

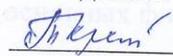
МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«ТЮМЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ИНСТИТУТ ХИМИИ
Кафедра органической и экологической химии

РЕКОМЕНДОВАНО К ЗАЩИТЕ
В ГЭК И ПРОВЕРЕНО НА ОБЪЕМ
ЗАИМСТВОВАНИЯ

Заведующий кафедрой,

д. хим. наук, профессор,

 Т. А. Кремлева

18 июня 2019 г.

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
(магистерская диссертация)

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И СОСТАВ НЕФТЕЙ ДЛЯ
ОПТИМИЗАЦИИ ТЕХНОЛОГИИ ПАВ-ПОЛИМЕРНОГО ЗАВОДНЕНИЯ

04.04.01. Химия

Магистерская программа «Химия нефти и экологическая безопасность»

Выполнил работу
Студент 2 курса
очной формы обучения



Васильченко
Александр
Алексеевич

Научный руководитель
(к.х.н., доцент)



Волкова
Светлана
Станиславовна

Рецензент
К.х.н., доцент кафедры общей и
специальной химии строительный
институт ФГБОУ ВО «ТИУ»



Турнаева
Елена
Анатольевна

Тюмень, 2019

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	6
1.1 Классификация химического заводнения	7
1.2 ПАВ-полимерное заводнение	8
1.2.2 ПАВ, применяемые в технологиях повышения нефтеотдачи пластов	8
1.2.3. Роль полимера	11
1.2.4 Полимеры, применяемые для технологий повышения нефтеотдачи пластов	11
1.3 Механизмы воздействия ПАВ и полимеров в процессе нефтевытеснения.....	15
1.4 Методы применяемые для исследования основных физико-химических свойств нефтей	22
1.4.1 Определение вязкости	22
1.4.2 Определение содержания серы	23
1.4.3 Определение плотности нефти.....	24
1.4.4 Определение исходного содержания воды в нефти.....	25
1.4.5 Определение кислотного числа.....	26
1.5 Экономическая и экологическая рентабельность.....	27
ГЛАВА II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	29
2.1. Реактивы и оборудование	29
2.2 Описание методики проведения экспериментов	31
2.2.1 Определение кинематической вязкости	31
2.2.2 Определение содержания серы в нефти	32
2.1.3 Определение плотности нефти.....	32
2.1.4 Определение количественного содержания воды в нефти.....	32
2.1.5 Определение кислотного числа.....	33
2.1.6 Хроматографическое определение углеводородного состава нефтей.....	34
2.1.7. Определение эквивалентного алканового числа EACN	35

2.1.8 Определение группового состава нефти методом тонкослойной хроматографии на основе IP 469 (SARA-анализ).....	36
2.3 Постановка фазовых экспериментов	37
2.4 Расчет параметров солюбилизации и межфазного натяжения	38
2.5 Прямое определение поверхностного натяжения	38
Глава III. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	40
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	70
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	72
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	78

пластового давления путем затопления прирванным газом или затопления водой. После второго этапа добычи для скважины характерны высокие степени обводненности и истощенности.

Однако после первых двух этапов добычи нефти в резервуаре все еще остается от 20% до 40% находной нефти. Третьим этапом добычи нефти стремятся к максимальному повышению нефтеотдачи пласта на оставшихся месторождениях. Наиболее приемлемым третьим методом является комбинированное использование химических агентов (ПАВ+полимер).

Заволажена нефтяных пластов с использованием систем ПАВ-полимер (SP) и шельм - ПАВ - полимер (ASP) известно как химическое повышение нефтеотдачи (CEOR). Для CEOR используются один или несколько реагентов, в том числе: ПАВ, со-ПАВ, со-растворитель, шельм, полимер и электролиты. Суть данного метода заключается в искусственном изменении физико-химических свойств нефти. Благодаря чему, происходит интенсификация притоков нефти, а повышение нефтеотдачи на месторождениях может составить до 10 - 60 %.

Последние достижения в области химического повышения нефтеотдачи свидетельствуют о том, что наиболее эффективны композиции ПАВ, образующие среднюю фазу микроэмульсии в условиях пласта, что обусловлено снижением межфазного натяжения до сверхнизких значений. При этом структура и состав ПАВ должны соответствовать определенным

ВВЕДЕНИЕ

По мере развития технологий и увеличения спроса на нефть разрабатываются новые технологии для увеличения объема извлекаемой нефти.

Эксплуатация нефтяного месторождения проходит в три стадии добычи. Первичный этап добычи нефти использует естественный источник энергии. Основная цель второго этапа заключается в поддержании пластового давления путем затопления природным газом или затопления водой. После второго этапа добычи для скважин характерны высокие степени обводненности и истощенности.

Однако после первых двух этапов добычи нефти в резервуаре всё ещё остается от 20% до 40% исходной нефти. Третичная добыча нефти стремится к максимальному повышению нефтеотдачи пласта на освоенных месторождениях. Наиболее приемлемым третичным методом является комбинированное использование химических агентов (ПАВ+ полимер),

Заводнение нефтяных пластов с использованием систем ПАВ-полимер (SP) и щелочь – ПАВ – полимер (ASP) известно как химическое повышение нефтеотдачи (CEOR). Для CEOR используются один или несколько реагентов, в том числе: ПАВ, со-ПАВ, со-растворитель, щелочь, полимер и электролиты. Суть данного метода заключается в искусственном изменении физико-химических свойств нефти. Благодаря чему, происходит интенсификация притока нефти, и повышение нефтеотдачи на месторождениях может составить до 30 – 60 %.

Последние достижения в области химического повышения нефтеотдачи свидетельствуют о том, что наиболее эффективны композиции ПАВ, образующие среднюю фазу микроэмульсии в условиях пласта, что обусловлено снижением межфазного натяжения до сверхнизких значений. При этом структура и состав ПАВ должны соответствовать определенным

требованиям. В связи с этим актуальной задачей является разработка и подбор эффективных химических реагентов для обоснования технологии ПАВ-полимерного заводнения.

Подбор ПАВ для химического заводнения это сложная многоэтапная процедура, которая учитывает множество различных факторов, такие как: свойства нефтей, температура, проницаемость и пористость коллектора, давление и др. На первом этапе выбора ПАВ-полимерной композиции обязательным условием является определение физико-химических характеристик извлекаемых нефтей и состава пластовых вод. Также для конкретного типа нефти необходимо иметь представление о содержании и распределении углеводородов, которые определяют специфику фазового поведения нефти, а также интегральной характеристике, в качестве которой предложено использовать эквивалентное алкановое углеродное число нефти (EACN).

Целью магистерской диссертации является определение физико-химических характеристик и состава нефтей для оптимизации ПАВ-полимерных композиций для химического заводнения с учетом пластовых условий.

