

УДК 622.276:553.982.2:543.5

*Туров Ю.П.**Turov Yu.P.***ХИМИЯ НЕФТИ, ТРУДНОИЗВЛЕКАЕМЫЕ ЗАПАСЫ
И КОЭФФИЦИЕНТ ИЗВЛЕЧЕНИЯ НЕФТИ С ПОЗИЦИИ ХИМИКА-АНАЛИТИКА****OIL CHEMISTRY, HARD TO RECOVER RESERVES AND OIL RECOVERY
COEFFICIENT FROM THE POSITION OF ANALYTICAL CHEMISTS**

Изложены представления об особенностях поведения нефти как сложной системы в процессах анализа ее материального состава и извлечения из продуктивных пластов. Приведены примеры неаддитивности характеристик нефтяной системы и динамичный характер надмолекулярных образований в ее составе. Предложены направления поиска новых технологий регулирования режимов нефтедобычи, не требующих высокоэнергетических воздействий на призабойную зону.

The features of the behavior of the oil as a complex system in the process of analyzing its composition and the material removed from the reservoirs, examples of non-additive characteristics of the oil, and the dynamic nature of supramolecular structures within it are presented. Perspectives of finding new modes of regulation of oil production technologies that do not require high-energy impacts on the bottom zone are formulated.

Ключевые слова: нефть, анализ состава, углеводороды, надмолекулярные структуры.

Key words: crude oil, composition analysis, hydrocarbons, supramolecular structures.

Одной из главных проблем нефтегазодобывающих отраслей в России является необходимость освоения месторождений с так называемыми трудноизвлекаемыми запасами углеводородного сырья (далее – ТРИЗ). В российской, да и в мировой терминологии, четкого общепризнанного определения термина «трудноизвлекаемые запасы» нет. Для российских документов характерно применение низкой проницаемости коллекторов в качестве наиболее эффективного и часто единственного показателя «трудноизвлекаемости» запасов.

Однако в процессе нефтеизвлечения проницаемость коллектора интересна не как абстрактная независимая характеристика геологического материала (определяемая в лабораторных условиях по стандартным методикам) – ее следует оценивать по отношению к изменяющимся в процессе эксплуатации свойствам пластовых флюидов конкретного месторождения. Другими словами, выделение залежей ТРИЗ только по значению проницаемости является необходимым, но недостаточным, и степень трудности извлечения должна оцениваться с учетом свойств и характеристик как продуктивных коллекторов, так и извлекаемой нефти. В литературе неоднократно поднимались вопросы о необходимости более четкой дифференциации ТРИЗ, так как они заложены в основу принципов экономического стимулирования работы нефтедобывающих предприятий по освоению таких объектов [1].

Необходимость учета комплексных свойств и характеристик месторождения, в том числе свойств извлекаемой нефти, при классификации запасов неоднократно обсуждалась [2], но она до сих пор не учитывается законодательными экономическими регуляторами деятельности недропользователей. В этих предложениях все геологические и технологические критерии отнесения запасов к трудноизвлекаемым объединены в пять групп по геологическим (аномальные свойства нефтей и газов; низкие значения коэффициентов пористости, нефтенасыщенности и проницаемости коллекторов; латеральная и вертикальная неоднородность пластов; свойства различных типов

контактных зон), технологическим (выработанность) и горногеологическим факторам, осложняющим (удорожающим) бурение скважин и добычу нефти.

Если учесть масштабы вариаций состава и свойств добываемых на территории округа нефтей, а также особенности химии нефти как многокомпонентной сложной системы, становится понятным как практический, так и общий научно-теоретический интерес исследователей к изучению нефти и использованию принципов системного анализа к интерпретации экспериментальных данных.

Источником исходной информации о материальном составе, строении и свойствах компонентов в образцах сложного состава являются результаты химического анализа. Аналитическая химия как наука в качестве одного из основополагающих принципов предполагает аддитивность свойств смесевых образцов в условиях аналитического эксперимента. Другими словами, предполагается линейная (или линеаризуемая в соответствующих координатах) зависимость между интенсивностью аналитического сигнала и содержанием определяемого вещества-аналита. Если удастся разделить смесевой образец на индивидуальные составляющие, или хотя бы частично упростить его состав, то правило аддитивности должно выполняться по отношению ко всему набору образцов – включая исходный образец и все полученные из него более простые фрагменты.

