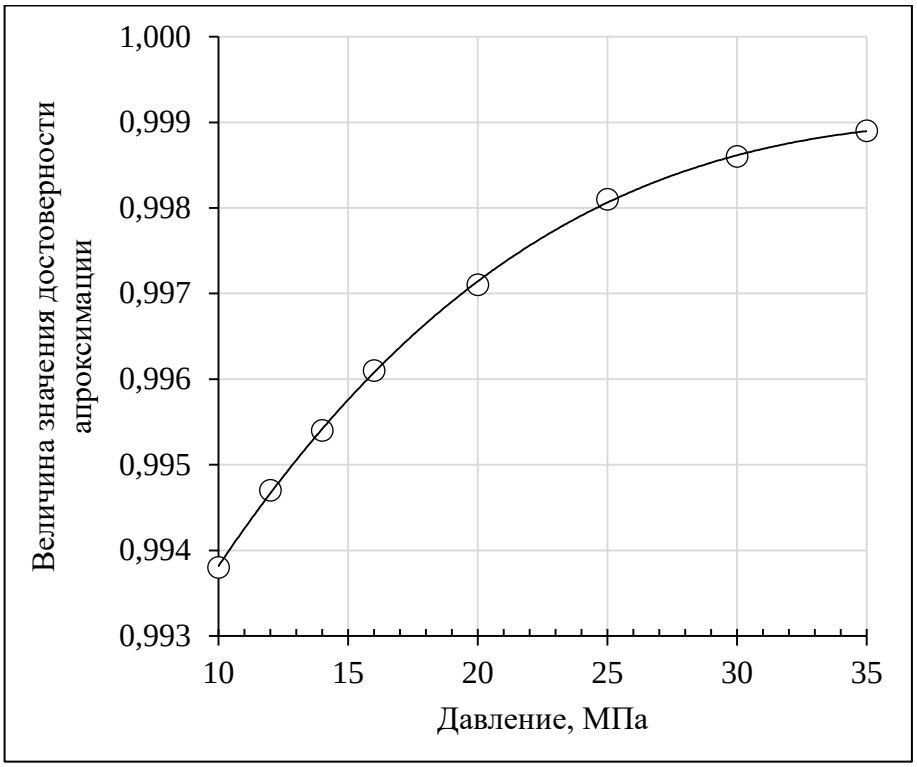


Рисунок 64 – Зависимость величины значения достоверности экспоненциальной аппроксимации зависимости вязкости тяжелой фазы от давления

Из графика следует, что точность экспоненциальной аппроксимации повышается с ростом давления.

Важным параметром, характеризующим флюид, является коэффициент изменения вязкости от давления, который рассчитывается по формуле:

$$C_{\mu} = \left| \frac{1}{\mu_1} \cdot \frac{\mu_1 - \mu_2}{P_1 - P_2} \right|; \quad (4.2)$$

где:

C_{μ} - коэффициент изменения вязкости от давления, МПа$^{-1}$;

$\mu_1; \mu_2$ - вязкость нефти соответственно при давлении $P_1; P_2$.

Вязкость нефти зависит, помимо прочего, от объемных соотношений компонентов нефти. Как известно, легкие компоненты при снижении давления расширяются быстрее, чем тяжелые, соответственно, чем больше в нефти легких компонентов, тем ниже ее сжимаемость вязкости. Учитывая это, данный параметр также может характеризовать процессы массообмена между фазами. Зависимость коэффициента изменения вязкости от давления тяжелой фазы в интервале давлений от 35 до 10 МПа от концентрации углекислоты представлен на рис. 65.

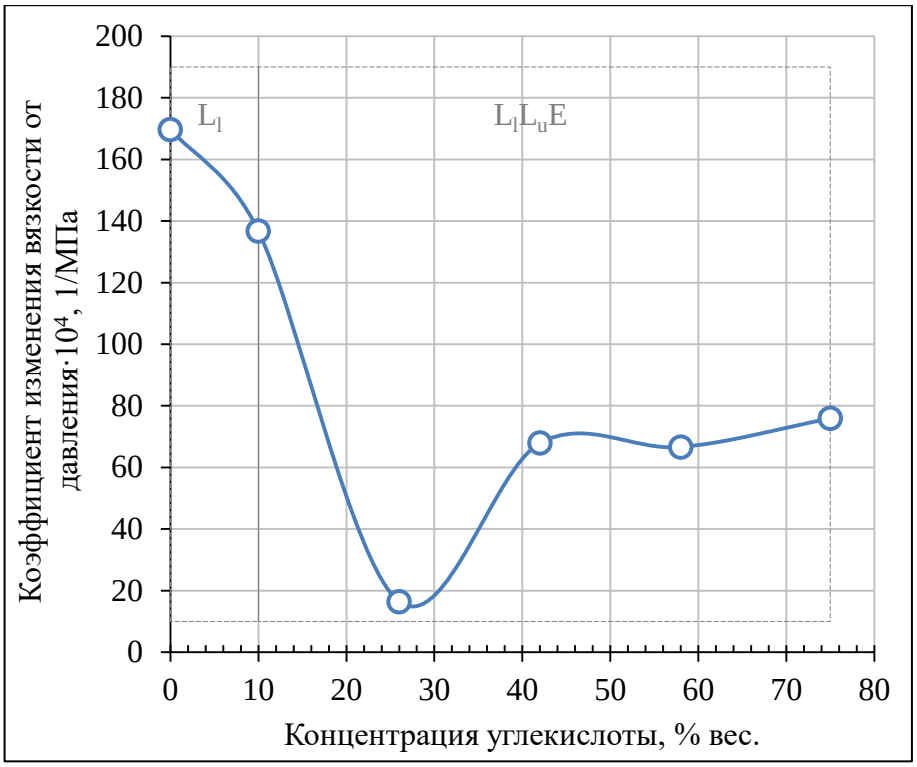


Рисунок 65 – Зависимость коэффициента изменения вязкости от давления тяжелой фазы от концентрации углекислоты

При концентрации углекислоты 10% коэффициент C_μ закономерно понизился по причине увеличения концентрации легких компонентов. Пиковое снижение коэффициента происходит при концентрации 26%, что также дополняет пояснение, приведенное выше. При дальнейшем повышении концентрации, коэффициент растет и стабилизируется на значениях от 66 до 75 $МПа^{-1}$.

Зависимость плотности тяжелой фазы от концентрации углекислоты в интервале давлений от 35 до 10 МПа приведена на рис. 66.

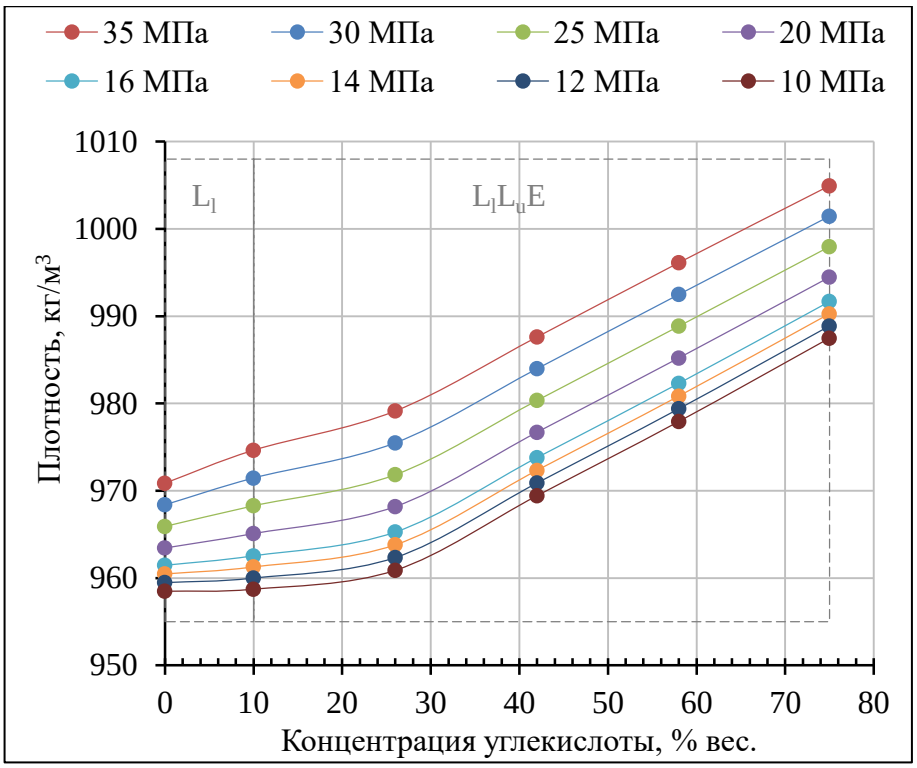


Рисунок 66 – Зависимость плотности тяжелых фаз от концентрации углекислоты и давления

При полном растворении углекислоты в нефти происходит увеличение плотности флюида, что подтверждает отсутствие разбухания нефти в интервале концентраций углекислоты от 0 до 10%. Это объясняется тем, что молекулы углекислого газа способны компактно располагаться между крупными молекулами и надмолекулярными структурами нефти. Интересным фактом является то, что при увеличении концентрации выше 26% происходит линейное увеличение плотности тяжелых фаз.

Зависимость плотности легкой фазы от концентрации углекислоты приведена на рис. 67.

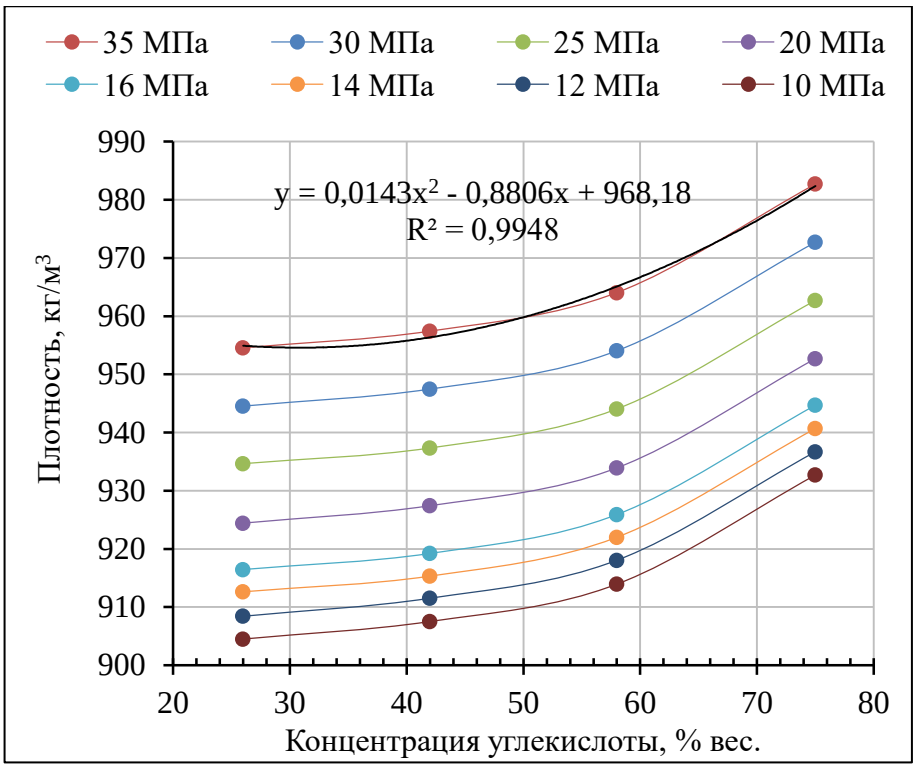


Рисунок 67 – Зависимость плотности легкой фазы от концентрации углекислоты и давления

Плотность легкой фазы растет по полиноминальной зависимости 2-ой степени; форма зависимости практически не зависит от давления.

4.4 Параметры сепарации фаз

На рис. 68 и 69 представлены зависимости объемных коэффициентов и газосодержаний тяжелой и легкой фаз от концентрации углекислоты.

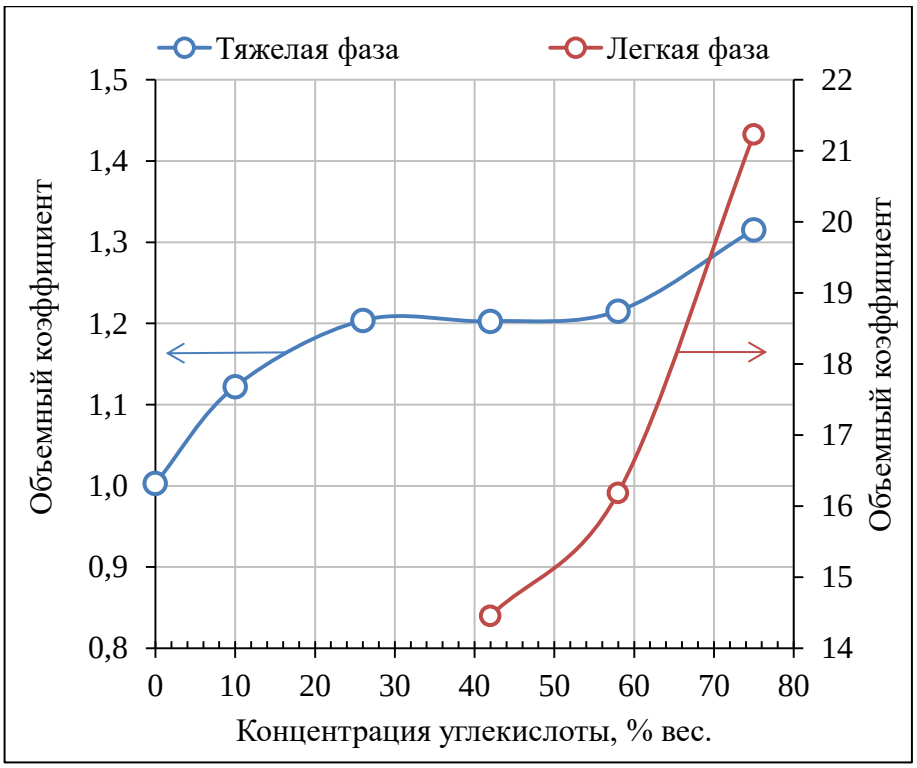


Рисунок 68 – Зависимость объемного коэффициента фаз от концентрации углекислоты

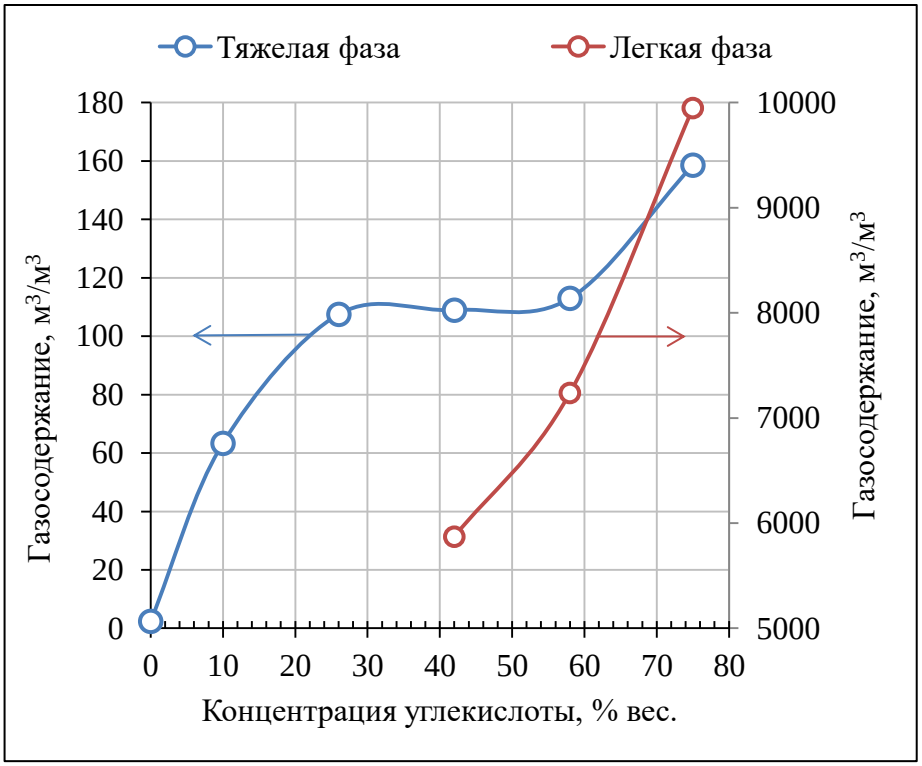


Рисунок 69 – Зависимость газосодержания фаз от концентрации углекислоты

Формы зависимостей объемных коэффициентов и газосодержаний тяжелой и легкой фаз аналогичны.