На данном этапе работы поставленными задачами являются:

1. Определение физико-химических характеристик (кинематическая вязкость, плотность, общая сера, кислотное число) нефтей Западной Сибири.
2. Оценка компонентного состава (SARA-анализ и распределение n-алканов) данных нефтей.
3. Установление взаимосвязи между физико-химическими характеристиками нефтей с фазовым поведением композиции ПАВ на примере ряда месторождений.

ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Технология химического заводнения - это довольно обширная систематическая разработка, охватывающая многие области, такие как химия полимеров, химия месторождений, геология и нефтяные пласты. Она намного сложнее, чем разработка закачки воды, и требует больших инвестиций, связанных с привлечением высококвалифицированного персонала, приобретением дорогостоящего оборудования, а также с высоким риском и финансовыми потерями. Необходимо координировать различные системы, задействованные в процессе, иначе это может привести к срыву всей работы. Чтобы эта работа прошла гладко и достигла ожидаемой цели повышения нефтеотдачи пласта, необходимо органически связать каждое звено, чтобы оно стало единым целым. Основные этапы проекта по подбору и производству ПАВ-полимерной смеси для заводнения сосредоточены на:

1. свойствах растворов химического агента воздействия, основных физико-химических характеристиках, таких как реология, межфазное натяжение стабильность, эмульгирующие свойства и т.д.;

2. свойствах химических агентов в пористых средах, таких как адсорбция, молекулярная масса и совместимость пласта, коэффициент сопротивления, недоступный объем пор и т.д.;

3. испытаниях вытеснения нефти и плане испытаний, определение количества необходимой смеси, неоднородность воздействие на вытеснение в пласте. Основная цель – подобрать химические вещества, подходящие для пластовых условий, изучить реологию системы вытеснения нефти в пористой среде и предварительно оптимизировать параметры закачки ПАВ-полимерной смеси.

1.1 Классификация химического заводнения

Химическое заводнение, также известное как химический метод модифицированного обводнения пласта, заключается в добавлении химических реагентов в закачиваемую воду для изменения физических и химических свойств вытесняющей жидкости и межфазных свойств между вытесняющей жидкостью и неочищенной нефтью, тем самым облегчая добычу сырой нефти из пласта.

В зависимости от внесенного химического вещества химическое заводнение можно разделить на несколько видов:

- Полимерное заводнение
- Заводнение поверхностно-активным веществом
- Заводнение щелочью
- Композитное заводнение

Композитное заводнение относят к способу вытеснения нефти, при котором несколько компонентов вытеснения нефти объединяются в одну рабочую группу. Компоненты, применяемые при вытеснении нефти, относятся к основному веществу (полимер, щелочь, поверхностно-активное вещество) при химическом заводнении, которое может состоять из различных композитных заводнений разными способами [1].

Композитное заводнение, как правило, имеет более высокий коэффициент восстановления, относительно применения одного метода заводнения, главным образом из-за синергетического эффекта агентов, которые играют свои соответствующие роли.

1.2 ПАВ-полимерное заводнение

При малой вязкости нефти применение тепловых методов является нецелесообразным. Ввод азота, углекислого газа или других газов не влечет за собой значительное увеличение производительности, поскольку при существующем давлении, невозможно достичь условий, необходимых для смешивания нефти. Подача чистого полимера на более поздней стадии разработки месторождения также не окажет существенного влияния.

Наиболее подходящим является именно комбинация 2 типов химического заводнения, так как происходит синергия методов и лучшие свойства одного метода добавляют лучшие свойства другого [2].

Для оценки эффективности ПАВ-полимерного коктейля, производят исследования на воспроизведенном в миниатюре пласте, со схожими внутрипластовыми условиями. Образец породы сначала насыщается нефтью, затем с помощью пластовой воды вытесняет максимально возможное количество нефти, затем закачивается раствор поверхностно-активного вещества, чтобы высвободить захваченную водой нефть, затем закачивается полимер. Вода необходима для того, чтобы поддерживать давление и выдавливать максимальное количество нефти из породы. Полученный объем нефти измеряется и оценивается КИН.

1.2.2 ПАВ, применяемые в технологиях повышения нефтеотдачи пластов

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) представляют собой химические соединения, которые снижают концентрацию поверхностного натяжения на границе раздела термодинамических фаз. Их роль заключается в следующем:

- понижению межфазного натяжения между раствором полимера и нефтью и как следствие, улучшение способности вытеснения нефти;

- способности эмульгировать нефть и увеличивать вязкость среды вытеснения нефти;
- при совместимости ПАВ с полимером, обеспечивать выравнивание фронта оторочки композиции [3].

Гидрофобная часть поверхностно-активного вещества представляет собой углеводородный компонент, такой как парафин, олефин, алкилароматические радикалы и их производные. Гидрофильными группами ПАВ являются: карбоксилатная, сульфонатная, этоксильная [4].

Согласно процессу ионизации в водном растворе, ПАВы делятся на анионоактивные, катионоактивные, амфолитные, и неионогенные. Благодаря низкой степени адсорбции, высокой толерантности к солям и термоустойчивости, многие анионоактивные ПАВ находят свое применение в технологиях ПНП в условиях нефтедобычи. Преобладают сульфосодержащие, такие, как лаурил- и лауредсульфат натрия.

Амфотерные поверхностно-активные вещества представляют собой катионы в кислой среде, анионы в щелочной среде и цвиттерион в нейтральной среде. Амфотерные поверхностно-активные вещества также имеют положительные (катионные) и отрицательные (анионные) группы, которые существуют в виде диполярных сбалансированных ионов.

Образцы амфотерных поверхностно-активных веществ включают алкиламинокарбоновые кислоты, алкиламинофенилкарбоновые кислоты, алкилбетаины и производные алкилимидазолина.

Неионогенные поверхностно-активные вещества не разделяются на ионы независимо от водородной связи между молекулами, хотя они хорошо растворимы в воде [5].

В растворе воды и углеводов зерна делятся на три группы: растворимые в воде, воде и нефти, не растворимые.

Наиболее эффективны композиции ПАВ, образующие среднюю фазу микроэмульсии в условиях пласта, поскольку для них характерно наиболее

низкое межфазное натяжение (IFT). В последнее время появилось много новых данных о перспективных ПАВ, так называемых ПАВ нового поколения или «extended surfactants», то есть ПАВ, структура которых «удлинена» за счет включения цепочек из окипропильных (РО) и оксиэтильных (ЕО) групп. В работе планируется исследовать именно такие поверхностно-активные вещества [6].

Известно, что для классических неионогенных ПАВ гидрофильность увеличивается с увеличением числа ЕО групп и, следовательно, необходима более высокая соленость, чтобы обеспечить выравнивание их сродства к водной и органической фазам. Кроме того, для классических неионогенных ПАВ, как правило, растворимость в водной фазе уменьшается с увеличением температуры. ПАВы, структура которых «расширена» за счет включения цепочек из РО и ЕО - групп, эффективны при меньшей солености. Увеличение числа ЕО групп приводит к улучшению растворимости с увеличением температуры.