При работе с нефтью как объектом химического анализа оказывается, что правило аддитивности выполняется только в отношении элементного и изотопного состава. По отношению ко всем остальным характеристикам материального состава – групповому, гомологическому, изомерному – принцип аддитивности не сохраняется. В соответствии с современными представлениями о строении нефтяной системы, ее тяжелая высокомолекулярная часть рассматривается как надмолекулярные структуры, для описания свойств и поведения которых требуется привлечение принципов супрамолекулярной химии [6; 7; 3; 9; 10]. Другими словами, нефтяная система представляет собой не просто смесь (пусть и очень большого количества) индивидуальных не взаимодействующих между собой веществ, а динамическую систему, свойства которой зависят не только от свойств образующих ее компонентов, но определяются и другими факторами, являющимися характеристиками системы как целого. И поведение этой системы в различных условиях не отвечает базовому требованию аналитической химии – правилу аддитивности.

Примером подтверждения этого является отклонение оптических свойств нефти и ее растворов от основного закона светопоглощения, лежащего в основе практически всех методик спектрального анализа, а также неаддитивность характеристик состава (в том числе и оптических свойств) проб исходной нефти и получаемых при ее хроматографическом разделении фракций и т.п.

Для иллюстрации неаддитивности оптических свойств нефтяной системы в качестве примера приведен фрагмент технической документации прибора, имеющего название Flocculation Titrimeter System FT5 (производитель PSL Systemtechnik, Germany), которым демонстрируется процесс оптического титрования образца нефти *n*-пентаном (!) (рис. 1).

Фактически это демонстрация неаддитивности оптических свойств нефти в процессе, известном в химии нефти как процесс образования смол и осаждения асфальтенов.

Неоднократные периодические изменения пропускания при добавлении к нефти пентана в объемах, сравнимых с объемом нефти, свидетельствуют о многостадийности процесса, неаддитивности и других характеристик смесей нефти и пентана при различных соотношениях этих компонентов.

Если учесть известные факты изменения состава добываемой нефти в процессе эксплуатации месторождений [4; 5; 8], то степень «трудноизвлекаемости» запасов одного и того же геологического объекта также будет изменяться с течением времени. Поскольку

одной из основных причин снижения дебита скважин являются процессы снижения фильтруемости призабойных зон (в частности, вследствие асфальто-смолистых и парафиновых отложений), контроль свойств (например, оптических характеристик) извлекаемого флюида позволит зафиксировать приближение критической ситуации и принять меры к предотвращению или хотя бы снижению отрицательных последствий.