Объемный коэффициент и газосодержание тяжелой фазы растут до концентрации 26%; в интервале концентраций 26-58% они стабилизируются и несколько растут при концентрации 75%, что объясняется некоторым приростом содержания углекислоты в ней (рис. 51).

Легкая фаза ведет себя несколько иначе: её объемный коэффициент и газосодержание растут постоянно, что (учитывая низкое газосодержание исходной нефти), говорит о том, что процессы экстракции при повышении концентрации углекислоты не могут компенсировать её подавляющее содержание.

Графики зависимости вязкости дегазированной тяжелой фазы, а также плотности дегазированных фаз от концентрации углекислоты представлены на рис. 70 и 71.

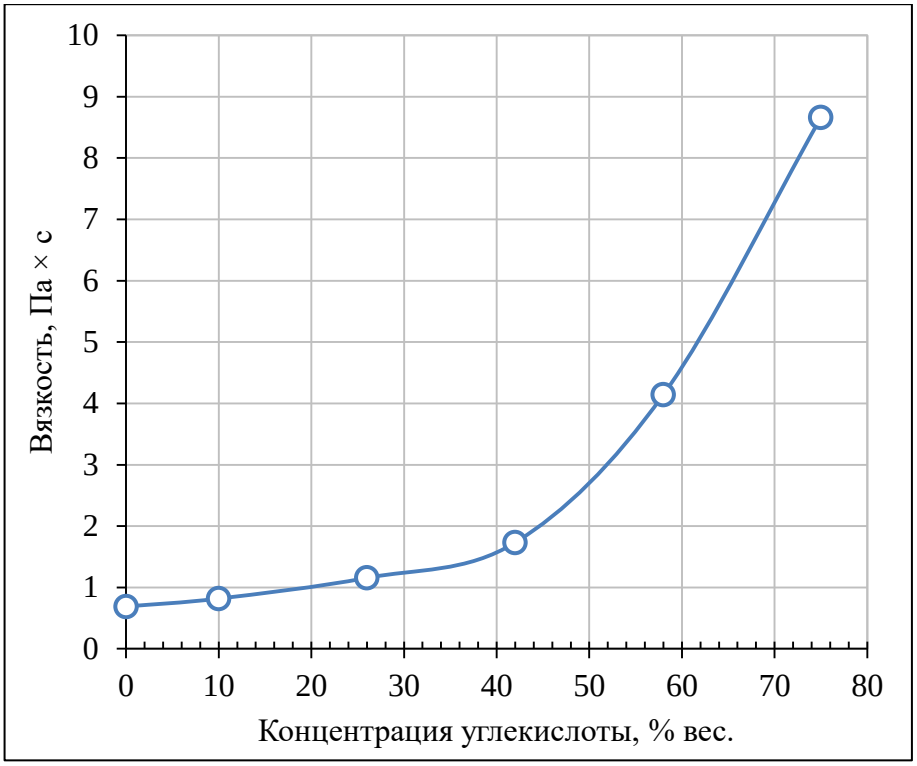


Рисунок 70 – Зависимость вязкости дегазированной тяжелой фазы от концентрации углекислоты

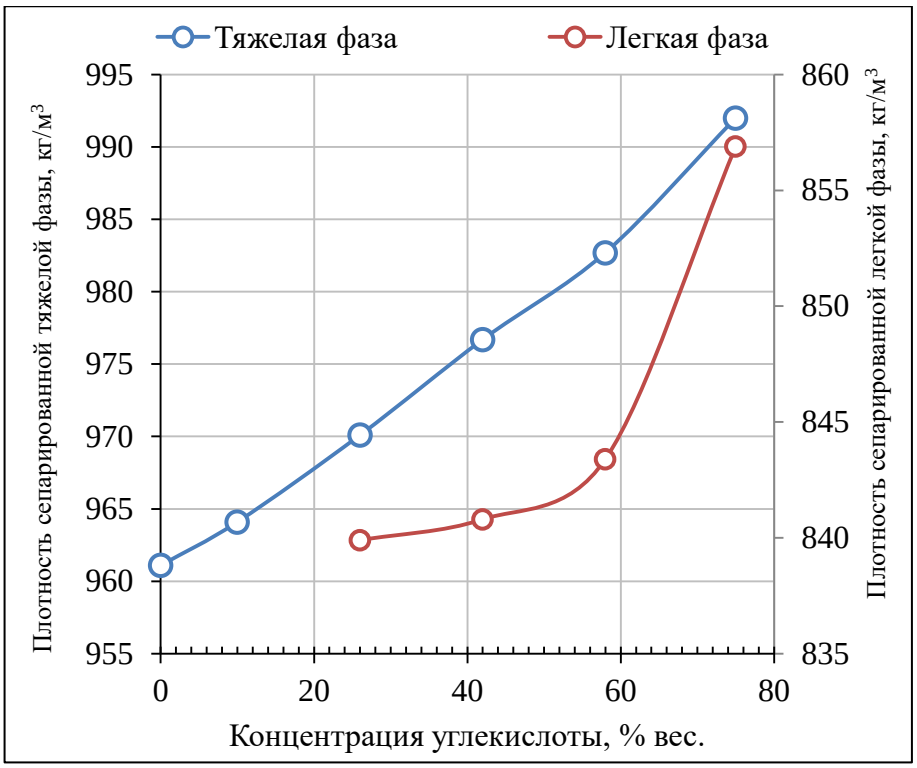


Рисунок 71 – Зависимость плотности сепарированных фаз от концентрации углекислоты

Как видно из графика, вязкость дегазированной тяжелой фазы увеличивается постоянно. При полной смесимости нефти и углекислоты это объясняется тем, что, разгазируясь, углекислый газ захватывает легкие компоненты нефти, делая тяжелые фазы более вязкими. Наиболее интенсивно рост вязкости дегазированной фазы наблюдается при концентрациях выше 58%, что говорит о все более глубокой экстракции легких компонентов.

Плотность дегазированной тяжелой фазы растет практически линейно и максимально утяжеляются на 31 кг/м^3; плотность легкой фазы растет неравномерно; максимальный прирост достигается на концентрации 75% и составляет 7 кг/м^3.

4.5 Скрининг стабильности асфальтенов фаз в пластовых условиях

Скрининг-графики представлены на рис. 72-74.

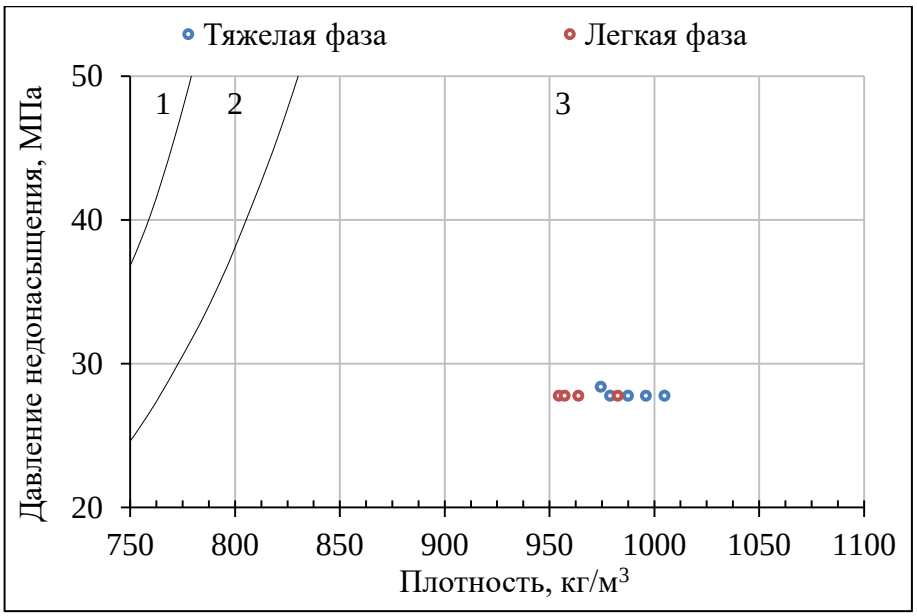


Рисунок 72 – График De Boer исследуемых фаз
1 – область низкой стабильности (серьезные проблемы); 2 – область средней стабильности (возможные проблемы); 3 – область высокой стабильности (отсутствие проблем).

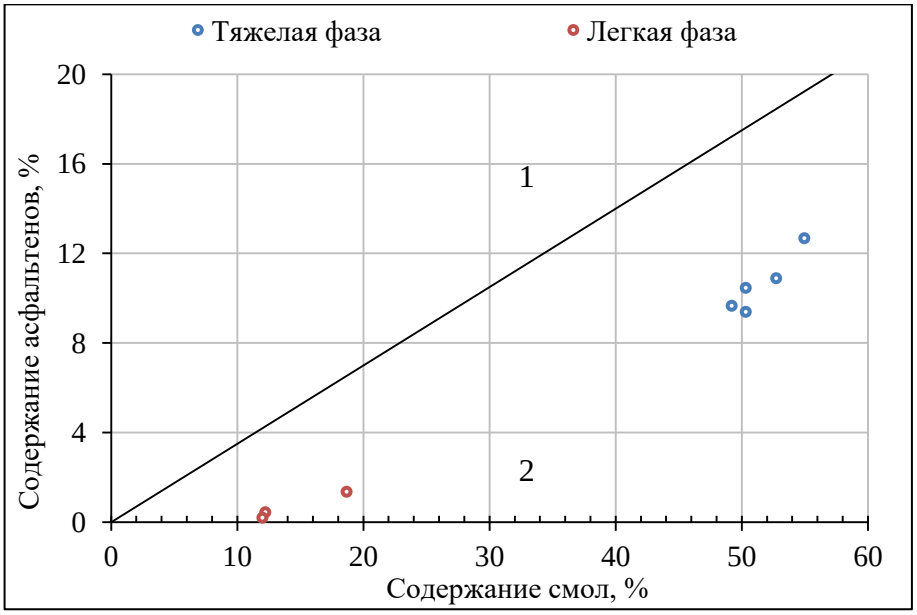


Рисунок 73 – График отношения содержания асфальтенов к содержанию смол исследуемых фаз
1 – Высокий потенциал (нестабильная область); 2 – Низкий потенциал (стабильная область).

Рисунок 74 – График ASI исходной пластовой нефти
1 – Область низкого потенциала (стабильная область); 2 – Область высокого потенциала (нестабильная область)

По результатам скрининга получены следующие результаты:

- по методу De Boer тяжелая и легкая фазы находятся в области высокой стабильности;

- по отношению содержания асфальтенов к содержанию смол: тяжелая и легкая фазы находятся в области высокой стабильности;

- по методу ASI: тяжелая фаза находятся в области высокой стабильности; все составы легкой фазы находятся в зоне высокой нестабильности.

Согласно рекомендациям A.K.M. Jamaluddin [75], если хотя бы один из методов скрининга показал вероятность выпадения асфальтенов, флюид считается нестабильным. Таким образом, предварительно сделан вывод: в пластовых условиях исходная нефть и тяжелая фаза стабильны по отношению к асфальтенам; легкая фаза имеет потенциал к их выпадению.

4.6 Результаты гравиметрического исследования

Содержание асфальтенов, смол и парафинов в дегазированных флюидах представлено в табл. 11.

Таблица 11 – Содержание асфальтенов, смол и парафинов в дегазированных фазах исследуемой системы

Концентрация углекислоты, %	0	10	26		42		58		75	
			ТФ	ЛФ	ТФ	ЛФ	ТФ	ЛФ	ТФ	ЛФ
Содержание асфальтенов %	9,270	9,650	9,390	-	10,45	0,440	10,89	0,190	12,67	1,350
Содержание смол, %	49,28	49,24	49,23	-	50,34	12,25	52,75	12,03	53,40	18,69
Содержание парафинов, %	1,860	0,900	1,390	-	1,640	0,370	1,660	1,100	1,820	1,190

Как видно из табл. 11, содержание асфальтенов и смол в тяжелой фазе растет постоянно в связи с экстракцией более легких компонентов, в том числе, парафинов. Именно поэтому содержание парафинов в тяжелой фазе падает.

Легкие фазы показывают иное поведение: содержание парафинов в них закономерно растет, в то время как содержание асфальтенов и смол имеет вид экстремума с четко выраженным минимумом на концентрации 58%. Наибольшее их содержание достигается при концентрации 75%.

Результаты расчетов по формулам (2.9) и (2.10) представлены на рис. 75.

