

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
Российский государственный университет
нефти и газа им. И.М. Губкина

Кафедра физики

И.Н. Евдокимов, А.П. Лосев

Комплект учебных пособий
по программе магистерской подготовки
**«НЕФТЕГАЗОВЫЕ НАНОТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ
РАЗРАБОТКИ И ЭКСПЛУАТАЦИИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ»**

ЧАСТЬ 1
Материалы научно-технических конференций
(2003–2006 гг., на русском языке)

Москва · 2007

УДК 622.276
Е15

Евдокимов И.Н., Лосев А.П.

Е 15 Комплект учебных пособий по программе магистерской подготовки «Нефтегазовые нанотехнологии для разработки и эксплуатации месторождений». Часть 1. Материалы научно-технических конференций (2003–2006 гг., на русском языке): Учебное пособие. – М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2007. – 58 с.

Комплект учебных пособий предназначен для студентов, магистрантов и аспирантов, обучающихся по направлению 553600 «Нефтегазовое дело» и по программе «Нефтегазовые нанотехнологии для разработки и эксплуатации месторождений», а также для слушателей Учебно-Исследовательского Центра повышения квалификации.

УДК 622.276

© Евдокимов И.Н., Лосев А.П., 2007

Оглавление

Евдокимов И.Н., Елисеев Н.Ю., Лосев А.П., Новиков М.А. Перспективные нефтегазовые нанотехнологии для разработки месторождений

Резюме	5
Введение	7
Почему нефтяники с сомнением относятся к нанотехнологии? Что такое нанотехнология?	9
Коллоидные суспензии и ассоциативные нанокolloиды в нефти	12
Накопление данных для построения фазовой диаграммы асфальтенов в нефти	15
Т–С фазовая диаграмма асфальтенов в нефти (текущий вариант)	16
Концентрационно определяемые фазовые границы	17
Фазовые границы, определенные по особым температурам	20
Прямая связь со свойствами природных нефтей	21
Сложные трансформации структуры водонефтяных эмульсий, подобные фазовым диаграммам ассоциативных нанокolloидов	27
Какие технологические процессы можно отнести к нефтегазовым нанотехнологиям для разработки месторождений?	30
Выводы	31
Список литературы	32

Евдокимов И.Н., Елисеев Н.Ю. Термически-индуцированные аномалии вязкости эмульсий, используемых при разработке нефтяных месторождений

Введение	37
Образцы и экспериментальные методы	38

Экспериментальные результаты	
1. Влияние температуры формирования на вязкость эмульсий	40
2. Энергии активации вязкого течения	42
Обсуждение	43
Выводы	46
Литература	47

<i>Евдокимов И.Н., Елисеев Н.Ю.</i> Перспективы управления разработкой нефтегазовых месторождений с использованием современных молекулярных технологий	49
--	----

<i>Аллахвердиева Д.Т., Евдокимов И.Н., Елисеев И.Н.</i> Прогнозирование качества и товарной ценности добываемых нефтей с учетом миграционной эволюции состава и строения их молекулярных систем	53
---	----

Источники	57
---------------------	----



SPE 102060

Перспективные нефтегазовые нанотехнологии для разработки месторождений

И.Н. Евдокимов, Н.Ю. Елисеев, А.П. Лосев, М.А. Новиков, Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина

Авторское право 2006 г., Общество инженеров-нефтяников

Этот доклад был подготовлен для представления в 2006 Российской нефтегазовой технической конференции и выставке состоится в Москве 3-6 октября 2006.