Использование разветвленных углеводородных радикалов или двойных углеводородных цепей предотвращает образования плотной упаковки молекул ПАВ в мицеллярных структурах, что положительно сказывается на технологических свойствах. Это происходит из-за снижения образования нежелательных вязких фаз, затрудняющих движение нефти, увеличивает время удержания в породах коллектора [7].

Использование цепочек из оксида этилена (ЕО) в структуре ПАВ повышает устойчивость анионоактивного ПАВ к высокой жесткости воды. Варьирование содержания групп РО и ЕО между углеводородным радикалом и концевой полярной группой (сульфатной, карбоксилатной и др.) в молекуле ПАВ позволяет подбирать структуру, наиболее подходящую к конкретным условиям (состав нефти, соленость, температура, характеристики пласта) [8]. Другой способ оптимизации молекулярной упаковки ПАВ – это использования смесей ПАВ с разными структурами и размерами молекул.

1.2.3. Роль полимера

- Улучшение отношения текучести поверхностно-активного вещества и щелочного раствора к нефти;
- Утолщение нефтяной вытесняющей среды может снизить скорость диффузии поверхностно-активных веществ и щелочей, тем самым уменьшая их потери;
- Может реагировать с ионами кальция и магния для защиты поверхностно-активного вещества, что затрудняет образование солей кальция и магния с низкой поверхностной активностью;
- Стабильность эмульсии нефть-в-воде, образованной щелочью и поверхностно-активным веществом, улучшается, а коэффициент развертки и отдача пласта значительно улучшаются [9].

1.2.4 Полимеры, применяемые для технологий повышения нефтеотдачи пластов

Для технологий ПНП в условиях высокой пластовой температуры наиболее приемлемы следующие полимеры:

Ксантан (ксантановая камедь)

Ксантан относится к полисахаридам, вырабатываемым живыми организмами (бактериями вида *Xanthomonas campestris*). Он активно используется в процессах нефтедобычи из-за своих уникальных реологических свойств. Метод получения этого полимера был разработан в 60-х годах XX века силами американских ученых. Молекулярная структура ксантана представлена на рисунке 1.1.

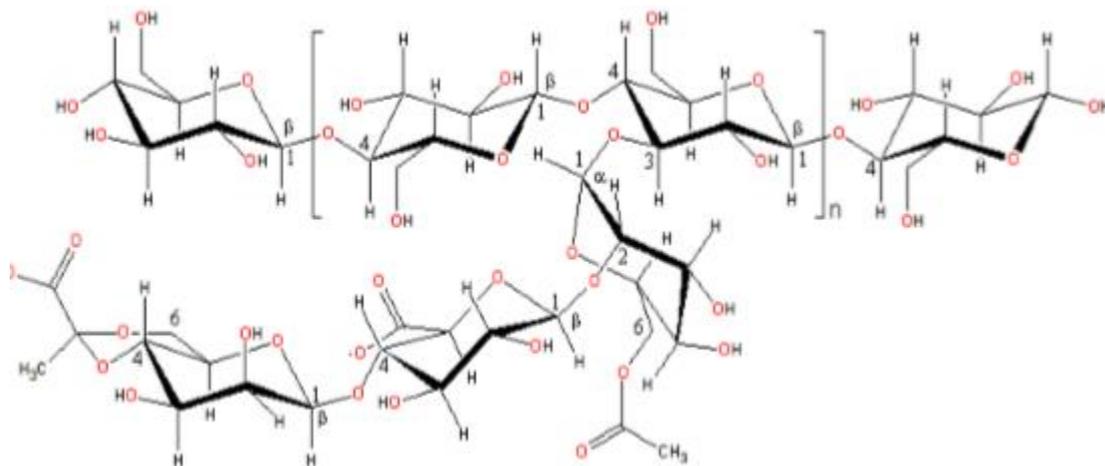


Рисунок 1.1 - Структура молекулы ксантана

Ксантан обладает высокой вязкостью уже при низкой концентрации.. Ксантан устойчив к кислотному, физическому, и в агрессивных пластовых водах. Ксантан является гетерополисахаридом. Важнейшее качество ксантана – высокая прочность на растяжение одновременно с большой прочностью.

Ксантан используется как компонент буровых растворов и вытесняющих агентов, применяемый в технологиях повышения отдачи нефти из пласта. Наиболее крупными производителями ксантана является США, Китай[10].

Склероглюкан

Склероглюкан – нейтральный гомополисахарид, который биосинтезируется в среде на основе глюкозы. Склероглюкан впервые описан в 60-х годах прошлого столетия. Структура его молекулы представлена на рисунке 1.2.

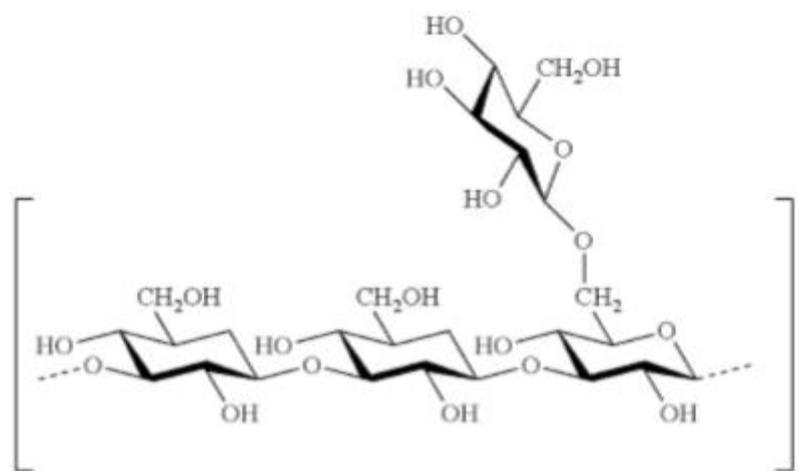


Рисунок 1.2 - Структура молекулы склероглюкана

Склерглюкан легко растворим в воде, образуя растворы, имеющие большую стабильность в обширном диапазоне температуры, концентрации солей и pH. Отмечена нечувствительность склерглюкана к действию катионов жесткости, а также то, что склероглюкан термостабильнее, чем ксантан.

Благодаря высокому уровню безопасности при воздействии на окружающей среды и уникальным реологическим свойствам, склерглюкан находит свое применение не только в повышении нефтеотдачи, но и в косметической сфере. Некоторые сорта твердого декстрана, производимого компанией Cargill, могут быть использованы при температуре пласта до 120°C и в условиях высокого уровня минерализации закачиваемой воды

Шизофиллан

Биополимер шизофиллан, является полисахаридом, полученным из продуктов жизнедеятельности грибов fungus *Schizophyllum commune*. Молекулярная масса шизофиллана составляет 450000 дальтонов. Молекулярная структура шизофиллана представлена на рисунке 1.3.