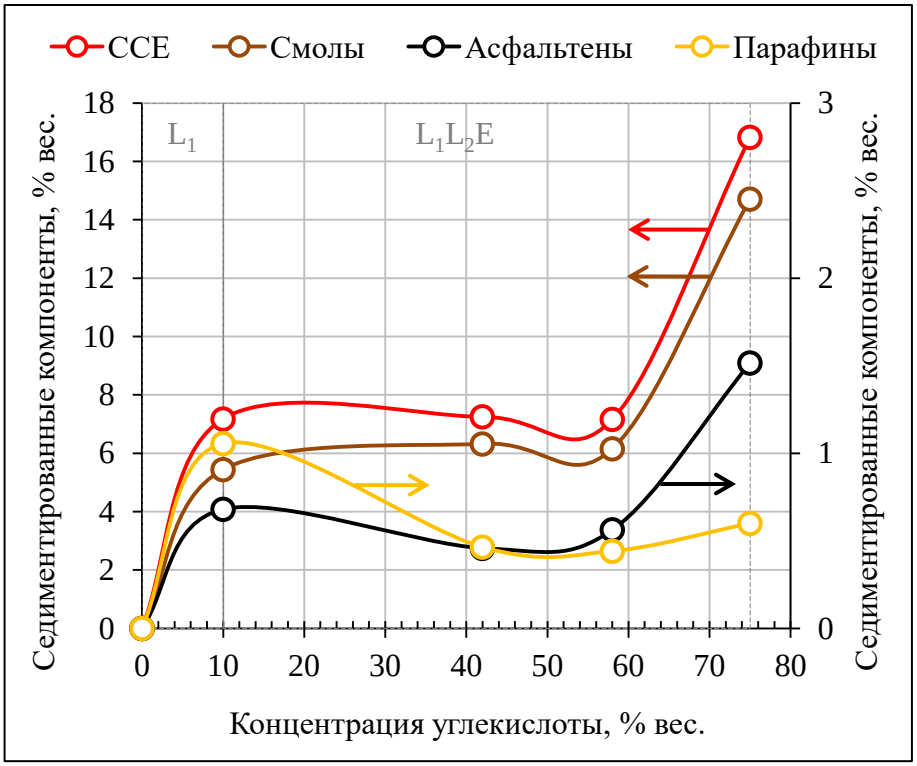


Рисунок 75 – Результаты гравиметрического анализа седиментации ССЕ

Согласно рис. 75, процесс седиментации компонентов ведет себя следующим образом:

- парафины максимально оседают при концентрации 10%, при повышении её концентрации их количество снижается, достигая минимума при концентрации 58%, затем несколько повышается;

- асфальтены также интенсивно выпадают при концентрации 10%; минимум их выпадения достигается на концентрации 42%, затем достаточно резко повышается, достигая максимума при концентрации 75%;

- смолы оседают практически равномерно в интервале концентраций 10-58%, затем их выпадение резко растет при концентрации 75%;

- подавляющее содержание смол определяет поведение кривой ССЕ, которая ведет себя практически аналогично кривой смол.

Результаты расчетов по формуле (2.11) представлены на рис. 76.

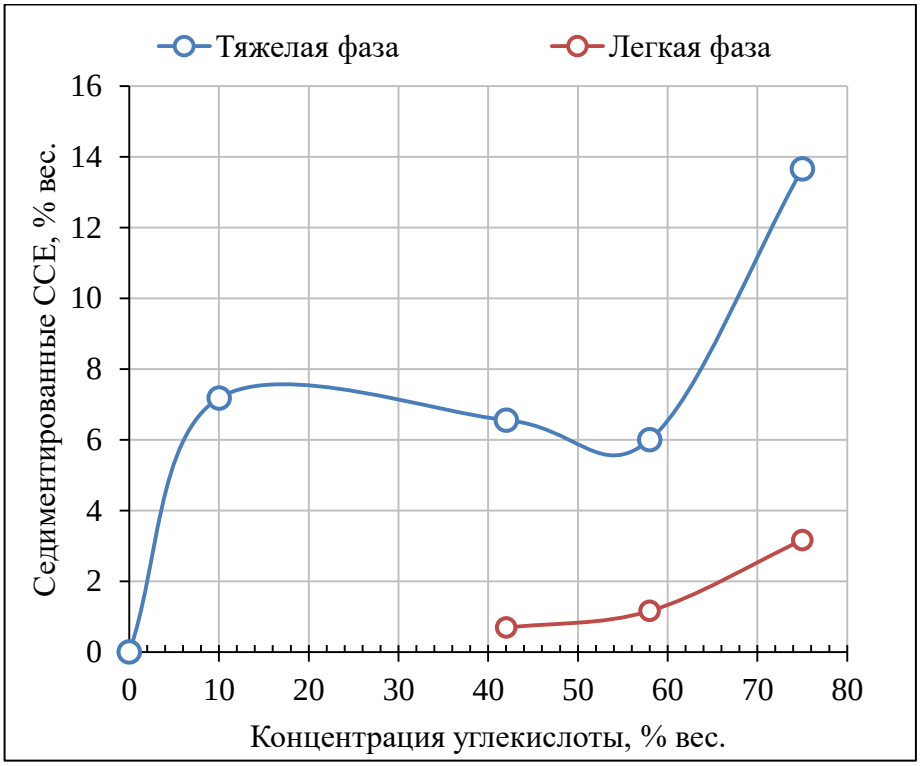


Рисунок 76 – Вклад фаз в осаждение ССЕ системы

Согласно рис. 76, максимальный вклад легкой фазы в осаждение ССЕ может составлять от 0,68 до 3,16 % вес. от исходной массы пластовой нефти.

Необходимо отметить невозможность полноценной интерпретации данных графиков без сведений о содержании компонентов при концентрации 26%. Если ориентироваться на плотность легкой фазы как показатель содержания тяжелых высокомолекулярных компонентов, то, согласно рис. 67 при концентрации 26% должен наблюдаться минимум их содержания. Если провести гравиметрический расчет только по тяжелой фазе, то на концентрации 26% будет наблюдаться минимум по асфальтенам (0,51%), смолам (3,34%) и ССЕ (4,41%). Учитывая межфазный обмен этими компонентами и наличие этих компонентов в легкой фазе, вышеуказанные значения будут еще ниже.

По результатам гравиметрического анализа можно сделать следующие выводы:

- массообмен между фазами включает процессы экстракции асфальтенов и смол; степень экстрагирования тем выше, чем большее количество углекислоты побывало в контакте с нефтью. Основываясь на данных табл. 11 и результатах литературного обзора, можно сделать вывод, что экстракции в углекислотную фазу подвергаются в большей степени смолы, как более легкие и менее ароматичные в сравнении с асфальтенами компоненты. После насыщения легкой фазы смолы создают в ней условия для стабилизации, пептизации и/или растворения определенной части асфальтенов (сведения о возможности растворения асфальтенов в смолах

можно найти у многих авторов, к примеру, у Ф.Г Угнера [30]). При этом дегазированные легкие фазы практически не способны растворять асфальтены в связи с преобладающим содержанием алифатических углеводородов в своем составе. Таким образом, именно жидкий углекислый газ создает условия для перехода АСВ в легкую фазу;

- количество седиментировавших асфальтенов, смол и парафинов практически стабильно в интервале концентраций углекислоты в смеси от 10 до 58%; повышение концентрации до 75% резко активизирует процесс осаждения. Такое поведение аналогично поведению многих других параметров, что может быть связанно с приближением системы к границе растворения нефти в углекислоте (88,4%) и последующему скачкообразному изменению параметров системы;

- максимальный вклад легкой фаз в седиментацию ССЕ системы может составлять от 0,68 (при концентрации 42%) до 3,16 (при концентрации 75%) % вес. от исходной массы пластовой нефти. В связи с большим содержанием АСПВ в тяжелой фазе, основной вклад в седиментацию ССЕ вносят именно они (до 13,7 % вес. от исходного количества пластовой нефти при концентрации углекислоты в нефти 75%). В связи с составом легкой фазы и ее высокой прогнозируемой нестабильностью по отношению к асфальтенам, представляется довольно серьезной проблема выпадения ССЕ именно в легкой фазе.

Более подробный анализ причин таких результатов с учетом результатов визуального анализа проведен в главе 5.

4.7 Результаты визуального исследования седиментации ССЕ тяжелой фазы

При взаимодействии нефти с углекислотой, сокращения относительной площади частиц зафиксировано не было, что говорит о том, что углекислота несущественно снизила температуру насыщения нефти парафином. Пример снимка твердой фазы в трехфазном твердо-жидко-жидкостном потоке с микроскопа ячейки высокого давления представлен на рис. 77.

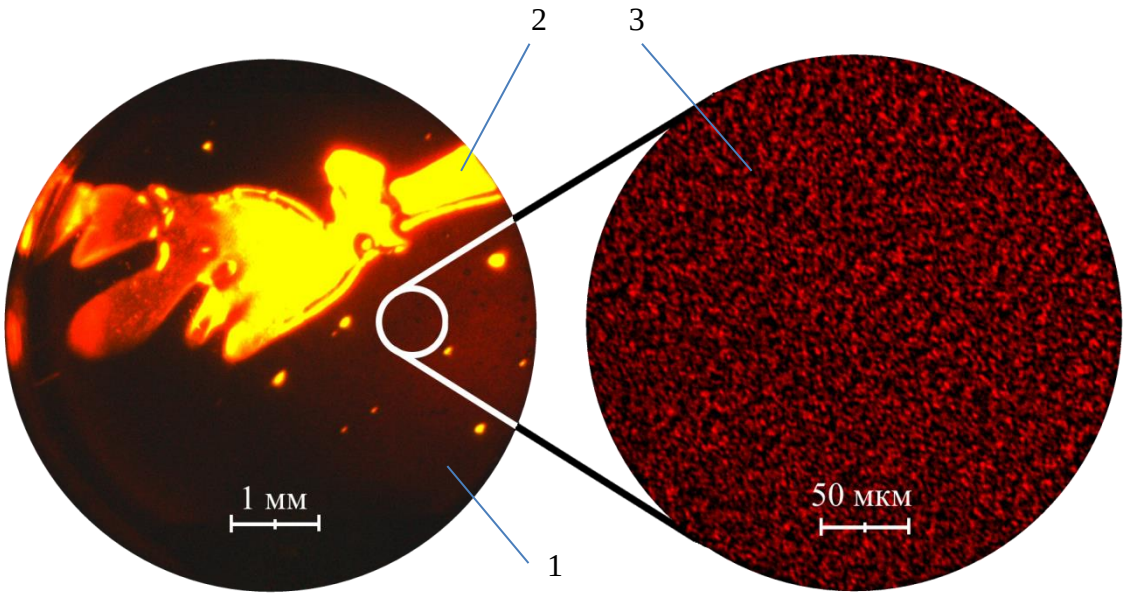


Рисунок 77 – Трехфазный твердо-жидко-жидкостный поток флюида
1 – тяжелая фаза; 2 – легкая фаза; 3 – седиментирующие ССЕ.

Результаты определения относительной площади седиментирующих ССЕ от концентрации углекислоты представлены на рис. 78. Относительная площадь для удобства представлена в процентах от площади снимка.

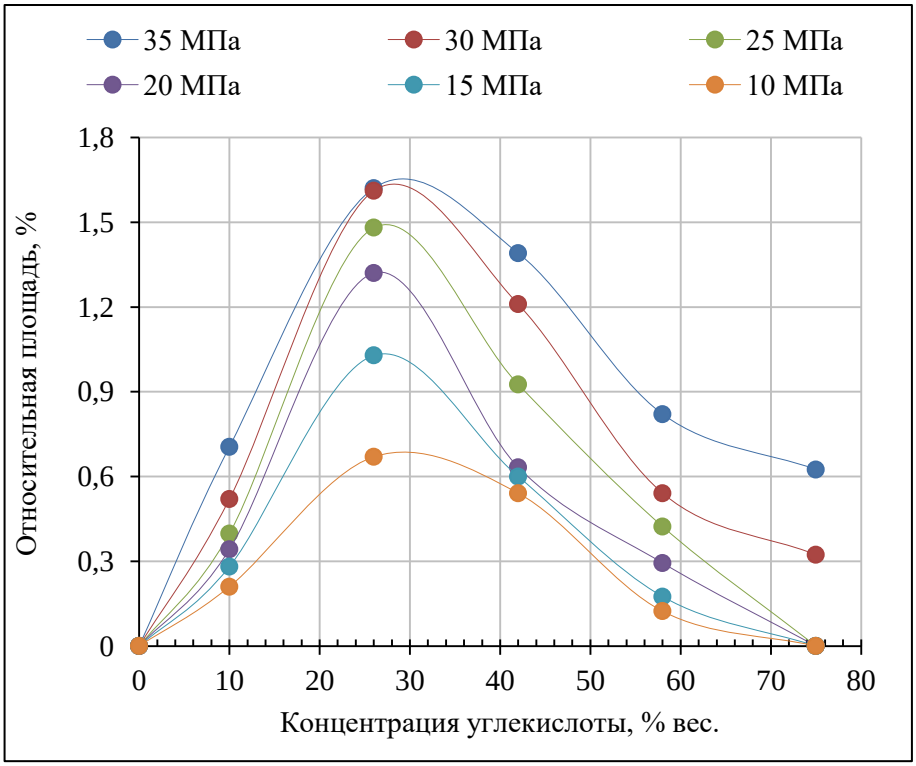


Рисунок 78 – Зависимость относительной площади седиментирующих ССЕ от концентрации углекислоты в интервале давлений от 35 до 10 МПа

На графике видно, что зависимость относительной площади седиментирующих ССЕ имеет вид экстремума с четко выраженным максимумом при концентрации углекислоты 26%. При снижении давления количество седиментирующих ССЕ падает, при этом на концентрации 75% при давлении в 25 МПа и ниже седиментация полностью прекращается.

Зависимости средней скорости седиментации и среднего радиуса ССЕ от концентрации углекислоты приведены на рис. 79 и 80.

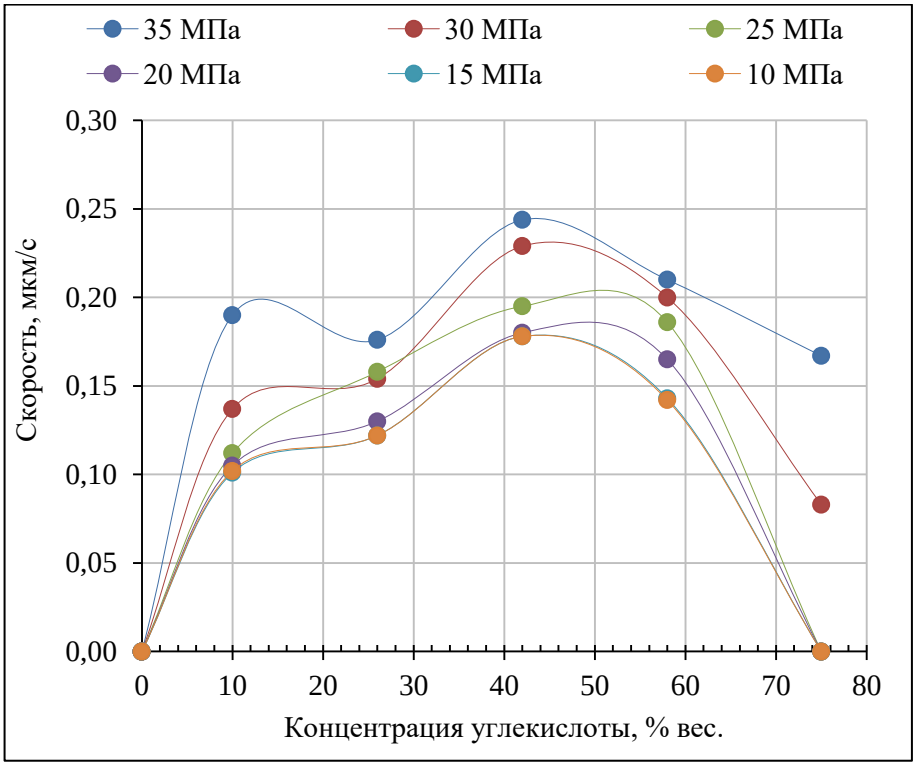


Рисунок 79 – Зависимость средней скорости седиментации ССЕ от концентрации углекислоты и давления