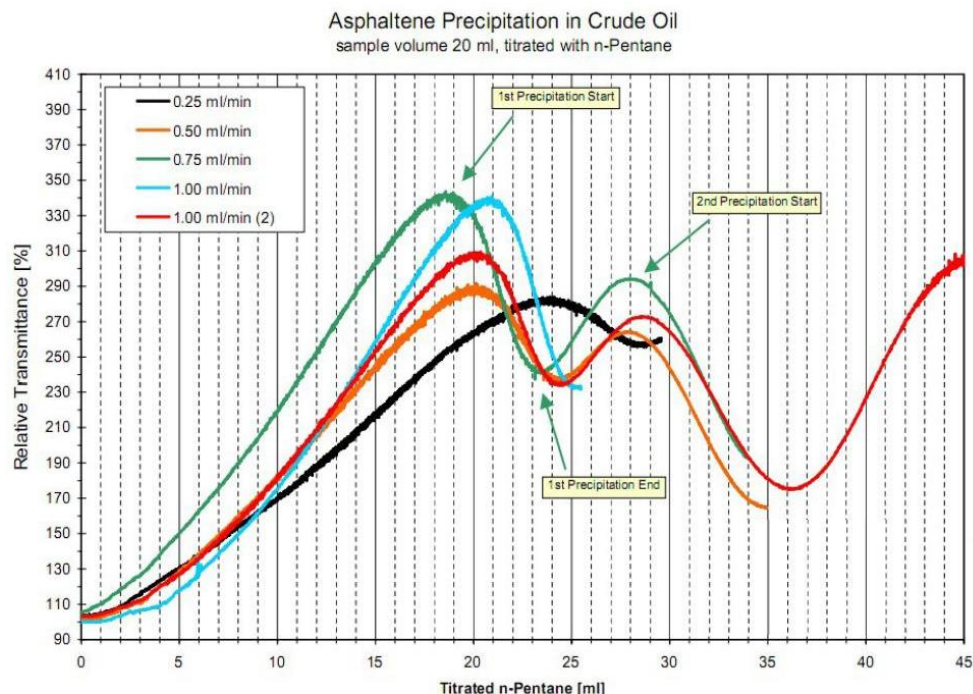


Рис. 1. Изменение оптического пропускания при осаждении асфальтенов пентаном из сырой нефти

Например, изменением режимов эксплуатации скважины можно попытаться замедлить или отдалить резкое снижение ее продуктивности, продлить срок эксплуатации и, в конечном итоге, повысить коэффициент извлечения нефти без интенсивного воздействия на пласт в призабойной зоне.

Перспективность такого подхода можно продемонстрировать на примере разрушения «бензольных смол», которые, в данном случае, рассматриваются как одна из форм надмолекулярных структур. В качестве способа воздействия, приводящего к разрушению этих надмолекулярных образований, использованы операции, сопровождающие фракционирование нефтяной системы методом колоночной адсорбционной хроматографии – растворение, нанесение на твердый сорбент и элюирование растворителями с последовательно увеличивающейся полярностью (рис. 2).

При фракционировании нефти на первой стадии в гексановую фракцию попадает основная часть углеводородов, которые, в рамках этого рассмотрения, определим как «свободные». В бензольную и спирто-бензольную фракции переходят полярные вещества, при определении молекулярных масс которых получают значения от нескольких сотен до тысяч атомных единиц массы. В процессе повторного адсорбционного разделения бензольной фракции на колонке с окисью алюминия, как показано на рис. 2 штриховой линией, появляются «вторичные» парафины, первоначально находившиеся в «связанном» состоянии в «бензольных смолах». Они появляются в составе гексановой фракции при вторичном разделении бензольных смол как продукты разрушения этих надмолекулярных образований. На рис. 3 их состав сопоставлен с составом «свободных» парафинов, которые попали в состав гексановой фракции первого адсорбционного разделения нефтяной системы.



Рис. 2. Традиционная схема адсорбционного разделения нефти на фракции по полярности и повторное деление бензольных смол (штриховая линия)