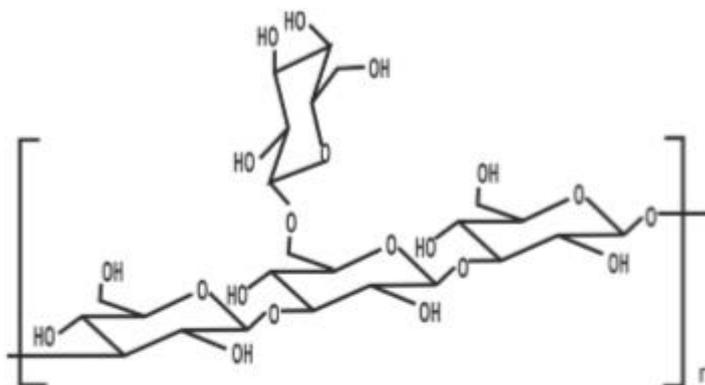


Рисунок 1.3 - Структура молекулы шизофиллана.

Шизофиллан является прочным полимером, который сохраняет свою эффективность при высоком уровне солености ф, давлении и пластовой температуре. Но несмотря на прочность тройной спиральной структуры, он разлагается при температуре выше 135 С°. На основании экспериментальных результатов, шизофиллан по своим реологическим свойствам в 10-20 раз более эффективен, чем синтетические полимеры.

Полиакриламид

Одним из наиболее часто используемых полимеров в технологии PNP является полиакриламид. В настоящее время в промышленном масштабе производятся различные полиакриламиды с высокой соленостью и температурой, такие как сульфонированный полиакриламид компании SNF.

Сегодня классический полимер-заводнение можно считать развитой технологией и наиболее распространенным за рубежом. В настоящее время использование полимерных композиций, предназначенных для увеличения покрытия резервуаров с длительным затоплением или утеплением воды, особенно в промытых участках с высокой проницаемостью, присутствующих в коллекторах с высокой неоднородностью, уже успешно применяется на многих месторождениях. [11].

1.3 Механизмы воздействия ПАВ и полимеров в процессе нефтевытеснения

Анализ технологий ПАВ-полимерного заводнения за рубежом и в России свидетельствует о технологической и экономической эффективности данного подхода. Несмотря на обширное внедрение данного типа заводнения на залежах нефти, процесс вытеснения нефти с применением ПАВ и полимеров, изучен относительно мало. В связи, с чем возникает необходимость проведения комплексных и неоднократных лабораторных исследований, позволяющих оценить возможности данного подхода для повышения эффективности извлечения нефти на залежах, что и делает данную работу актуальной.

Для поддержания необходимого пластового давления, зачастую используют попутную воду. В силу того, что подвижность воды в большинстве случаев значительно больше подвижности нефти, эффективность извлечения нефти в процессе заводнения относительно не высока, так как на это сильно влияет коэффициента охвата вытесняющего флюида [12].

На завершающей стадии разработки месторождений с применением заводнения основная часть воды, вытесняющей нефть, продвигается по высокопроницаемым промытым приплатам и трещинам, не влияя на выработку менее проницаемых коллекторов. В таких условиях известные нам методы повышения нефтеотдачи (ПНП), основанные лишь на применении растворов ПАВ в качестве вытесняющих агентов, несут малый коэффициент полезности применения. В связи с чем, наряду с доизвлечением удерживаемой нефти, к важнейшим факторам увеличения нефтеотдачи пластов относятся повышение коэффициента охвата, с использованием воды направленной на фильтрацию в непромытых зонах необходимого

пласта. Наиболее распространённое применение в этом направлении находят технологии полимерного заводнения [13].

Эффективность применения водорастворимых полимеров объясняется высокой вязкостью их составов в пластовых условиях. Некоторые из полимерных составов способствует селективному тампонированию высокопроницаемых зон, в результате чего происходит так называемое перераспределение фильтрационных потоков и выравнивание профиля заводнения, что позволяет увеличить интенсивность проникновения вытесняющего флюида в область с более низкой проницаемостью (рисунки 1.4 и 1.5). Вследствие чего вытесняющий флюид обхватывает дополнительную область, которая раньше ему была практически недоступна. Нефть вытесняется не только из высокопроницаемых пропластков, но и из мало проницаемых, которые вступают в разработку, что увеличивает эффективность процесса полимерного заводнения [14].

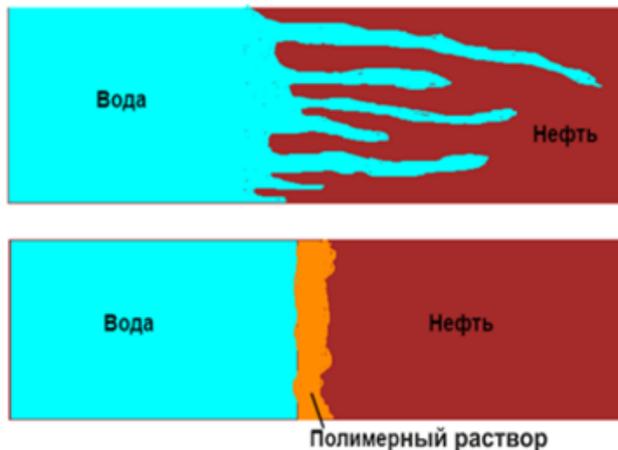


Рисунок 1.4 – Выравнивание профиля вытеснения при закачке раствора полимера



Рисунок 1.5 - Повышение области охвата при закачке раствора полимера в качестве вытесняющего реагента

На эффективность охвата, особенно для обводнённого пласта, влияет отношение подвижности вытесняющего агента (λ_B) к подвижности вытесняемого агента

$$M = \frac{\lambda_B}{\lambda_0} = \frac{K_B / \mu_B}{K_H / \mu_H}$$

где

K_B - относительная проницаемость воды;

K_H - относительная проницаемость нефти;

μ_B - эффективная вязкость воды;

μ_H - эффективная вязкость нефти.

Для пятиточечной модели нефтеразработки (рисунок 1.6), при вытеснении нефти водой отношение подвижности (M) обычно больше единицы, так как вязкость воды, как правило, меньше вязкости нефти. Это приводит к прорывам воды в направлении вектора отбора жидкости и вызывает обводнение скважин [15].