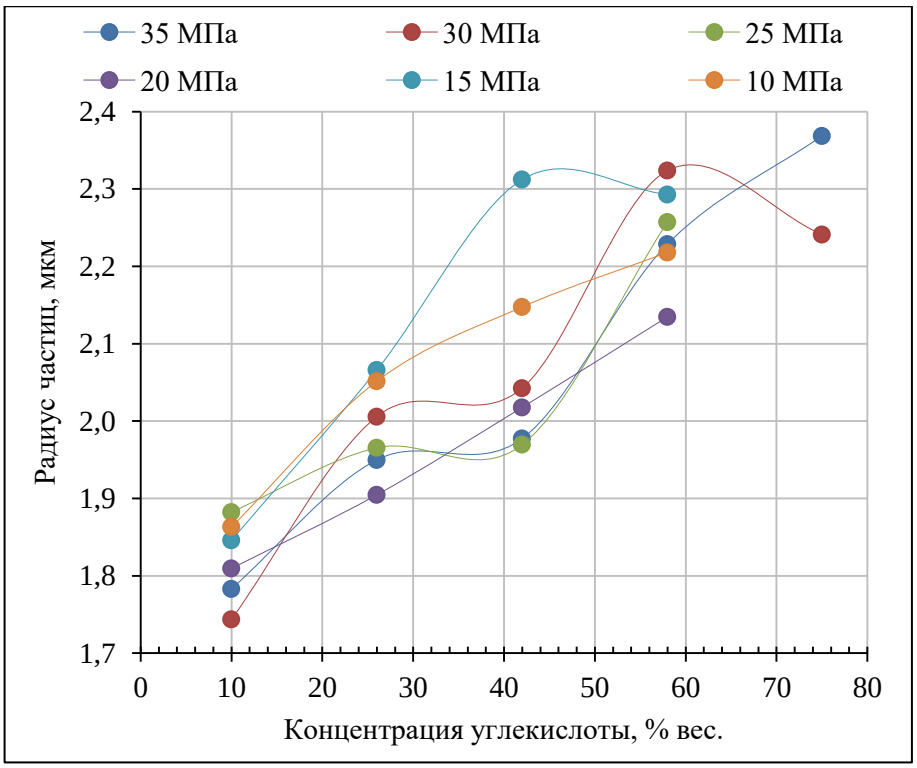


Рисунок 80 – Зависимость среднего радиуса ССЕ от концентрации углекислоты и давления

Из графиков следует, что скорость седиментации имеет ярко выраженный максимум при концентрации углекислоты 42%. Средний радиус частиц постоянно возрастает при увеличении концентрации углекислоты; при этом провести четко выраженную зависимость от давления на фиксированной концентрации углекислоты невозможно – средний радиус изменяется независимо от давления.

Анализируя результаты исследований, можно сделать следующие выводы:

1) максимальную седиментационную неустойчивость система показывает при концентрациях углекислоты от 26% (по показателю количества седиментирующей твердой фазы) до 42% (по показателю средней скорости седиментации);

2) агрегативная неустойчивость системы растет с увеличением концентрации углекислоты;

3) при фиксированной концентрации углекислоты, система показывает хорошо выраженную зависимость седиментационной устойчивости (по показателям количества и скорости седиментации ССЕ) и независимость агрегативной устойчивости (по показателю среднего радиуса ССЕ) от давления.

Важным является вопрос «накопленной» седиментации. Если принимать относительную площадь седиментирующих ССЕ как показатель их количества, то, учитывая схему проведения эксперимента (а именно снижение давления от 35 до 10 МПа), накопленная относительная

площадь может характеризовать процесс выпадения ССЕ в динамике снижения давления (соответствующий график приведен на рис. 81).

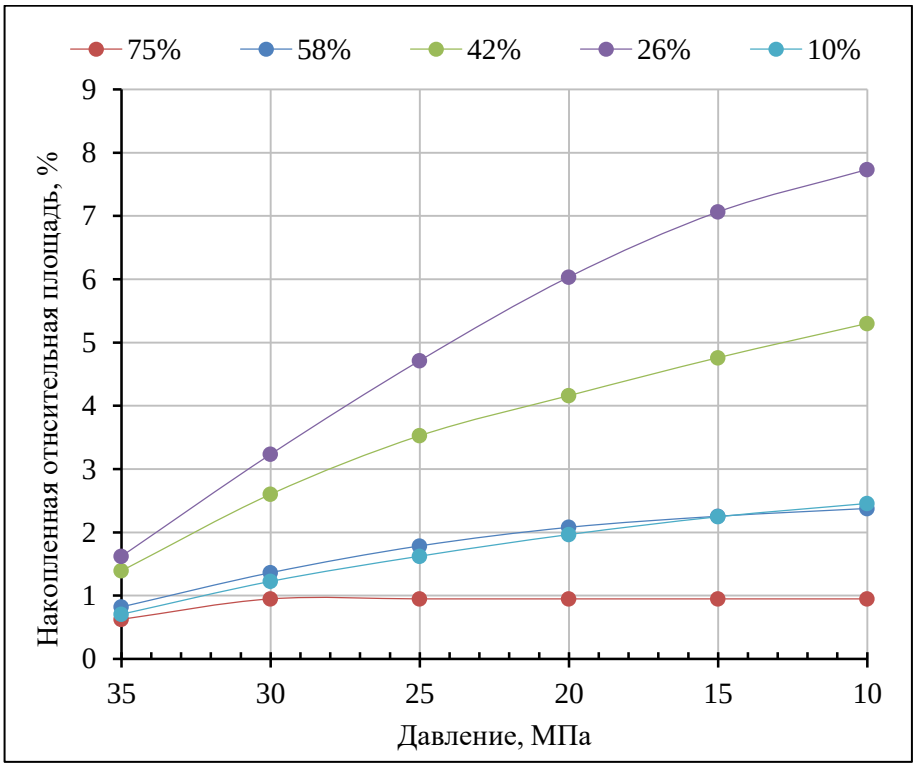


Рисунок 81 – Зависимость накопленной относительной площади седиментирующих ССЕ от давления при разных концентрациях углекислоты

Однако низкие скорости седиментации и независимость среднего радиуса седиментирующих ССЕ от давления говорят о том, что складывать относительные площади нельзя по той причине, что существует вероятность повторного фиксирования частиц, седиментация которых уже наблюдалась, и которые были «подняты» за счет перемешивания пробы при снижении давления. Это может привести к завышению результатов исследований.

Результаты расчетов средней плотности седиментирующих ССЕ от концентрации углекислоты и от давления приведены на рис. 82.

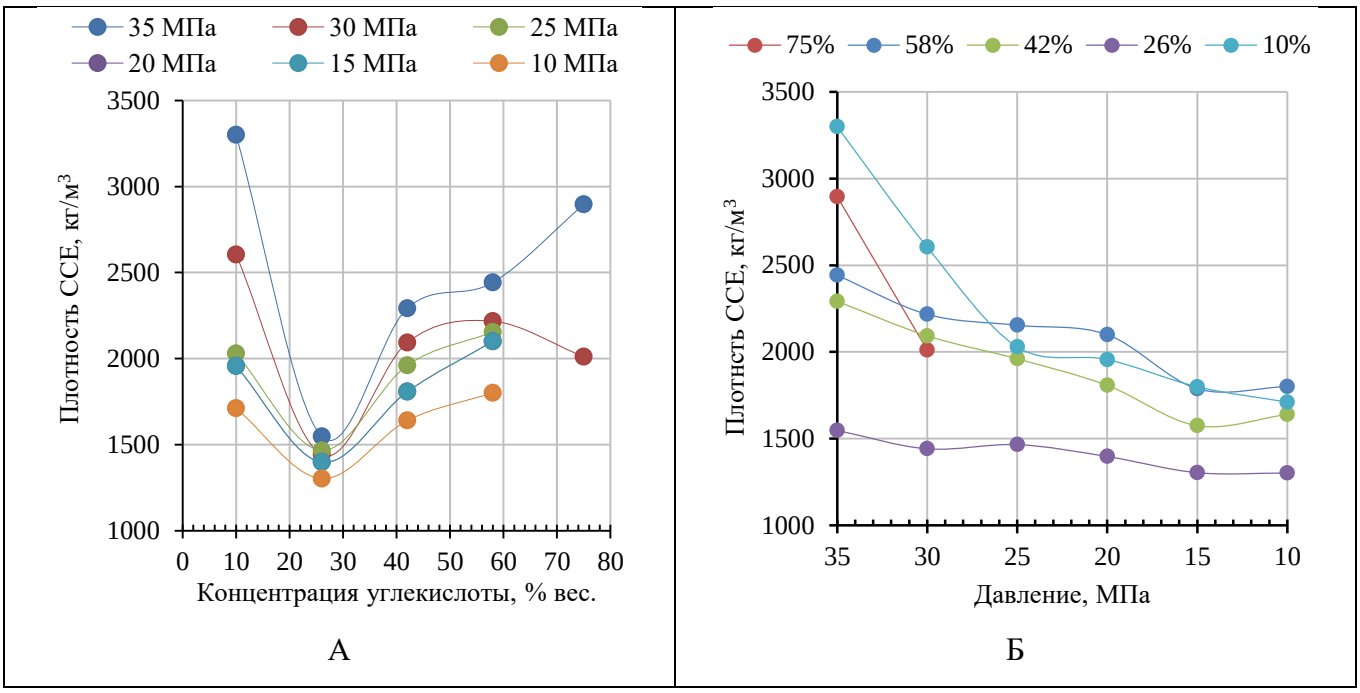


Рисунок 82 – Зависимость средней плотности седиментирующих ССЕ от концентрации углекислоты (А) и давления (Б)

Плотность седиментирующих ССЕ меняется в пределах от 3300 (на концентрации 10% при давлении 35 МПа) до 1300 кг/м^3 (на концентрации 26% при давлении 10 МПа), при этом на концентрации 26% наблюдается ее четкий минимум.

При фиксированной концентрации углекислоты в интервале от 26 до 58% зависимость плотности ССЕ от давления имеет линейный вид с R^2 от 0,9050 (при концентрации 26%) до 0,9370 (при концентрации 42%). При концентрации 10% плотность ССЕ имеет вид кривой с перелом при давлении 25 МПа. Проанализировать концентрацию 75% не представилось возможным в связи с наличием информации лишь по двум точкам.

Результаты расчетов весового процента седиментирующих ССЕ от пластовой нефти по замеренной седиментации в зависимости от концентрации углекислоты и давления представлены на рис. 83 А, Б, соответственно. На графиках ось давления построена в обратной шкале, что иллюстрирует процесс снижения давления.

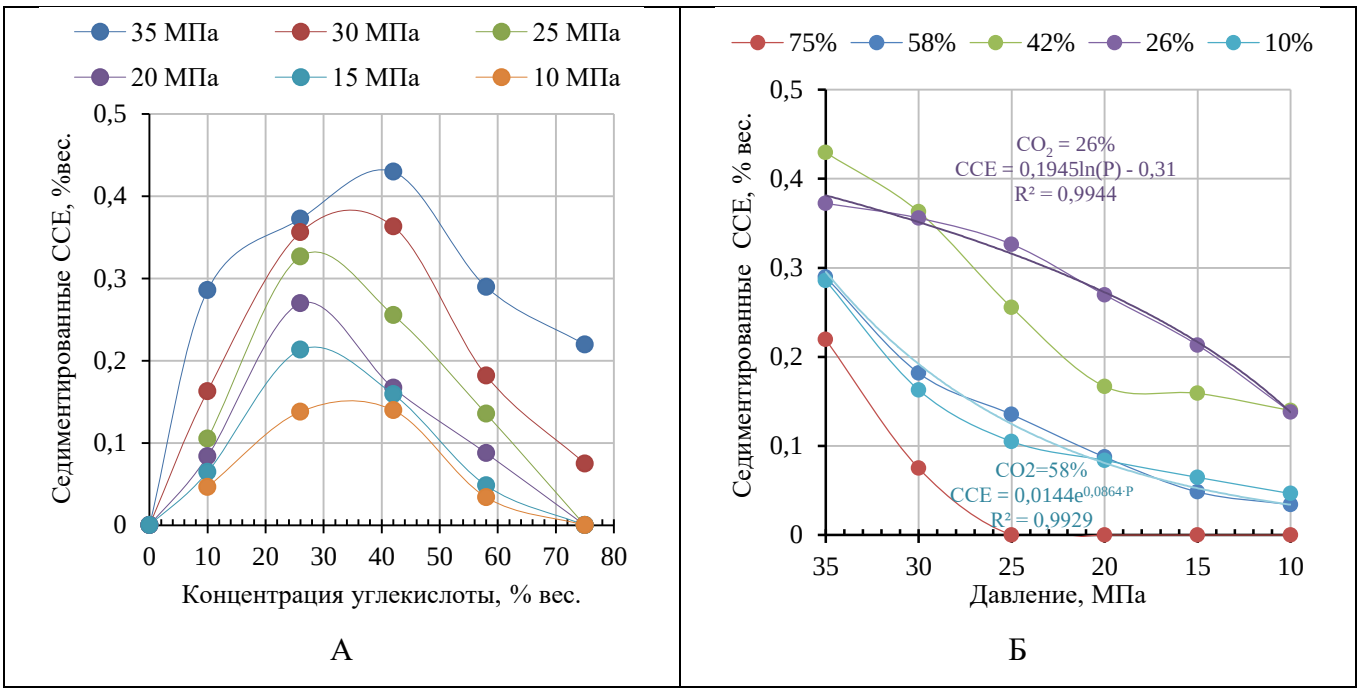


Рисунок 83 – Зависимость расчетного весового процента седиментированных ССЕ тяжелой фазы от концентрации углекислоты и давления

Максимальное выпадение ССЕ происходит в интервале концентрации углекислоты от 26 до 42% при давлении 35 МПа. При повышении концентрации происходит резкое снижение количества седиментирующих ССЕ, которое достигает минимума при концентрации 75%.

При концентрации углекислоты 26% количество седиментированных ССЕ выражается логарифмической зависимостью от давления; при иных концентрациях зависимость приобретает экспоненциальный вид. При этом величина достоверности аппроксимации данных выражений колеблется в пределах от 0,9444 до 0,9929, то есть, является достаточно высокой.

5. АНАЛИЗ И ОБОБЩЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

5.1 Сравнение и анализ результатов гравиметрического и визуального исследований

Сравним результаты гравиметрического и визуального анализов седиментации ССЕ тяжелой фазы при давлении 35 МПа (рис. 84). Кривой «Δ» обозначена разница между результатами разных определений.