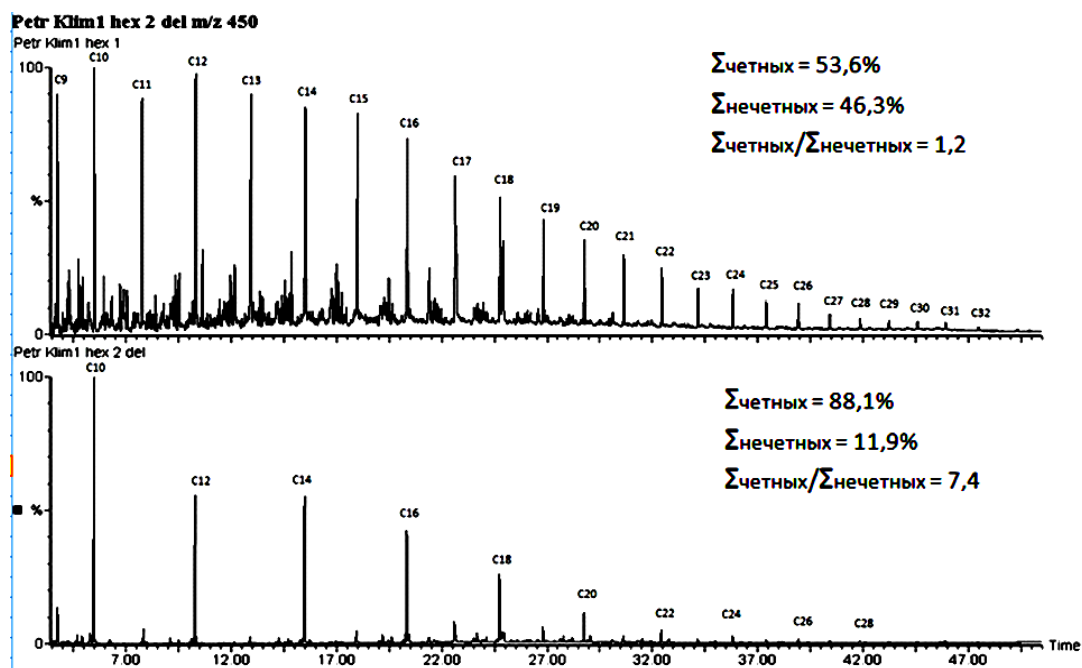


Рис. 3. Хроматограммы гексановых фракций первичного фракционирования нефтяной системы (свободные парафины,верху) и повторного разделения бензольной фракции (связанные парафины, внизу)

Существенные различия в составе этих двух типов парафинов демонстрируют пока не интерпретированные специфику и механизмы связывания парафинов в смолы, но подтверждают существование изомерной избирательности вхождения их в надмолекулярные структуры. Возможность осуществления обратного перехода – освобождения хотя бы части низкомолекулярных компонентов (на примере связанных парафинов) с разрушением тяжелых надмолекулярных структур нефтяной системы в результате низкоэнергетического воздействия на нее – открывает перспективу поиска и разработки новых технологий снижения проницаемости призабойных зон при эксплуатации добывающих скважин.

Литература

1. Кузьмин Ю. А., Филатов С. А. Характеристика трудноизвлекаемых запасов нефти месторождений Ханты-Мансийского автономного округа – Югры по критериям Минэнерго // Вестник недропользователя. 2012. № 25. С. 34–47.
2. Лисовский Н. Н., Халимов Э. М. О классификации трудноизвлекаемых запасов // Вестник ЦКР Роснедра. 2009. № 6. С. 33–35.
3. Analytical Methods in Supramolecular Chemistry / edited by Chr. A. Schalley. John Wiley & Sons, 2012. 844 p.
4. Andreev P. F., Bogomolov A. I., Dobryanskii A. F. Transformation of Petroleum in Nature : International Series of Monographs in Earth Sciences. Elsevier Science, 2013. 484 p.
5. Biktagirov T. B., Gafurov M. R., Volodin M. A., Mamin G. V. [et al.]. Electron Paramagnetic Resonance Study of Rotational Mobility of Vanadyl Porphyrin Complexes in Crude Oil Asphaltenes: Probing the Effect of Thermal Treatment of Heavy Oils // Energy Fuels. 2014. Vol. 28, № 10. P. 6 683–6 687.
6. Bohne C. Supramolecular systems to the development of oil production from alternate sources such as oil sands // Dr. C. Bohne. University of Victoria. BC. Canada. URL : <http://www.foto.chem.uvic.ca/> (дата обращения: 19.05.2015).
7. Hai Xuan Vo. Composition variation during flow of gas condensate wells. Stanford University, 2010. 100 p.
8. Oyekunle L. O. Certain Relationships between Chemical Composition and Properties of Petroleum Asphalts from Different Origin // Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies nouvelles. 2006. Vol. 61, № 3. P. 433–441.
9. Supramolecular Chemistry 4 - Neutral molecules. Application in petroleum industry. URL: <http://www.univie.ac.at/.../Supramolecular%20Chemistry%204%20-%20Neutral%20molecules.pdf> (дата обращения: 19.05.2015).
10. Tukhvatullina A. Z., Barskaya E. E., Kouryakov V. N., Ganeeva Y. M. [et al.]. Supramolecular Structures of Oil Systems as the Key to Regulation of Oil Behavior // J. Pet. Environ. Biotechnol. 2013. Vol. 4. P. 152.