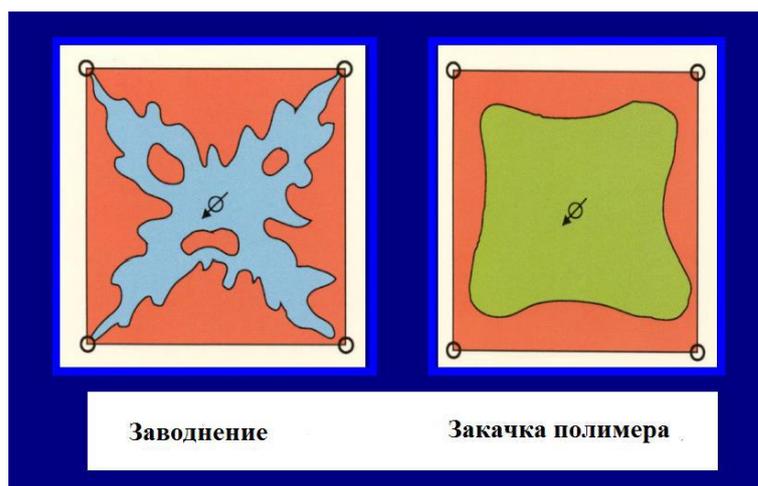


Рисунок 1.6 - Эффективность горизонтального охвата при заводнении и закачке полимерного состава

Главным методом снижения отношения подвижности является повышение вязкости вытесняющего флюида путем использования водных растворов полимеров в качестве вытесняющего агента. Полимерные составы имеют широкое применение в качестве потокоотклоняющих или водоизолирующих реагентов.

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) предрасполагают к снижению межфазного натяжения вблизи раздела вытесняющего флюида и нефтяной фазы, а так же способствуют изменению смачиваемой способности поверхности пористой среды коллектора. При наличии ПАВ эффективность доотмыва нефти из пород вытесняющим флюидом повышается. Эффективные растворы ПАВ способствуют уменьшению поверхностного натяжения [16].

Влияние межфазного натяжения на процесс добычи нефти пористых сред под действием капиллярного явления происходит со связанными порами. Пространство капиллярного коллектора - пористая среда. Поверхности пор и каналов, образованные различными минералами и частицами цемента, являются основой для взаимодействия воды и углеводородов[17].

Породы имеют правильную проницаемость и высокое капиллярное давление. По капиллярному давлению в пористой породе можно определить:

- Коллекторные силы и сила тяжести непосредственно контролируют распределение системы потока в пласте.
- Данные о капиллярном давлении необходимы для описания сложных процессов закачки воды, особенно в трещиноватых коллекторах.
- Капиллярные силы влияют на направление фронта воды и влияют на конечную добычу нефти.
- Данные о капиллярном давлении используются для определения остаточной водонасыщенности.
- Позволяет рассчитать распределение частиц по размерам в резервуаре на основе данных о капиллярном давлении [18].

Нефть обычно присутствует в небольшом горном канале, называемом «капиллярной ловушкой», и закачиваемая вода обычно не заменяется поверхностно-активным веществом..

Капля нефти легко выдавливается из капиллярной ловушки резервуара из-за присутствия поверхностно-активного вещества и легко промывается водой и проходит по порам с меньшим сопротивлением.

Использование раствора с низкой концентрацией поверхностно-активного вещества в зоне промывки с высокой проницаемостью может не привести к увеличению покрытия, но также облегчает его перемещение в области высокой проницаемости предыдущего очищающей нефти, т.е. образование водяного языка [19]

Общее влияние оказываемое в присутствия полимера и поверхностно-активного вещества на процесс замены нефти отражает капиллярное число N_c , которое представляет собой взаимосвязь между динамической вязкостью вытеснителя и капиллярной силой. Если преобладает капиллярная сила, число капилляров становится меньше. В случае, когда вязкость выше, чем капиллярная сила, удерживайте каплю масла в «микрокапиллярной ловушке», капля нефти легко удаляется из капилляра [20].

$$N_c = \frac{\mu v}{\sigma * \cos\theta}$$

Где:

μ - вязкость вытесняющего агента;

v - скорость вытесняющего агента;

σ - межфазное натяжение (между нефтью и водой);

$\cos\theta$ - косинус угла смачивания θ .

Связь между капиллярным числом и добываемой остаточной нефтью показана на рисунке 1.7. Остаточная нефтенасыщенность сохраняется постоянной при небольшом капиллярном числе, снижение нефтенасыщенности происходит при определенном значении капиллярного числа, называемого критическим капиллярным числом [21]. При обычном заводнении, N_c находится в диапазоне 10^{-6} , для повышения эффективности добычи нефти необходимо увеличить N_c примерно до 10^{-3} .

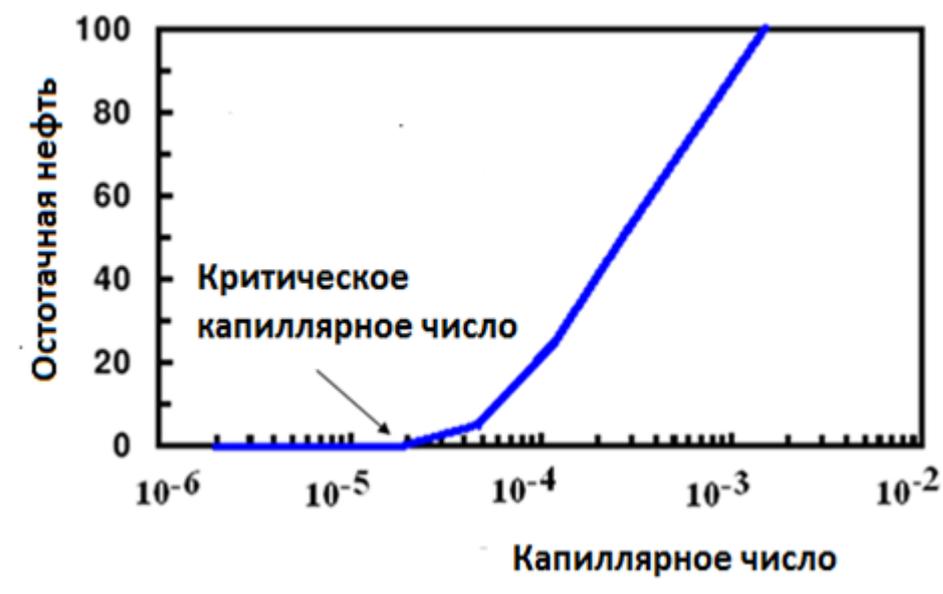


Рисунок 1.7 – Взаимосвязи капиллярного числа N_c с остаточной нефтью.

Что бы увеличить число N_c можно увеличить скорость нагнетания вытесняющего агента v , но существуют ограничения (давление и расход закачки). Уменьшение поверхностного натяжения σ и увеличение вязкости μ возможно путём повышения концентрации ПАВ и полимера в вытесняющем флюиде. Повышение концентрации полимера должно быть оптимальным, так как существуют ограничения по давлению и расходу нагнетаемой жидкости [22].

Нельзя измерить угол θ в пласте, при вычислении N_c обычно допускают, что $\cos \theta$ равен единице и получают относительные значения для сравнения эффективности вытеснения флюидов.

При ПАВ заводнении и ПАВ-полимерном заводнении необходимо принимать во внимание, что ПАВ может уменьшать вязкость вытесняющего флюида за счет повышения ее подвижности.