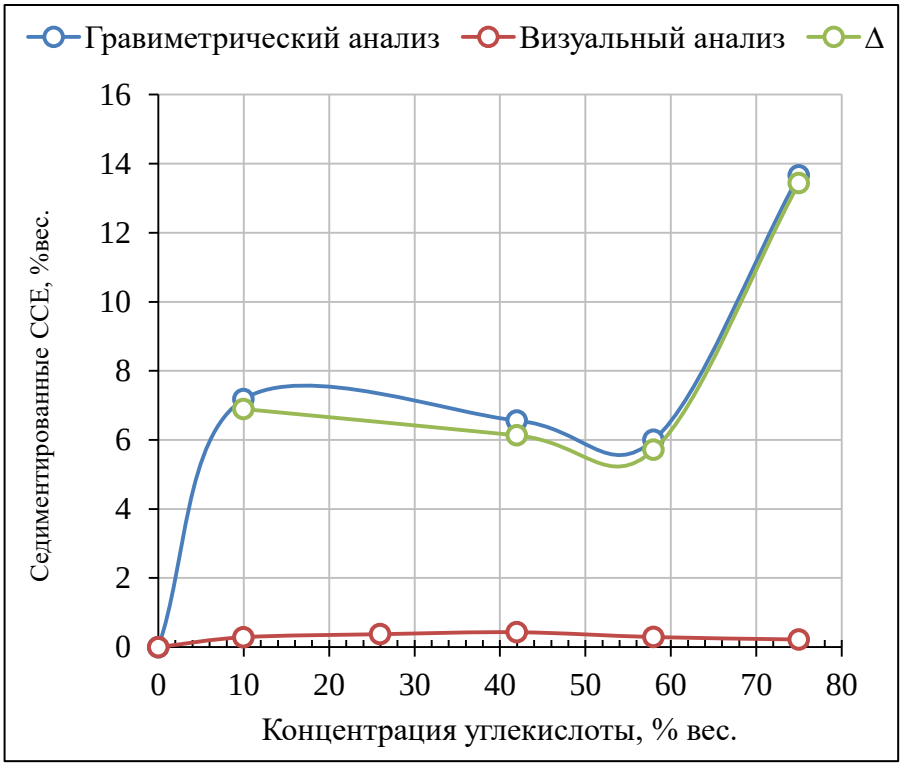


Рисунок 84 – Сравнение результатов гравиметрического и визуального анализов седиментации ССЕ тяжелых фаз

На графике видно, что результаты гравиметрического анализа показывают большее количество седиментированных ССЕ, при этом разница минимальна при концентрации углекислоты 58% и максимальна при концентрации 75%.

Для того, чтобы выявить причины таких отклонений, необходимо проанализировать процедуры получения этих результатов.

Если рассматривать процедуру гравиметрического анализа, то наибольшее влияние на результаты оказывают следующие факторы:

1) Дестабилизация ССЕ в процессе разгазирования:

Процедура однократной сепарации заключается в, по сути, одномоментном изменении условий флюида от пластовых до стандартных. Перед образованием первого пузырька газовой фазы, во флюиде будут образовываться локальные участки с повышенным содержанием легких

компонентов, стремящихся перейти в газовую фазу. В таких участках возможно нарушение объемного баланса компонентов и выпадение асфальтенов; показателем дестабилизации в таком рассмотрении является газосодержание фаз.

Зависимость количества седиментированных ССЕ легкой и тяжелой фаз, определенных по результатам гравиметрического анализа, от их газосодержания приведены на рис. 85. В подписях точек в процентах обозначено содержание углекислоты в системе.

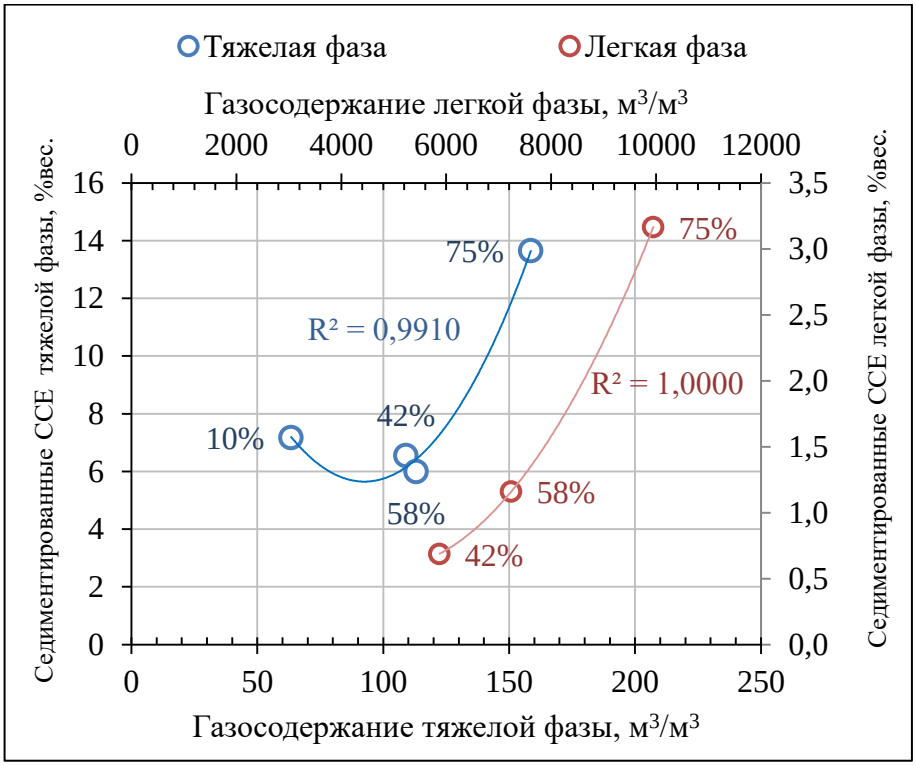


Рисунок 85 – Зависимость количества седиментированных ССЕ легкой и тяжелой фазы от газосодержания

На графике видно, что легкая и тяжелая фазы показывают зависимость 2 степени с R^2=0,9910 для тяжелой и R^2=1,0000 для легкой фазы между газосодержанием и количеством седиментированных ССЕ; учитывая соображения, изложенные выше, а также то, что углекислый газ является основным компонентом газообразной фазы, данная линейная зависимость характеризует растворяющую способность легкой фазы по отношению к условной фракции ССЕ. В понимании автора, это подтверждает предположение о влиянии процесса разгазирования на измерения при гравиметрическом анализе.

2) Условность расчетной фракции ССЕ:

В расчетах гравиметрического анализа, фракция ССЕ принималась как сумма асфальтенов, смол и парафинов исследуемой фазы. В связи с этим возникают следующие замечания:

- асфальтены являются широким классом компонентов, определяемых путем добавления различных осадителей (рис. 2). Стандартным осаждением петролейным эфиром определяется лишь одна из фракций асфальтенов, которые могут участвовать в седиментации;

- компонентный состав ССЕ не может быть описан только совокупностью АСПВ; в фундаментальных работах З.И. Сюняева, Р.З. Сафиевой, Ф.Г. Угнера [25, 27, 30] указывается, что ядро ССЕ могут складывать гетероатомные соединения АСВ и высокомолекулярные полициклические, нафтеновые и алкановые углеводороды; в состав сольватных слоев входят ароматические, нафтеновые, алкановые углеводороды, АСВ и множество других соединений;

- часть АСПВ дегазированной легкой фазы может находиться в растворенном состоянии, что также не учитывается в расчетах фракции ССЕ.

В предложенной процедуре визуального анализа автор выделяет следующие факторы, вносящие наибольшую погрешность в расчеты:

1) Сферическая модель частиц:

Несмотря на то, что, к примеру, в вышеуказанных работах также рассматриваются сферические модели ССЕ, на снимках видны некоторые отклонения. Для более точных расчетов в уравнение (1) требуется вводить поправочный коэффициент, учитывающий отклонения формы частиц от сферы;

2) Вязкость среды:

В уравнении (2.1) автор использует вязкость тяжелой фазы; однако этот показатель является макрорезультатом микровзаимодействий молекул жидкой среды, стабильных элементов вязкоупругой структурной сетки и седиментирующими ССЕ. Оценить реальные силы, действующие на седиментирующую частицу ССЕ довольно сложно;

3) Независимость расстояния между смотровыми окнами от давления:

Параметр h непосредственно входит в расчеты количества седиментирующих ССЕ; его изменение на 1 мкм влечет за собой изменение результатов расчетов в среднем на 5%;

В связи с вышеизложенным, визуальный метод представляется качественным, а не количественным методом определения количества седиментирующих ССЕ; в тоже время, такие параметры как размеры, скорость седиментации и плотность ССЕ при условии внесения необходимых уточнений в расчеты возможно определять достаточно точно.

Проведение двух вышеописанных анализов, по сути, позволяет оценить вероятность образования отложений в пластовых и поверхностных условиях. По результатам исследований можно сделать однозначный вывод: риск блокировки призабойной зоны пласта, ствола скважины, выкидных линий и сепараторов крайне высок, поскольку нестабильными являются и тяжелая, и легкая фазы.

5.2 Предполагаемый механизм дестабилизации ССЕ тяжелой фазы

Среди возможных причин седиментации ССЕ тяжелой фазы можно выделить следующие:

1) Выпадение грубодисперсной фазы из перенасыщенного раствора асфальтенов и смол;

2) Снижение седиментационной устойчивости грубодисперсной системы в связи с падением вязкости флюида;

3) Снижение седиментационной устойчивости флюида в связи с экстракцией части стабилизирующих смол в легкую фазу.

Первый вариант опровергается тем, что седиментация наблюдается при концентрации углекислоты 10%, то есть, в системе без расслоения жидкостей. При полном растворении углекислоты (учитывая увеличение плотности системы), концентрация АСПВ в пластовых условиях падает, соответственно, механизм выпадения из перенасыщенного раствора не описывает процессы седиментации. К таким же выводам пришли М.Д. Штоф с соавторами в работе [37].

Второй вариант представляется более вероятным. График зависимости весового процента седиментированных ССЕ тяжелой фазы от вязкости приведен на рис. 86.

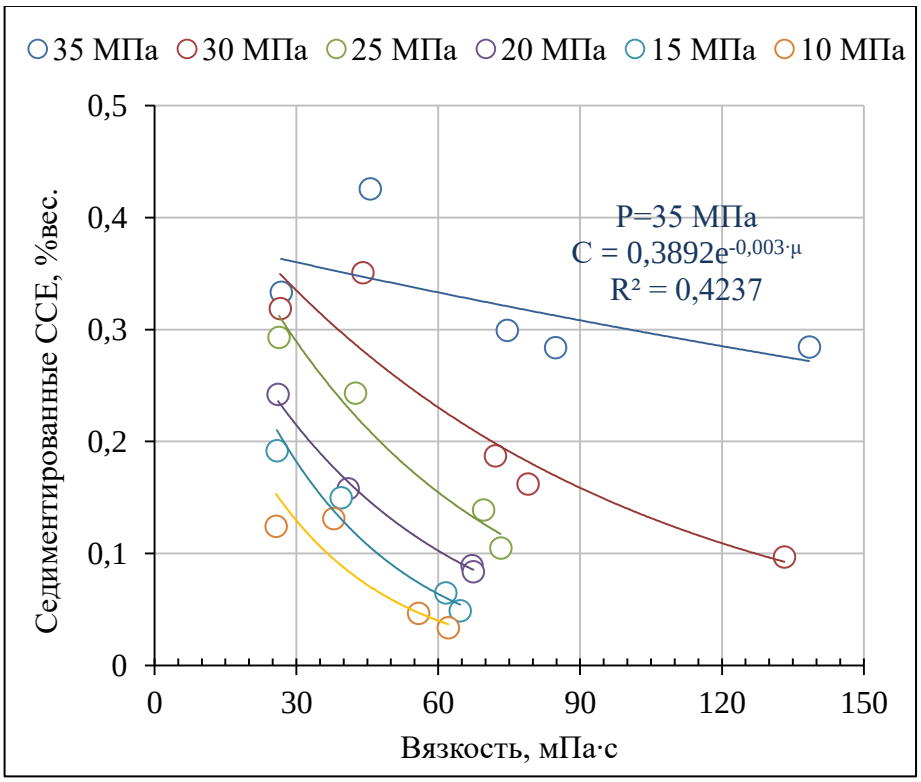


Рисунок 86 – Зависимость весового процента седиментированных ССЕ тяжелой фазы от ее вязкости

На графике видно, что при фиксированном давлении имеется прямая связь между вязкостью флюида и количеством седиментированных ССЕ – чем ниже вязкость, тем большее ССЕ седиментируют, при этом зависимость аппроксимируется экспоненциальным выражением вида:

$$C = A \cdot \exp(B \cdot \mu); \quad (10)$$

где:

C – расчетный весовой процент седиментирующих ССЕ от веса тяжелой фазы;

$A; B$ – коэффициенты, зависящие от давления;

μ - вязкость тяжелой фазы.

График зависимости величины достоверности экспоненциальной аппроксимации от давления приведен на рис. 87.

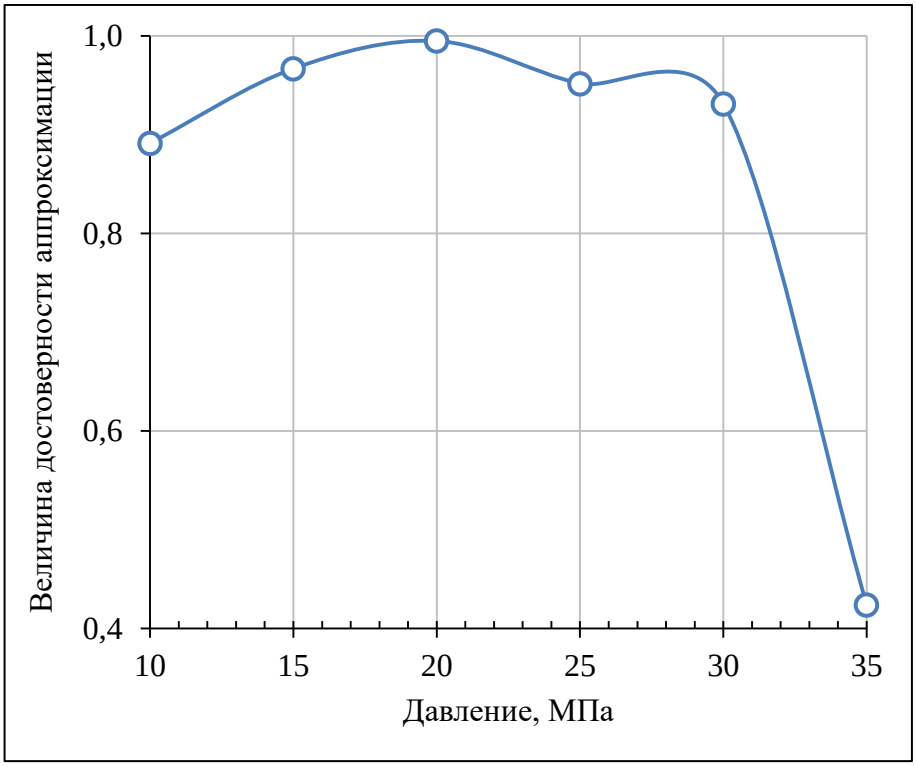


Рисунок 87 – Зависимость величины достоверности экспоненциальной аппроксимации зависимости весового процента седиментированных ССЕ от давления

На графике видно, что наиболее точно экспоненциальная зависимость описывает выпадение ССЕ при давлениях ниже 30 МПа, что может быть связанно с расслоением тяжелой фазы ниже этого давления.

Таким образом, концепция выпадения ССЕ в связи с вязкостным падением седиментационной устойчивости хорошо применима для описания процесса выпадения ССЕ при фиксированном давлении; если же рассматривать процесс в динамике снижения давления, то бросается в глаза следующее противоречие: со снижением давления интенсивность

седиментации по замеренным параметрам (скорость седиментации, относительная площадь) снижается, хотя она должна интенсифицироваться в связи с соответствующим снижением вязкости.