Учитывая тот факт, что все оффшорные залежи нефти, как правило, неоднородны по проницаемости и по пористости и, что в процессе разработки эффективная проницаемость пласта меняется и различается в различных зонах пласта, особенно в пластах с обводненными скважинами, обводненность пласта развивается очень быстро. Поэтому поиск и

применение новых технологий повышения нефтеотдачи пластов с использованием ПАВ-полимерных составов является чрезвычайно актуальной задачей для обеспечения эффективного процесса нефтедобычи, в частности на объектах залежи нижнего миоцена [23].

1.4 Методы применяемые для исследования основных физико-химических свойств нефтей

1.4.1 Определение вязкости

Вязкость нефти является её важнейшей физической характеристикой, поскольку напрямую влияет на её текучесть (величина, обратная вязкости). Вязкие нефти крайне трудно транспортировать по трубопроводам и трудно перерабатывать, что для нефтяной отрасли является затрудняющими факторами. Эта характеристика является определяющей характеристикой при расчете таких технологических параметров, как:

- подвижность углеводородного сырья в продуктивном пласте в момент добычи;
- скорость фильтрации этого сырья в пласте;
- при определении типа вытесняющего агента;
- для подбора мощности добывающего насосного оборудования;
- при определении необходимых условий трубопроводной транспортировки и так далее [24].

Если знать вязкость нефти, то возможно даже приблизительно определить её состав, поскольку эта физическая характеристика растет с увеличением молекулярных весов, что характеризует различные фракции. Иными словами, чем тяжелее добываемое сырье, тем больше оно содержит тяжелых углеводородных фракций, а значит, вязкость его возрастает. В высоковязких марках черного золота содержится много смол и асфальтенов, что сильно затрудняет переработку такого сырья. Кроме того, на этот параметр влияют растворенные в этом полезном ископаемом газы. К

примеру, газы углеводородного состава эту жидкую смесь разжижают, а азотистые – напротив, увеличивают значение её вязкости.

Для исследования вязкости нефти используется метод ASTM 445. Данный метод устанавливает процедуру определения кинематической вязкости, ν , жидких нефтепродуктов, прозрачных и непрозрачных жидкостей, путем измерения времени истечения определенного объема жидкости под действием силы тяжести через калиброванный стеклянный капиллярный вискозиметр. Динамическую вязкость, η , вычисляют как произведение кинематической вязкости жидкости, ν , на ее плотность, ρ .

Результат, полученный с помощью данного метода определения, зависит от поведения пробы и предназначен для применения к жидкостям, для которых напряжение сдвига (напряжение трения) пропорционально скорости деформации. Диапазон значений кинематической вязкости, охваченный данным методом определения, включает от 0,2 мм²/с до 300 000 мм²/с.

Значения, указанные в единицах СИ, должны рассматриваться как стандартные. Единицей СИ, используемой в данном методе испытаний для измерения кинематической вязкости является мм²/с при всех температурах.

1.4.2 Определение содержания серы

Определение содержания серы в нефтепродуктах является весьма важной задачей контроля качества нефти. Для определения количественного содержания мы использовали ASTM 4294. Сера и её соединения, присутствующие в нефти и её производных – крайне вредные примеси как для организма, так и для дальнейшего применения нефти. Помимо того, что они весьма токсичны, их наличие придаёт нефтепродуктам неприятный запах, а если их концентрация повышена – это вредно сказывается на антидетонационных характеристиках бензинов, повышает количество образующихся смол в продуктах, получаемых путем крекинга [25].

Сернистые нефтепродукты обладают повышенной коррозионной агрессивностью, что значительно сокращает срок службы металлических изделий и оборудования. Кроме того, сера наносит прямой вред здоровью человека, поскольку её оксиды, при соединении с водяными парами, образуют в атмосфере пары сернистой и серной кислоты. В результате выпадают атмосферные осадки в виде кислотных дождей, которые вызывают раздражение органов дыхания и наносят серьезный вред растениям и почве.

Данный метод распространяется на определение полного содержания серы в нефти и нефтепродуктах, находящихся при условиях окружающей среды в состоянии однофазной или любой другой жидкости, легко разжижаемой при умеренном нагреве или растворяемой углеводородными растворителями [26]. Межлабораторные исследования сходимости показали, что область применения метода составляет от 17 мг серы на кг продукта до 4,6 массового %. Объединенный предел количественной оценки (PLOQ) содержания серы, согласно процедурам приведенным в Методике D 6259, составляет 16,0 мг/кг, однако поскольку используемая в данном методе аппаратура может иметь различную чувствительность, то его применимость при концентрациях серы ниже примерно 20 мг/кг должна устанавливаться на индивидуальной основе.

1.4.3 Определение плотности нефти

Плотность нефти и нефтепродуктов – одна из важнейших характеристик, поэтому так важна точность её определения. Абсолютной плотностью нефти и нефтепродуктов называют количество массы в единице объема. Она измеряется в граммах, килограммах и тоннах на кубический сантиметр или метр (г/см^3 , кг/м^3). Определение этого показателя производят при 20-ти градусах Цельсия. Нефти разлных месторождений России имеют обширный диапазоном плотности: от 770 до 970 кг/м^3 [27].

Плотность является фундаментальным физическим свойством, которое может быть использовано в сочетании с другими свойствами для определения качества сырой нефти. Плотность нефти мы определяли по стандарту ASTM 5002. Настоящий метод испытаний распространяется на определение плотности или относительной плотности сырой нефти, с которой можно обращаться как с обычной жидкостью при температурах испытаний между 15 и 35°C. Этот метод испытаний применяется к сырой нефти с высокой упругостью пара, при условии, что приняты соответствующие меры предосторожности для предотвращения испарения при переносе пробы в анализатор плотности.

1.4.4 Определение исходного содержания воды в нефти

Методы определения воды в нефтепродуктах можно разделить на две группы: количественные методы определения процентного содержания и качества воды. Качественное тестирование обычно определяет, что присутствует не только эмульсия, но и растворенная вода, в большинстве случаев количественный метод, растворенная вода, не определяется.

Существуют специальные методы определения содержания растворенной воды. Растворимость воды в углеводородных жидкостях зависит от химической структуры жидкости и ее молекулярной массы, парциального давления и температуры пара на жидкости [28].

Например, растворимость воды в ароматических жидкостях выше, чем растворимость нафтеновых и парафиновых жидкостей. По мере того как молекулярная масса увеличивается, растворимость воды в углеводородной жидкости незначительно уменьшается, особенно в ароматическом углеводороде. При повышении температуры растворимость воды в углеводороде увеличивается и становится более выраженной с увеличением ароматических соединений.

Растворимость воды в углеводородных жидкостях пропорциональна парциальному давлению водяных паров над жидкостью и соответствует закону Генри. Вода в нефтепродуктах может находиться в трехфазном состоянии: растворенная, эмульсионная и свободная. Переход от одной фазы к другой определяется внешними условиями (давление и температура) [29].

1.4.5 Определение кислотного числа

Сущность метода ГОСТ 5985 заключается в титровании кислых соединений испытуемого продукта спиртовым раствором гидроксида калия в присутствии цветного индикатора и определении для светлых нефтепродуктов кислотности, выраженной в мг КОН/100 см³, для масел и смазок - кислотного числа, выраженного в мг КОН/г.

Новые и отработанные нефтепродукты могут содержать кислотные или основные составляющие, которые присутствуют в качестве присадок или как продукты разложения, образованные в процессе эксплуатации, такие как продукты окисления [30]. Относительное количество таких материалов можно определить титрованием кислотой или основанием. Полученный показатель, выраженный либо кислотным числом, либо щелочным числом, является мерой количества кислых или основных веществ, соответственно, в масле – всегда в условиях данного испытания. Такое число используют как руководство при контроле качества определенных составов смазочных масел. Его также иногда используют как меру ухудшения характеристик смазки при эксплуатации; однако, любые пределы для отбраковки должны быть установлены опытным путем.

Поскольку целый ряд продуктов окисления вносит вклад в кислотное число и органические кислоты имеют широкий диапазон коррозионных свойств, данное испытание нельзя использовать для прогнозирования коррозионной активности масла в условиях эксплуатации. Неизвестно также

общей корреляции между кислотным числом и коррозионной активностью нефтей по отношению к металлам [31].

1.5 Экономическая и экологическая рентабельность

С масштабным применением химического заводнения, воздействие химических веществ на окружающую среду получает все большее внимание. Полиакриламид не токсичен для животных и растений и оказывает незначительное влияние на окружающую среду, однако мономер акриламида (АМ) наносит определенный вред окружающей среде и здоровью человека. Нужно строго контролировать мономер акриламида (АМ) в процессе производства полиакриламида.

Сырье для активных веществ в основном поступает из дистиллята нефтеперерабатывающего завода и остаточной нефти, процесс производства является контролируемым, а воздействие на окружающую среду относительно небольшим.

Поверхностно-активное вещество на основе алкилбензолсульфоната происходит из химического продукта нефтепереработки - тяжелого алкилбензола, который является экологически чистым. Существуют определенные эффекты, и растительные поверхностно-активные вещества разнообразны по составу, а процесс производства сложен, и его воздействие на окружающую среду нуждается в дальнейшей оценке [32]. Сильные основания и слабые основания (NaOH или Na_2CO_3) оказывают определенное влияние на резервуары и окружающую среду: химическое воздействие щелочи и поверхности резервуара, долгосрочное растворение минералов породы для разрушения резервуаров, понимание резервуаров и дальнейшее повышение нефтеотдачи.

Воздействие на поверхностную среду в основном проявляется в щелочных загрязнениях, из-за которых частицы почвы рассеиваются,

становятся грязными, когда влажные, и сдавливаются, когда высыхают, воздействуя на корни различных растений, поглощая питательные вещества. Щелочная среда ($\text{pH} > 9,5$) поражает микроорганизмы и животных, в тяжелых случаях гибнут такие животные, как рыба, а некоторые повреждают структуру почвы. Следовательно, необходимо еще больше усилить исследования воздействия химических веществ на окружающую среду, стремиться к достижению без щелочного химического затопления и всесторонне содействовать производству полностью закрытого процесса грунта, чтобы гарантировать, что испытание на химическое заведение и среда промышленного применения были экологически чистыми и благоприятными [33].

ГЛАВА II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Глава изъята автором

Глава III. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Глава изъята автором

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Глава изъята автором

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A.N., El-hoshoudy. Evaluation of solution and rheological properties for hydrophobically associated polyacrylamide copolymer as a promised enhanced oil recovery candidate / El-hoshoudy. . A.N. S.E.M. Desouky A.M. Al-Sabagh et ai/. // Egyptian Journal of Petroleum Available. – 2016-V 26- P. 779-785.
2. Mahdavi S.Z. Study of polyacrylamide-surfactant system on the water– oil interface properties and rheological properties for EOR / Mahdavi S.Z. и др. // Arabian Journal of Chemistry. – 2016. – V. 20, - P. 529-539.
3. Changhong, Gao. Application of a novel biopolymer to enhance oil recovery/ Changhong, Gao// Journal of Petroleum Exploration and Production Technology. – 2016. – V. 6 ,- P. 749-753.
4. Ana, M. S. Comparison between a polyacrylamide and a hydrophobically modified polyacrylamide flood in a sandstone core / M. S. Ana. и др. // Materials Science and Engineering. – 2009. -V. 3, - P.-233-245.
5. Фан Ву Ань. /Разработка состава для технологии ПАВ-полимерного заводнения применительно к условиям нижнего миоцена месторождения Белый Тигр: дис. канд . хим. наук. 02.00.11 / Фан Ву Ань. - Москва, 2017-111с.
6. Lu, J. New surfactant developments for chemical enhanced oil recovery / J. Lu // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2014. – V. 120, – P. 94-101.
7. Лаше, К. Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение / К. Р. Лаше; под редакцией Л.П. Зайченко. – СПб.: профессия. - 2007 – 240 с., ил.
8. Sofia, Ghourrassi-Barr. A Rheological Study of Xanthan Polymer for Enhanced Oil Recovery / Ghourrassi-Barr. . Sofia. и др. // Journal of Macromolecular Science. – 2016. – V. 85, – P. 31-36.

9. Ляо Гуанчжи, Ван Цян, Ван Хунчжуан (перевод с китайского) и др. Состояние и перспективы развития химических заводнений / АСТА PETROLEI SINICA, 2017.
10. СП Вьетсовпетро. Усовершенствование технологии увлечения нефтеотдачи терригенных залежей и фундамента комплексными физикохимическими методами / Вьетсовпетро. СП. – Вунг Тау: НИПИ, 2015.
11. Фомкин А.В. Тенденции применения технологий повышения эффективности нефтеизвлечения/ Фомкин А.В., Жданов С.А. // Технологии нефти и газа. –2015-№ 11, - С. 3-5.
12. Методы анализа, исследований и испытаний нефтей и нефтепродуктов (нестандартные методики) / Всесоюзный научно-исследовательский по переработке нефти (ВНИИ НП), М.: 1984 г.-284 с.
13. Муслимов, Р.Х. Современные методы повышения извлечения. Проектирование, оптимизация оценка эффективности / Р.Х. Муслимов. – Казань: Академия наук РТ. –2005–48 с.
14. Bauyrzhan, Sarsenbekuly. Study of salt tolerance and temperature resistance of a hydrophobically modified polyacrylamide based novel functional polymer for EOR / Sarsenbekuly. . Bauyrzhan. et al/. // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2017. – V. 285, – P. 1887-1895.
15. Цзян Цзишуй . Совершенствование технологии добычи нефти(перевод с китайского)/ Petroleum Industry Press , 2007.
16. R.M. Balabin, R.Z. Syunyaev, J. Colloid Interface Sci. – 2008. – V. 49, – P. 460-470.
17. Технология переработки нефти. В 2-х частях. Часть первая. Первичная переработка нефти / Под ред. О.Ф. Глаголевой и В.М.Капустина: Химия, Колосс, 2006. С. 334 ил.
18. Guo, J., Liu, Q., Mingyuan Li, M., Wu Z, Christy, A.A.. /The effect of alkali on crude oil/water interfacial properties and the stability of crude oil emulsions/. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects-2011. – V. 273, – P. 213–218.