По мнению авторов, это связанно с третьей причиной: экстракцией стабилизирующих смол в легкие фазы. Можно выделить два фактора, влияющие на массообмен АСВ между фазами:

- падение растворяющей способности легких фаз по отношению к высокомолекулярным соединениям при снижении давления;

- расслоение тяжелой фазы: как указывалось выше, в тяжелой фазе при снижении давления образуются пузырьки легкой фазы, вследствие чего мольная концентрация смол в тяжелой фазе растет со снижением давления.

Таким образом, можно сделать следующий вывод: дестабилизация ССЕ тяжелой фазы происходит по комплексному механизму, включающему:

- интенсификацию седиментации в связи с падением вязкости тяжелой фазы;

- затухание седиментации в связи с фазовыми переходами и процессами массообмена АСВ между тяжелой и легкой фазой системы.

Данный вывод важен тем, что позволяет сделать предположение о рациональном пути подбора ингибиторов выпадения ССЕ. Эффективный ингибитор седиментации ССЕ тяжелых фаз должен:

- быть стабилизатором грубодисперсных коллоидных систем;

- минимально экстрагироваться в легкую фазу системы за счет высокомолекулярного ароматичного строения;

- быть инертным к углекислому газу и угольной кислоте (которая может образовываться при реагировании углекислоты со связанной водой) в широком интервале термобарических условий.

Необходимо повторно отметить, что по результатам спектроскопии исходной нефти, тяжелой и легкой фаз с содержанием остаточной воды, процессов окисления зафиксировано не было. Это говорит о том, что сама исходная нефть удовлетворяет последнему условию. Таким образом, деасфальтизат[10] может выступать как один из кандидатов на роль относительного дешевого стабилизатора нефти в процессах реализации углекислотных МУН.

[10] Продукт деасфальтизации нефти – процесса удаления из нефти асфальтенов.

5.3 Возможные осложнения при реализации циклической закачки углекислоты

Проведенный комплекс исследований применим для качественного понимания поведения флюидов в первом цикле Huff & Puff (HNP) процесса – процесса, заключающегося в проведении закачки углекислоты в добывающую скважину, ее выдерживания в пласте и откачки. Это предположение базируется на том, что эффекты хроматографического массообмена в процессе интенсивной закачки оторочки углекислого газа могут проявляться не столь ярко, как в случае продвижения вала углекислоты при углекислотном заводнении. Так, в работе [57] приведена практически прямолинейная зависимость между скоростью подачи газа и минимальным давлением смесимости, определенным методом Slim Tube: чем выше скорость движения газа через поровое пространство, заполненное нефтью, тем выше минимальное давление смесимости, а значит, тем ниже интенсивность массообмена при постоянном давлении. Однако, разумеется, напрямую экстраполировать представления о вытеснении в Slim Tube на процессы, происходящие в пласте, нельзя. Распространение оторочки газа в пласте не будет равномерным; в первую очередь углекислый газ пойдет в трещины и наиболее проницаемые участки пласта [28], что может увеличивать его зону охвата и, соответственно, несколько изменять интенсивность массообмена в разных участках контура нагнетания. Но, учитывая, что полученные результаты исследования характеризуются теми же закономерностями массообмена, что и результаты авторов, исследовавших процессы многократной смесимости, можно сделать следующие выводы:

1) Давление насыщения фаз является ключевым параметром, который определяет эффективность выработки запасов нефти после закачки углекислоты. Падение давления ниже давления насыщения и перевод скважины на режим растворенного газа может привести к значительному увеличению вязкости пластового флюида и возможной блокировке порового пространства частично дегазированной жидкостью повышенной вязкости. Учитывая близость пластовой температуры (30 °C) к критической температуре чистой углекислоты (31 °C) и высокое содержание углекислого газа в легкой фазе, можно классифицировать легкую фазу как околокритический флюид, который будет характеризоваться обвальным разгазированием; соответственно, падение давление приведет к сильному росту газового фактора, образованию осадка АСПВ и (при наличии обводенности) возможному образованию отложений гидратов;

2) Необходимо предусмотреть риск блокировки наземного оборудования сепарированным флюидом в связи с его большой вязкостью (до 9 Па·с, рис. 70);

3) Для увеличения рентабельности и снижения экологической нагрузки на окружающую среду рекомендуется внедрение технологий промыслового улавливания углекислого газа при увеличении ступеней сепарации газа. При работе системы сепарации, рассчитанной для

исходной пластовой нефти, будет происходить интенсивный вынос легких фракций нефти в атмосферу;

4) Разница между результатами визуального и гравиметрического анализа и ярко выраженная зависимость количества седиментированных ССЕ от газосодержания фаз говорит о том, что местами наиболее интенсивного образования отложений могут являться те элементы технологической схемы добычи нефти, в которых будет происходить разгазирование добываемого флюида. Также можно с уверенностью говорить о том, что риск осложнений, связанных с образованием отложений непосредственно в пласте, весьма велик – в научно-технической литературе есть сведения об эксплуатационных проблемах, связанных с выпадением еще меньшего количества твердой фазы, нежели полученного в результате расчетов в данной работе.

5) При проведении циклической закачки углекислоты, в качестве продавочной жидкости для «проталкивания» углекислоты в пласт традиционно используют обычную сепарированную нефть. Результаты проведенной работы указывают на то, что более эффективным может оказаться использование деасфальтизированной нефти в качестве продавочной жидкости, возможно, с добавлением более эффективных стабилизаторов. Планирование конкретных технологических решений требует дополнительных исследований взаимодействия уже трехкомпонентной системы: пластовая нефть – деасфальтизированная нефть – углекислота. При этом форма зависимости количества выпавших компонентов от концентрации углекислоты, определенная по результатам визуального анализа (рис.83, А) , указывает на то, что местами наиболее интенсивного выпадения АСПВ в пласте станет ближняя зона фронта взаимодействия нефти и газа, что является серьезным осложняющим фактором, поскольку очистка дальней призабойной зоны скважины представляет собой нетривиальную задачу. Таким образом, перед закачкой углекислоты необходимо закачивать оторочку стабилизатора, который будет предотвращать выпадение АСПВ на фронте взаимодействия, что также требует дополнительных исследований.

Результаты исследований показывают, что образование двухфазной жидкожидкостной системы в пластовых условиях приводит ко многим негативным эффектам: повышению вязкости и плотности нефтяной фазы, ее усадке, экстремальному увеличению вязкости дегазированной нефти и более интенсивному выпадению АСПВ при разгазировании нефти. Это вызвано причиной, о которой говорилось выше: жидкая углекислота наиболее эффективно экстрагирует все легкие и средние компоненты нефти, оставляя в нефти практически несмешивающийся остаток. Соответственно, возникает вопрос: можно ли каким-либо образом снизить проявления этих негативных эффектов?

Среди возможных вариантов частичного решения этой проблемы можно выделить перевод фазового состояния закачиваемой углекислоты в газообразное или сверхкритическое состояние, что приведет к снижению интенсивности экстракции компонентов нефти, уменьшению ее усадки и вязкости дегазированного флюида. При фиксированных термобарических условиях пласта это возможно реализовать добавкой более летучего вещества в закачиваемую углекислоту. Рассмотрим, к примеру, критическую кривую «пар – жидкость» системы углекислота – метан (рис. 88). График построен по результатам моделирования фазового поведения смесей в ПО PVTsim Version 20.0.0 (кубическое уравнение Soave-Redlich-Kwong с поправкой Peneloux). Синей точкой обозначены критические условия метана, красной точкой – критические условия углекислоты, штрихпунктирной линией – линия изотермического истощения пласта.

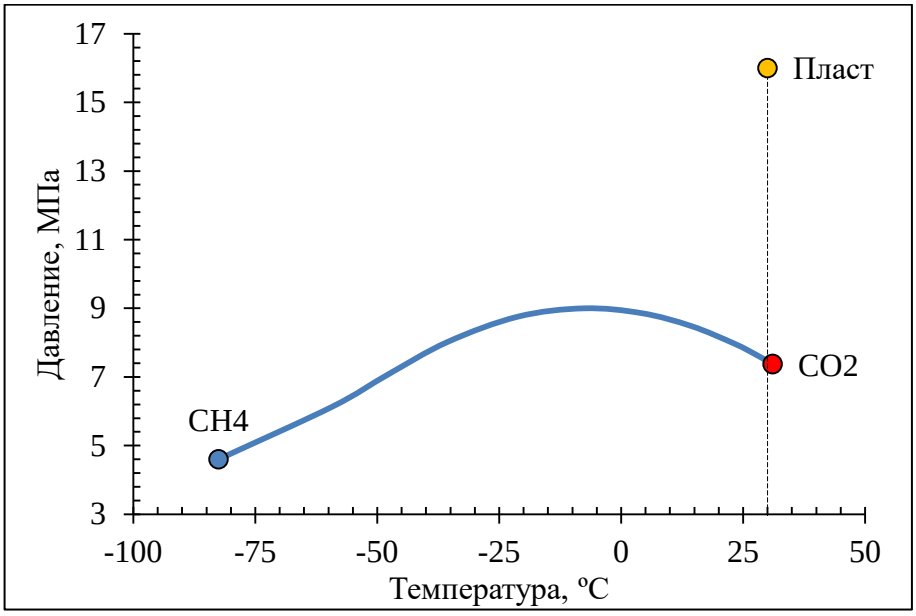


Рисунок 88 – Критическая кривая «пар – жидкость» системы «метан – углекислота»

Анализ данных моделирования говорит о том, что для перевода углекислоты в газовое состояние достаточно добавки порядка 5% моль. метана; в этом случае пластовая температура станет выше крикоденбары смеси. Однако газовое состояние закачиваемой смеси при пластовых термобарических условиях не должно вводить в заблуждение относительно фазового состояния этой же смеси, но находящейся в контакте с пластовой нефтью[11]. Процессы взаимного массообмена приведут к насыщению углекислоты более тяжелыми углеводородами, что, в свою очередь, в любом случае приведет к конденсации закачиваемой оторочки. Так, если обратится к рис. 16 (треугольная диаграмма системы при давлении 13,78 МПа) то по нему хорошо видно, что любое пропорциональное изменение компонентного состава закачиваемого газа в сторону увеличения содержания C_{7-} фракции не приведет к образованию газовой фазы.

[11] Именно об этом говорил А.Ю. Намиот в работе [21].

Для подтверждения этого можно рассмотреть критическую кривую «пар – жидкость» для системы «потенциальный газ пластовой нефти – углекислота» (потенциальный газ – гипотетическая смесь, состоящая только из газообразных компонентов пластовой нефти, рассчитан по данным табл. 8):

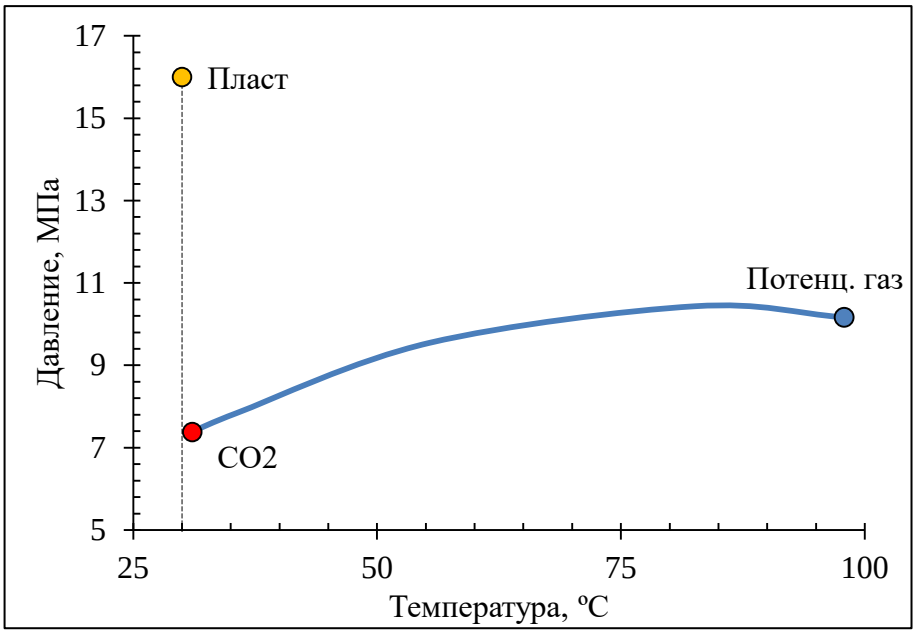


Рисунок 89 – Критическая кривая «пар – жидкость» системы «потенциальный газ – углекислота»

Из графика следует, что при насыщении углекислоты даже потенциальным газом (то есть, самыми легкими компонентами нефти) произойдет ее конденсация.

Однако насыщение углекислоты летучими компонентами имеют следующее положительное влияние. Поскольку нефть имеет свойство предельно насыщаться углекислым газом, а углекислый газ – ограниченно (на фиксированной концентрации углекислоты в системе) экстрагировать легкие компоненты нефти, в соответствии с константами равновесия системы насыщение углекислоты все же приведет к снижению интенсивности экстракции компонентов нефти, что может привести одновременно к оптимальному снижению вязкости пластового флюида (за счет предельного насыщения нефти углекислотой) и хотя бы частичному устранению эффекта усадки и повышения вязкости дегазированного флюида (за счет сохранения средней фракции углеводородов в составе тяжелой фазы). Рекомендуется проводить исследования, направленные на подбор оптимального состава закачиваемой смеси не по параметру «минимальная концентрация смесимости»[12], а по совокупности реологических, фазовых и объемных параметров исследуемой системы.

[12] MMC – англ. minimum miscibility concentration – состав газа, при котором в пластовых условиях может протекать многоконтактная смесимость.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленной работе исследовались физико-химические процессы фазовых превращений, происходящие при закачке углекислоты в пласты высоковязкой нефти для повышения их нефтеотдачи. Автором:

1) Установлены и проанализированы закономерности изменения компонентных составов и свойств фаз в одно- и двухфазной области исследуемой системы. Подтвержден вывод о том, что растворимость углекислоты в нефтяной фазе практически постоянна и равняется пределу растворимости, однако уточнено, что в глубокой двухфазной зоне при приближении к границе растворения нефти в углекислоте растворимость увеличивается, что сказывается на практически скачкообразном росте газосодержания и объемного коэффициента тяжелой фазы. Установленные закономерности экстракции компонентов C_{9-} в целом подтверждают выводы предыдущих исследователей – экстракция тем эффективней, чем большее количество углекислоты побывало в контакте с нефтью, при этом эффективность экстракции падает с ростом молекулярной массы компонента. Это обуславливает то, что содержание C_{9+} фракции в нефти в двухфазной зоне постоянно растет, что, в свою очередь, приводит к установленному линейному росту плотности и экспоненциальному росту вязкости нефтяной фазы. Установлено, что разбухание нефти при полном растворении углекислоты в нефти не происходит, что обусловлено большим размером молекул нефти и соответствующим компактным расположением молекул углекислого газа среди молекулярных и надмолекулярных структур нефти. При дальнейшем росте концентрации углекислоты в смеси максимальное насыщение нефти углекислотой, экстракция более легких компонентов нефти и незначительный объем углекислотной фазы в сумме приводят к эффекту набухания нефти в интервале от 10 до 42 (при 35 МПа) до 60 % (при 10 МПа) от объема исходной пробы при тех же термобарических условиях. В более глубокой двухфазной области, экстракция компонентов нефти приводит к ее интенсивной усадке.

2) Доказано, что легкая углекислотная фаза способна экстрагировать асфальтены и смолы. Предположено, что этот процесс происходит за счет экстракции смол в жидкую углекислоту и дальнейшей стабилизации части асфальтенов в экстрагированных смолах. Предположение подтверждено линейной зависимостью весового количества седиментированных фракций от газосодержания легкой фазы и преобладанием содержания алифатических компонентов в дегазированной легкой фазе. Максимально возможный вклад легкой фазы в седиментацию асфальтенов, смол и парафинов 3,16%, определенный по результатам гравиметрического анализа, а также ее высокая нестабильность, оцененная скрининг процедурами, говорит о том, что на легкую фазу необходимо обратить самое

пристальное внимание, поскольку она может спровоцировать серьезные осложнения в силу своих свойств.

3) Предложен, проведен и проанализирован комплекс гравиметрического и визуального исследований седиментации асфальто-смоло-парафиновых веществ в двухфазной системе. Установленно, что визуальный анализ является скорее качественным, нежели количественным методом анализа. Вместе с тем показано, что эти анализы дополняют друг друга и рассматривают разные аспекты выпадения частиц: визуальный – в процессе изотермического снижения давления, гравиметрический – в процессе разгазирования системы.

4) Предложено описание механизма седиментации частиц асфальто-смоло-парафиновых веществ в тяжелых нефтяных фазах. При фиксированном давлении седиментация частиц при увеличении концентрации углекислоты происходит за счет падения вязкости флюида. При фиксированной концентрации углекислоты интенсивность седиментации падает по причине увеличения концентрации асфальтенов и смол в нефти, обусловленной фазовыми переходами и массообменом между фазами. На основании этого сделано предположение о возможном стабилизаторе седиментации асфальто-смоло-парафиновых веществ, в качестве которого может выступать деасфальтизированная нефть.

5) Проведен анализ возможных негативных последствий от циклической закачки углекислоты в пласт: образование твердой фазы как в процессе снижения давления, так и в процессе разгазирования флюида; интенсивное разгазирование околокритической легкой фазы, резкое повышение вязкости дегазированного флюида и вынос легких фракций нефти в атмосферу при разгазировании. Выдана рекомендация проводить подбор оптимального состава закачиваемой смеси не по параметру концентрации многоконтактной смесимости, а по эффектам набухания-усадки смесей и реологическим характеристикам пластового и дегазированного нефтяного флюида.

Необходимо отметить, что описанный комплекс исследований проводился в целях исследования седиментации АСПВ в процессе закачки углекислоты в пласт. Для первоначального накопления данных необходимо проводить исследования, в каком-то смысле, в модельных условиях для того, чтобы в дальнейшем, усложняя условия проведения экспериментов, иметь базу для анализа и сравнения результатов. Учитывая компонентный состав исходной пластовой нефти, выявленные особенности массообмена в системе «жидкий углекислый газ – пластовая нефть» и предполагаемую ключевую роль смол в стабилизации асфальтенов, возможно предположить, что в работе был исследован наиболее «экстремальный» случай выпадения асфальтенов – случай максимальной экстракции легких компонентов нефти при смешении свежих порций углекислоты и нефти.

В представленной работе большое внимание уделено вопросам фазовых превращений исследуемых смесей, казалось бы, в ущерб собственно технологическим процессам углекислотных МУН. Однако следует иметь ввиду, что недостаточное внимание к физико-химическим вопросам неизбежно скажется на качестве разрабатываемых технологий и рекомендаций к их использованию. Дальнейшие работы в данной области автор видит в следующих, более глубоких направлениях исследованиях. Поскольку эффекты, выявленные автором на примере конкретной пластовой нефти, важно учитывать при реализации углекислотных МУН и учитывая то, что они недостаточно описаны в литературе, необходимо проведение подобного комплекса исследований на различных нефтях для составления корреляционных зависимостей и дальнейшего рассмотрения механизмов взаимодействия нефтей и углекислого газа. Необходимо проведение анализа седиментации частиц асфальто-смоло-парафиновых веществ в опытах многократного смешения для полноценного моделирования углекислотного заводнения, подбор ингибиторов образования асфальто-смоло-парафиновых отложений и разработка методики оценки их эффективности.

Самым главным выводом представленной работы автор считает следующее: без качественного всестороннего научного сопровождения реализация углекислотных МУН может привести к отрицательным результатам. Ввиду сложности процессов, происходящих в продуктивных пластах при использовании углекислотных МУН, качественное и всестороннее научное сопровождение является абсолютно необходимым для их успешной реализации.

ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ СОКРАЩЕНИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ

Сокращения:

МУН – методы увеличения нефтеотдачи пласта;

НИОКР – научно-исследовательские опытно-конструкторские работы;

КИН – коэффициент извлечения нефти;

НДС – нефтяные дисперсные системы;

ММВ – межмолекулярные взаимодействия;

ССЕ – сложные структурные единицы;

СС – сложные структуры;

АСПВ – асфальто-смоло-парафиновые вещества;

АСВ – асфальто-смолистые вещества;

UOP – англ. upper asphaltenes onset pressure – верхнее давление насыщения нефти асфальтеном;

LOP – англ. lower asphaltenes onset pressure – нижнее давление насыщения нефти асфальтеном;

FOP – англ. flocculation onset pressure – давление флоккуляции асфальтенов;

AOT – англ. asphaltenes onset temperature – температура насыщения нефти асфальтеном;

S – англ. solid - твердость;

L – англ. liquid – жидкость;

V – англ. vapor – пар;

VLE – англ. vapor-liquid equilibrium – паро-жидкостное равновесие;

SVE – англ. solid-vapor equilibrium – твердо-паровое равновесие;

SLE – англ. solid-liquid equilibrium – твердо-жидкостное равновесие;

SCF – англ. super critical fluid – сверхкритическbq флюид;

L_1, LL, L_l – англ. lower liquid – тяжелая нефтяная фаза;

L_2, UL, L_u – англ. upper liquid – легкая углекислотная фаза;

PP – англ. plait point – точка перегиба;

ТРА – франц. Total Professeurs Associés - Ассоциация профессоров Тоталь;

ПНГ – попутный нефтяной газ;

ТННП – температура насыщения нефти парафином;

ГЖХ – газожидкостная смесь;

ASI – англ. asphaltenes stability index – индекс стабильности асфальтенов;

HNP – англ. Huff & Puff (пояснение в тексте).

Обозначения формул главы 1 и 2:

E_{nm} - энергия межмолекулярного взаимодействия молекул вида n и m;

$E_к$ - средняя кинетическая энергия молекул раствора;

m – масса, кг;

b – объемный коэффициент;

ρ – плотность, кг/м^3;

K – коэффициент перерасчета объема фаз;

V – объем, м^3;

A – содержание асфальтенов, % вес.;

R – содержание смол, % вес.;

P – содержание парафинов, % вес.;

C – содержание седиментированных ССЕ, % вес.

μ – вязкость, Па·с;

r – радиус, м;

S – площадь поперечного сечения частицы, м^2;

n – количество частиц, шт.;

h – расстояние между смотровыми стеклами ячейки микроскопа высокого давления, м;

δ – относительная площадь седиментирующих частиц ССЕ.

Индексы формул главы 2:

o – нефть;

l – тяжелая фаза;

u – легкая фаза;

s – дегазированный флюид;

r – пластовый флюид;

d – осажденные;

A – асфальтены.

p – частица;

C – сложные структурные единицы;

o – исходная пластовая нефть;

m – среда;

l – тяжелая фаза;

f – область флюида, просматриваемая микроскопом;

a – среднее.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Амерханов И.М. Методика определения изменения параметров пластовой нефти при растворении углекислого газа // Нефтяное хозяйство. 1984. № 9.

2. Баталин О.Ю., Брусиловский А.И., Захаров М.Ю. Фазовые равновесия в системах природных углеводородов. М.: Недра, 1992. 272 С.

3. Ганеева Ю.М., Юсупова Т.Н., Романов Г.В. Асфальтеновые наноагрегаты: структура, фазовые превращения, влияние на свойства нефтяных систем // Успехи химии. 2011. Т. 10. № 80.

4. Гороян В.И. и др. Методическое пособие по отбору и анализу проб природных газов. Л.: Недра, 1969. 160 С.

5. Девликамов В.В., Хабибуллин З.А., Кабиров М.М. Аномальные нефти. М.: Недра, 1975. 168 С.

6. Желтов Ю.П. Разработка нефтяных месторождений: Учеб. для вузов. - 2-е изд., перераб. и доп. М.: ОАО "Издательство “Недра,” 1998. 365 С.

7. Золотухин А.Б., Лобанов А.А., Пустова Е.Ю. Исследования фазовых переходов асфальтенов в пластовых углеводородных флюидах // Нефтепромысловое дело. 2017. № 5. С. 39–45.

8. Иванова Л.В. Регулирование низкотемпературных свойств нефтяных систем разного уровня сложности: дисс. на соискание ученой степени д-ра хим. наук: 02.00.13 / Иванова Людмила Вячеславовна. , 2016. 323 С.

9. Катц Д.Л. и др. Руководство по добыче, транспорту и переработке природного газа. Недра, 1965. 677 С.

10. Кемалов А.Ф., Кемалов Р.А., Валиев Д.З. Изучение строения сложной структурной единицы высоковязкой нефти Зюзеевского месторождения с помощью структурно-динамического анализа на основе ЯМР-релаксометрии и реологических исследований // Нефтяное хозяйство. 2013. № 2. С. 63–65.

11. Кнунянц И.Л. и др. Химическая энциклопедия. Т. 2 (Даф-Мед). М.: Советсткая энциклопедия, 1990. 671 С.

12. Крянев Д.Ю., Жданов С.А. Применение методов увеличения нефтеотдачи пластов в России и за рубежом. Опыт и перспективы // Бурение и нефть. 2011. № 2.

13. Леенсон И. Язык химии. Этимология химических названий. ООО “Издательство АСТ,” 2017. 464 С.

14. Лобанов А.А. и др. Влияние фазовых переходов асфальтенов на проницаемость породы-коллектора // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений.

2017. № 8. С. 33–37.

15. Лобанов А.А., Пустова Е.Ю. Исследование процесса образования твердых органических веществ в глубинной пробе нефти // Перспективы и проблемы освоения месторождений нефти и газа в прибрежно-шельфовой зоне Арктики России: материалы Международной научно-практической конференции (10-11 июня 2015 г.). Архангельк: С(А)ФУ, 2015. С. 159.

16. Лобанов А.А., Пустова Е.Ю., Золотухин А.Б. Исследование фазового поведения парафинов в пластовых углеводородных флюидах // Вестник Северного (Арктического) федерального университета. Серия: Естественные науки. 2016. № 4. С. 75–83.

17. Лобанов А.А., Пустова Е.Ю., Золотухин А.Б. Особенности фазовой диаграммы нефтей с высоким содержанием асфальтенов и смол // Территория «НЕФТЕГАЗ». 2017. № 1–2. С. 92–98.

18. Мазепа Б.А. Парафинизация нефтесборных систем и промыслового оборудования. М.: изд-во “Недра,” 1966. 192 С.

19. Мамуна В.Н., Требин Г.Ф., Ульянинский Б.В. Экспериментальное исследование пластовых нефтей. М.: ГОСИНТИ, 1960. 143 С.

20. Маркин А.Н., Низамов Р.Э., Суховеров С.В. Нефтепромысловая химия: практическое руководство. Владивосток: Дальнаука, 2011. 288 С.

21. Намиот А.Ю. Условия существования жидкой двуокиси углерода, насыщенной жидкими углеводородами // Нефтепромысловое дело. 1981. № 8. С. 19–20.

22. Намиот А.Ю., Губанов В.Б. Эффективность вытеснения нефти двуокисью углерода при отсутствии их полной смешиваемости // Нефтяное хозяйство. 1984. № 12.

23. Поконова Ю.В. Химия высокомолекулярных соединений нефти. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1980. 172 С.

24. Рыбак Б.М. Анализ нефти и нефтепродуктов. Гостоптехиздат, 1962. 872 С.

25. Сафиева Р.З. Физикохимия нефти. Физико-химические основы технологической переработки нефти. М.: Химия, 1998. 448 С.

26. Сергиенко С.Р., Таимова Б.А., Талалаев Е.И. Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти. Смолы и асфальтены. М.: Наука, 1979. 269 С.

27. Сюняев З.И., Сафиева Р.З., Сюняев Р.З. Нефтяные дисперсные системы. М.: Химия, 1990. 226 С.

28. Троицкий В.М. и др. Экспериментальная оценка параметров массопереноса при закачке диоксида углерода в продуктивные пласты // Вести газовой науки. 2013. № 1.

29. Тронов В.П. Механизм образования смоло-парафиновых отложений и борьба с ними. М.: изд-во “Недра,” 1969. 192 С.

30. Угнер Ф.Г., Андреева Л.Н. Фундаментальные аспекты химии нефти. Природа смол и асфальтенов. Новосибирск: Наука. Сибирская издательская фирма РАН, 1995. 192 С.

31. Фаловский В.И. Особенности массообмена между тяжелой нефтью и жидкой двуокисью углерода // Труды Гипровостокнефти. Куйбышев, 1990. С. 93–103.

32. Хазнаферов А.И. Исследования пластовых нефтей / под ред. В.Н. Мамуна. М.: Недра, 1987. 116 С.

33. Ходаков Г.С., Юдкин Ю.П. Седиментационный анализ высокодисперсных систем. М.: Химия, 1981. 192 С.

34. Черняк М.И., Мурашкин С.В., Каверин С.Б. О разработке систем сбора нефти и газа при заводнении продуктивных пластов с использованием жидкой двуокиси углерода (на примере Радаевского и Козловского месторождений) // Внутрипромысловый сбор и подготовка нефти, газа и воды: тр. Гипровостокнефти. Куйбышев, 1982. С. 141.

35. Штоф М.Д. и др. Изменение свойств нефти пласта А3 Козловского месторождения при ее смешении с углекислотой // Труды Гипровостокнефти. Куйбышев, 1984. С. 102–105.

36. Штоф М.Д., Райхман Б.Н., Фаловский В.И. К методике изучения механизма вытеснения нефти двуокисью углерода // Труды Гипровостокнефти. Куйбышев, 1985. С. 72–82.

37. Штоф М.Д., Райхман Б.Н., Фаловский В.И. Влияние двуокиси углерода на растворимость асфальтосмолистых веществ в нефти // Нефтепромысловое дело и транспорт нефти. 1985. № 4. С. 8–10.

38. Экспериментальные методы исследования парафинистых нефтей / ОАО “Всерос. нефтегазовый науч.-исслед. ин-т (ВНИИнефть) им. акад. А. П. Крылова”; под ред. К. Д. Ашмяна. М.: ОАО “Всерос. нефтегазовый науч.-исслед. ин-т,” 2004. 108 С.