19. Fariña J.I. Isolation and physicochemical characterization of soluble scleroglucan from *Sclerotium rolfsii*. Rheological properties, molecular weight and conformational characteristics / Fariña J.I. и др. // Carbohydrate Polymers. – 2001. – V 91, – P.937-947.
20. R.M. Balabin, R.Z. Syunyaev, T. Schmid, J. Stadler, E.I. Lomakina, R. Zenobi, Energy Fuels - 2010. – V 25, – P. 189–196.
21. Руководство по анализу нефтей / под ред. А.И. Богомолова и Л.И. Хотынцевой, Л.: Изд. «Недра», 1966 г С. 299 ил.
22. Байков, Н.М. Основные показатели внедрения новых методов увеличения нефтеотдачи в США / Н.М. Байков // Нефтяное хозяйство. – 2002. - № 6, С.29-32.
23. Виноградов В.М., Винокуров В.А. Образование, свойства и методы разрушения нефтяных эмульсий. / РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. - Москва. – 2007 31с.
24. Паннер В.А. Оптимизация работы нефтепровода с учетом контроля вязкости нефти./Омский научный вестник- 2014. -№5, С. 10-14.
25. Обзор аналитических методов контроля и разработка оптоэлектронных систем для определения серы в нефти и нефтепродуктах» авторы: Шамирзаев С. Х., Рахимов Н. Р., Мадумаров Ш. И. -2011.-№4, - С. 163-167.
26. Rio, J.A.G. Protein Extraction by Winsor-III Microemulsion Systems / J. A. G. Rio, D.G. Hayers // American Institute of Chemical Engineers. – 2011. – V. 27, – P. 1091-1100.
27. ГОСТ 3900-85 Методы определения плотности.
28. Алтунина Л.К., Кувшинов В.А. Физико-Химические методы увеличения нефтеотдачи пластов нефтяных месторождений, 2007 № 10 С. 1034-1052.
29. Козлов В.К./Измерение количества нефти с высоким содержанием воды /Известия высших учебных заведений- 2006.- № 9,- С.10.
30. Ю. Г. Кирсанов, М. Г. Шишов, А. П. Коняева/Анализ нефти и нефтепродуктов/ Издательство Уральского университета - 2016.- № 6, - С.-88.

- 31.Эрдниева О.Г., Сангаджиев М.М. Кислотность нефти Стинского меторождения Калмыкии и ее фракций/ Геология, география и глобальная энергетика- 2014. - №2, - С.42-48.
32. Solairaj, S. New Correlation to Predict the Optimum Surfactant Structure for EOR / S. Solairaj, C. Britton, J. Lu [etc.] // Paper SPE 179701 presented at the Improved Oil Recovery Symposium, April, Tulsa, Oklahoma, USA. 2012 – V. 17, – P. 983-933.
- 33.Алексеев А. Третичный период/ Информационный элетронный вестник» ГазПром-Нефть -2018. - № 4, С.5-9.
34. ОСТ 1770-74 (ИСО 1042-83, ИСО 4788-80) Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия (с Изменениями N 1-10)
35. ГОСТ 33-2000 Нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической вязкости и расчет динамической вязкости.
36. ASTM D445 - 11a Historical Standard: Стандартный метод определения кинематической вязкости прозрачных и непрозрачных жидкостей (и расчет динамической вязкости) – М. 2011- С.37.
37. ISO 8754:2003 -IP336 Нефтепродукты .Определение содержания серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии- М. 2008- С.27.
38. ГОСТ Р 51947-2002 Нефть и нефтепродукты. Определение серы
39. ASTM D4294 - 16e1 Стандартный метод определения содержания серы в нефти и нефтепродуктах с помощью энергодисперсионной рентгеновской люминесцентной спектрометрии- М. 2010- С.32.
40. ГОСТ 3900-85 Методы определения плотности
41. ASTM D4052 - 16 Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter- М. 2016- С.40.
42. ASTM D5002 – 16 Стандартный метод определения плотности и относительной плотности сырой нефти с помощью цифрового анализатора плотности – М. 2016- С.17

43. ASTM D95 - 13e1 Стандартный метод определения содержания воды в нефтепродуктах и битуминных материалах с помощью перегонки– М. 2013- С.12
44. ASTM D4057 - 12 Standard Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products– М. 2012- С.20
45. ASTM D1193 – 06 (2018) Standard Specification for Reagent Water– М. 2006- С.32
46. ГОСТ 2477-65 Нефть и нефтепродукты. Метод определения содержания воды.
47. ГОСТ 5985-79 Нефтепродукты. Метод определения кислотности и кислотного числа (с Изменениями N 1, 2, с Поправкой)
48. ASTM D2887-08 Historical Standard: Стандартный метод распределения температурных пределов кипения нефтяных фракций с помощью газовой хроматографии. – М. 2008- С.41
49. Е.С. Бахтина Определение группового состава нефти с использованием тонкослойной хроматографии и пламенно-ионизационного детектора/ Технология и моделирование процессов подготовки и переработки углеводородного сырья- 2010.- №4, - С.17-19.
50. IP-469-01. Определение содержания насыщенных, ароматических и полярных соединений в нефтепродуктах методом тонкослойной хроматографии и детектированием ионизации пламени– М. 2001- С.37
51. S. Solairaj, C. Britton, J Lu, DH Kim, U. Weerasooriya, GA Pope. New Correlation to Predict the Optimum Surfactant Structure for EOR. Publisher Society of Petroleum Engineers. Source SPE Improved Oil Recovery Symposium, April, Tulsa, Oklahoma, USA. 2012. – V. 17,– P. 983-933
52. Cosgrove T. Colloid Science Principles, methods and applications. Second Edition. / T. Cosgrove. - The University of Bristol at Bristol. – 2010. – V. 23,– P. 394.

53. Seavland, D. Solubilization at medium-chained alcohols in some ENORDET™ O series surfactants. / D. Seavland // Department of Chemistry University of Bergen, 2013. – V. 25, – P.12/
54. Тензиометр SITE100 для микроэмульсий. [Электронный ресурс] – Режим доступа: http://tirit.org/tenz_kruss/site100.php
55. Wang, J., Han, M., Fuseni, A. B.,; Cao, D.. Surfactant Adsorption in SurfactantPolymer Flooding for Carbonate Reservoirs. / J. Wang, M. Han, A.B.Fuseni, [et al.] //SPE Journal. – 2015.– V. 5,– P. 22-24

ПРИЛОЖЕНИЕ

Глава изъята автором