39. Ветераны: из истории развития нефтяной и газовой промышелнности. Вып. 25. М.: ЗАО "Издательство “Нефтяное хозяйство,” 2012. 232 С.

40. Buenrostro-Gonzalez E. и др. Asphaltene precipitation in crude oils: Theory and experiments // AIChE J. 2004. Т. 50. № 10. С. 2552–2570.

41. Stalkup F.I. Status of miscible displacement // J. Pet. Technol. 1983. Т. 35. № 4. С. 815–826.

42. Ahmadi Y. и др. Comprehensive Water–Alternating-Gas (WAG) injection study to evaluate the most effective method based on heavy oil recovery and asphaltene precipitation tests // J. Pet. Sci. Eng. 2015. Т. 133. С. 123–129.

43. Ahmed T. Equations of state and PVT analysis. Houston: Gulf Publishing Company, 2007. 562 С.

44. Akbarzadeh K. и др. Asphaltenes—problematic but rich in potential // Oilf. Rev. 2007. Т. 19. № 2. С. 22–43.

45. Al-Namri R.S.H., Buckley J.S. Asphaltene precipitation and alteration of wetting: the potential for wettability changes during oil production // SPE Reserv. Eval. Eng. 2003. Т. 6. № 4. С. 210–214.

46. Angulo R. и др. Experimental Asphaltene Precipitation Study. Phenomenological Behavior of Venezuelan Live Crude Oils // ISCOP' 95. , 1995.

47. Boer R.B. de и др. Screening of Crude Oils for Asphalt Precipitation: Theory, Practice, and the Selection of Inhibitors // SPE Prod. Facil. 1995. Т. 10. № 1. С. 55–61.

48. Bon J., Sarma H., Rodrigues T. Reservoir-Fluid Sampling Revisited - A Practical Perspective // SPE Reserv. Eval. Eng. 2007. Т. 10. № 6. С. 589–596.

49. Brock W.R., Bryan L.A. Summary Results of CO2 EOR Field Tests, 1972-1987 // Low Permeability Reservoirs Symposium. Society of Petroleum Engineers, 1989.

50. Burke N.E., Hobbs R.E., Kashou S.F. Measurement and Modeling of Asphaltene Precipitation // J. Pet. Technol. 1990. Т. 42. № 11. С. 1440–1446.

51. Chung F.T.H., Jones R.A., Hguyen H.T. Measurements and correlations of the physical properties of CO2-heavy crude oil mixtures // SPE Reserv. Eng. 1988. Т. 3. № 3. С. 822–828.

52. Civan F. Reservoir formation damage. Gulf Professional Publishing, 2000. 760 С.

53. Correra S., Merino-Garcia D. Simplifying the thermodynamic modeling of asphaltenes in upstream operations // Energy & fuels. 2007. Т. 21. № 3. С. 1243–1247.

54. Daridon J.-L., Carrier H. Measurement of Phase Changes in Live Crude Oil Using an Acoustic Wave Sensor: Asphaltene Instability Envelope // Energy & Fuels. 2017. С. acs.energyfuels.7b01655.

55. Deo M., Parra M. Characterization of Carbon-Dioxide-Induced Asphaltene Precipitation // Energy & Fuels. 2012. Т. 26. № 5. С. 2672–2679.

56. Edmonds B. и др. Measurement and prediction of asphaltene precipitation from live oils // 3rd International Symposium on Colloid Chemistry in Oil Production, Asphaltenes and Waxes Deposition. , 1999.

57. Ekundayo J.M., Ghedan S.G. Minimum Miscibility Pressure Measurement with Slim Tube Apparatus - How Unique is the Value? // SPE Reservoir Characterization and Simulation Conference and Exhibition. Society of Petroleum Engineers, 2013.

58. Fahim M.A. Tunning EOS using molecular themodynamics to construct Ashaltene Deposition Envelope(ADE) // SPE Middle East Oil and Gas Show and Conference. Society of Petroleum Engineers, 2005.

59. Fahim M.A., Al-Sahhaf T.A., Elkilani A.S. Prediction of Asphaltene Precipitation for Kuwaiti Crude Using Thermodynamic Micellization Model // Ind. Eng. Chem. Res. 2001. Т. 40. № 12. С. 2748–2756.

60. Fayers F.J. Enhanced Oil Recovery: Proceedings of the Third European Symposium on Enhanced Oil Recovery, Held in Bournemouth, UK, September 21-23, 1981. Elsevier Scientific Publishing Company, 1981.

61. Fisher D.B. и др. A New Method to Characterize the Size and Shape Dynamics of Asphaltene Deposition Process in CO2 Miscible Flooding // SPE International Improved Oil Recovery Conference in Asia Pacific, 20-21 October, Kuala Lumpur, Malaysia. Society of Petroleum Engineers, 2003.

62. Gardner J.W., Orr F.M., Patel P.D. The effect of phase behavior on CO2-flood displacement efficiency // J. Pet. Technol. 1981. Т. 33. № 11. С. 2067–2081.

63. Godec M.L. Global technology roadmap for CCS in industry. Sectoral assessment: CO2 enhanced oil recovery. Global CCS Institute, 2011. 47 С.

64. Gonzalez D.L. и др. Prediction of Asphaltene Instability under Gas Injection with the PC-SAFT Equation of State // Energy & fuels. 2005. Т. 19. № 4. С. 1230–1234.

65. Gonzalez D.L. и др. Modeling Study of CO2-Induced Asphaltene Precipitation // Energy & Fuels. 2008. Т. 22. № 2. С. 757–762.

66. Hammami A. и др. Asphaltene Precipitation from Live Oils: An Experimental Investigation of Onset Conditions and Reversibility // Energy & Fuels. 2000. Т. 14. № 1. С. 14–18.

67. Hirschberg A. и др. Influence of temperature and pressure on asphaltene flocculation // Soc. Pet. Eng. J. 1984. Т. 24. № 3. С. 283–293.

68. Holm L.R.W., Josendal V.A. Mechanisms of oil displacement by carbon dioxide // J. Pet. Technol. 1974. Т. 26. № 12. С. 1427–1438.

69. Hosseinipour A., Japper-Jaafar A.B., Yusup S. The Effect of CO 2 on Wax Appearance Temperature of Crude Oils // Procedia Eng. 2016. Т. 148. С. 1022–1029.

70. Hu Y.F. и др. Wax precipitation in three Chinese reservoir oils under carbon dioxide (CO2) injection // Energy & fuels. 4AD. Т. 18. № 4. С. 1183–1186.

71. Huang Z., Zheng S., Fogler H.S. Wax Deposition: Experimental Characterizations, Theoretical Modeling, and Field Practices. CRC Press, 2016. 185 С.

72. Jamaluddin A. и др. Laboratory techniques to defnes the asphaltene precipitation envelope // Petroleum Society’s Canadian International Petroleum Conference in Calgary. , 2000.

73. Jamaluddin A. и др. An investigation of asphaltene instability under nitrogen injection // SPE International Petroleum Conference and Exhibition in Villahermosa. , 2002.

74. Jamaluddin A., Ross B., Hashem M. Single-phase Reservoir Sampling: Is it Necessity or Luxury // 1999CSPG and Petroleum Society Joint Convention. Calgary, 1999.

75. Jamaluddin A.K.M., Nighswander J., Joshi N. A Systematic Approach in Deepwater Flow Assurance Fluid Characterization // SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 30 September-

3 October, New Orleans, Louisiana. , 2001.

76. Kawanaka S., Park S.J., Mansoori G.A. Organic deposition from reservoir fluids: a thermodynamic predictive technique // SPE Reserv. Eng. 1991. Т. 6. № 2. С. 185–192.

77. Kohse B.F. и др. Modelling Phase Behaviour Including the Effect of Pressure and Temperature on Asphaltene Precipitation // SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition. Society of Petroleum Engineers, 2000.

78. Kokal S.L., Sayegh S.G. Phase behavior and physical properties of CO2-saturated heavy oil and its constitutive fractions: Experimental data and correlations // J. Pet. Sci. Eng. 1993. Т. 9. № 4. С. 289–302.

79. Kokal S.L., Sayegh S.G. Asphaltenes: The Cholesterol of Petroleum // Presented at the Middle East Oil Show. Bahrain: Society of Petroleum Engineers, 1995.

80. Kontogeorgis G.M., K F.G. Thermodynamic models for industrial applications: from classical and advanced mixing rules to association theories. John Wiley & Sons, 2009. 727 С.

81. Kraiwattanawong K. и др. Thermodynamic solubility models to predict asphaltene instability in live crude oils // Energy & fuels. 2007. Т. 21. № 3. С. 1248–1255.

82. Leontaritis K.J. The Asphaltene and Wax Deposition Envelopes // Fuel Sci. Technol. Int. 1996. Т. 14. № 1–2. С. 13–39.

83. Leontaritis K.J., Ali Mansoori G. Asphaltene deposition: a survey of field experiences and research approaches // J. Pet. Sci. Eng. 1988. Т. 1. № 3. С. 229–239.

84. Leontaritis K.J., Mansoori G.A. Asphaltene flocculation during oil production and processing: A thermodynamic collodial model // SPE International Symposium on Oilfield Chemistry. Society of Petroleum Engineer, 1987.

85. Li X., Li H., Yang D. Determination of Multiphase Boundaries and Swelling Factors of Solvent (s)–CO2–Heavy Oil Systems at High Pressures and Elevated Temperatures // Energy & fuels. 2013. Т. 27. № 3. С. 1293–1306.

86. Li Z., Firoozabadi A. Cubic-plus-association equation of state for asphaltene precipitation in live oils // Energy and Fuels. 2010. Т. 24. № 5.

87. Mannistu K.D., Yarranton H.W., Masliyah J.H. Solubility modeling of asphaltenes in organic solvents // Energy & fuels. 1997. Т. 11. № 3. С. 615–622.

88. Mitchell D.L., Speight J.G. The solubility of asphaltenes in hydrocarbon solvents // Fuel. 1973. Т. 52. № 2. С. 149–152.

89. Mohamed W.A.F. PVT Lab Manual // Int. J. Sci. Eng. Res. 2015. Т. 6. № 5.

90. Monger T.G., Trujillo D.E. Organic Deposition During CO2 and Rich-Gas Flooding // SPE Reserv. Eng. 1991. Т. 6. № 01. С. 17–24.

91. Mullins O.C. Asphaltenes, heavy oils, and petroleomics. Springer Science & Business

Media, 2007. 677 C.

92. Mullins O.C. и др. Precipitation and Deposition of Asphaltenes in Production Systems: A Flow Assurance Overview // Asphaltenes, heavy oils, and petroleomics. Springer Science & Business Media, 2007. C. 677.

93. Mullins O.C. The Modified Yen Model // Energy & Fuels. 2010. Т. 24. № 4. C. 2179–2207.

94. Mullins O.C. и др. Asphaltenes explained for the Nonchemist // Petrophysics. 2015. Т. 56. № 3. C. 266–275.

95. Novosad Z., Costain T.G. Experimental and Modeling Studies of Asphaltene Equilibria for a Reservoir Under CO2 Injection // SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Society of Petroleum Engineers, 1990.

96. Orr F.M., Silva M.K. Effect of oil composition on minimum miscibility pressure. Part 2: correlation // SPE Reserv. Eng. 1987. Т. 2. № 4. C. 479–491.

97. Orr F.M., Silva M.K., Lien C.L. Equilibrium phase compositions of CO2/crude oil mixtures. Part 2: comparison of continuous multiple-contact and slim-tube displacement tests // Soc. Pet. Eng. J. 1983. Т. 23. № 2. C. 281–291.

98. Pan H., Firoozabadi A. Pressure and composition effect on wax precipitation: experimental data and model results // SPE Prod. Facil. 1997. Т. 12. № 4. C. 250–258.

99. Pan H., Firoozabadi A. Thermodynamic micellization model for asphaltene aggregation and precipitation in petroleum fluids // SPE Prod. Facil. 1998. Т. 13. № 2. C. 118–127.

100. Pedersen K.S., Christensen P.L., Shaikh J.A. Phase behavior of petroleum reservoir fluids. CRC Press, 2015. 462 C.

101. Pedersen K.S., Hasdbjerg C. PC-SAFT Equation of State Applied to Petroleum Reservoir Fluids // SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Society of Petroleum Engineers, 2007.

102. Rodrigues D.L.G. Modeling of asphaltenes precipitation and deposition tendency using the PC-SAFT EoS // 2008.

103. Sabbagh O. и др. Applying the PR-EoS to Asphaltene Precipitation from n-Alkane Diluted Heavy Oils and Bitumens // Energy and Fuels. 2006. Т. 20. № 2. C. 625–634.

104. Silva M.K., Orr F.M. Effect of oil composition on minimum miscibility pressure. Part 1: Solubility of Hydrocarbons in Dense CO2 // SPE Reserv. Eng. 1987. Т. 2. № 4. C. 468–478.

105. Sim S.S.K. и др. Asphaltene-Induced Formation Damage: Effect of Asphaltene Particle Size and Core Permeability // SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 9-12 October, Dallas, Texas. Society of Petroleum Engineers, 2005.

106. Simon R., Graue D. j. Generalized correlations for predicting solubility, swelling and viscosity behavior of CO2-crude oil systems // J. Pet. Technol. 1965. Т. 17. № 1. C. 102–106.

107. Sloah D., Koh C., Sum A.K. Natural gas hydrates in flow assurance. , 2010. 213 C.

108. Soraya B. и др. Advancing Fluid-Property Measurement // Oilf. Rev. 2007. № 2. C. 56–70.

109. Srivastava R.K., Huang S.S., Dong M. Asphaltene Deposition During CO2 Flooding // SPE Prod. Facil. 1999. Т. 14. № 04. C. 235–245.

110. Stalkup F.I. Miscible displacement. New York: Henry L. Doherty Memorial Fund of AIME, Society of Petroleum Engineers of AIME, 1983. 204 C.

111. Szewczyk V., Behar E. Compositional model for predicting asphaltenes flocculation // Fluid Phase Equilib. 1999. Т. 158–160. C. 459–469.

112. Tarek A. Equations of State and PVT Analysis: Applications for Improved Reservoir Modeling. Gulf Publishing Company, 2007. 562 C.

113. Victorov A.I., Firoozabadi A. Thermodynamic micellizatin model of asphaltene precipitation from petroleum fluids // AIChE J. 1996. Т. 42. № 6. C. 1753–1764.

114. Whitson C.H., Brule M.R. Phase behavior. Richardson: Henry L. Doherty Memorial Fund of AIME, Society of Petroleum Engineers, 2000. 240 C.

115. Wu J., Prausnitz J.M., Firoozabadi A. Molecular-thermodynamic framework for asphaltene-oil equilibria // AIChE J. 1998. Т. 44. № 5. C. 1188–1199.

116. Zanganeh P. Asphaltene deposition during CO2 injection and pressure depletion: A visual study // Energy & fuels. 2012. Т. 26. № 2. C. 1412–1419.

117. Zhang W., Wang Y., Ren T. Influence of injection pressure and injection volume of CO2 on asphaltene deposition // Pet. Sci. Technol. 2017. Т. 35. № 4. C. 313–318.