Данный доклад был выбран для проведения презентации Программным комитетом SPE по результатам экспертизы информации, содержащейся в представленном авторами резюме. Экспертиза содержания доклада Обществом инженеров-нефтяников не выполнялась, и доклад подлежит внесению исправлений и корректировок авторами. Материал в том виде, в котором он представлен, не обязательно отражает точку зрения Общества инженеров-нефтяников, его должностных лиц или участников. Доклады, представленные на конференциях SPE, подлежат экспертизе со стороны Редакционных Комитетов Общества инженеров-нефтяников. Электронное копирование, распространение или хранение любой части данного доклада в коммерческих целях без предварительного письменного согласия Общества инженеров-нефтяников запрещается. Разрешение на воспроизведение в печатном виде распространяется только на резюме длиной не более 300 слов; при этом копировать иллюстрации не разрешается. Резюме должно содержать явно выраженную ссылку на то, где и кем был представлен данный доклад. Write Librarian, SPE, P.O.Box 833836, Richardson, TX 75083-3836 U.S.A., факс 01-972-952-9435.

Резюме

В работе изложены результаты экспериментальных исследований и анализа опубликованных данных, проведенных с целью модификации технологий нефтегазового производства путем учета молекулярных процессов в нанокolloидах природных углеводородных сред.

Нами установлено, что при осуществлении традиционных технологий, эксплуатационные характеристики нефтегазовых

сред (вязкость, плотность, теплоемкость, температура застывания и т.п.) могут ухудшаться в результате не контролируемых в настоящее время микроструктурных фазовых переходов в нанокolloидах, формируемых высокомолекулярными компонентами. В частности, по результатам экспериментов нами получена фазовая диаграмма нанокolloидов нефти, на которой показаны критические области, неблагоприятные для промышленных процессов нефтегазового производства. Например, жидкие углеводородные среды могут практически полностью терять текучесть после кратковременного прогрева при температурах, соответствующих температурной фазовой границе 28–35°C; природные нефти различного географического происхождения имеют значительно большую, по сравнению со средними значениями, плотность и вязкость, если по содержанию асфальтенов они попадают на концентрационные фазовые границы. Обнаружение концентрационных фазовых границ поможет решить проблемы, связанные с совместимостью различных нефтей при смешивании их в процессах хранения и транспортировки. Показано, что, в отличие от существующих представлений, свойства нефтегазовых нанокolloидов (эксплуатационные характеристики углеводородного сырья) не полностью определяются значениями технологических параметров в момент осуществления конкретной производственной операции. Значительную (а в ряде случаев, определяющую) роль играют детали предшествующей долговременной истории эксплуатации месторождения.

Сделан вывод, что «нанотехнологии» для добычи нефти должны проектироваться и осуществляться с учетом и пониманием комплексных фазовых диаграмм нанокolloидов в нефтегазовых средах. Такие технологии должны включать производственные процессы и технологические параметры сознательно отобранные для того, чтобы избежать осуществления (либо усилить проявление) критических фазовых превращений в системе нанокolloидов. Мы предполагаем, что в результате удастся заметно улучшить (или, по крайней мере, не ухудшить) многие эксплуатационные свойства углеводородного сырья. В связи с

возможностями непосредственного практического внедрения, следует отметить, что обсуждаемые фазовые диаграммы содержат лишь «наиболее явные» фазовые границы для нанокolloидов, основаны на наших *текущих знаниях* о структурных переходах в нефти и требуют уточнения путем дальнейших исследований.

Введение

Нанотехнология вошла в нефтегазовую промышленность не так давно, но многие ее приложения уже стали неотъемлемой частью многих, казалось бы, традиционных технологических процессов. Например, использование наноструктурированных цеолитов позволило на 40% повысить выход бензиновых фракций по сравнению с применением обычных катализаторов.^{1,2} В области разработки месторождений и бурения известны лишь исключительные примеры использования нанотехнологий, например, использование оборудования, изготовленного из *нового поколения наноматериалов*.^{3,4} Буровые долота, трубы нефтяного сортамента, элементы оборудования промыслов должны противостоять колоссальным нагрузкам, поэтому потребность нефтегазовой промышленности в прочных и долговечных материалах крайне высока. Применение материалов с заданной наноструктурой позволяет делать более легкое, долговечное и прочное оборудование. Нанотехнология может также помочь в разработке новых методов измерений. Крошечные по размерам датчики можно разместить на любом оборудовании, в том числе и подземном. Тем самым, можно резко повысить количество и качество информации о продуктивном пласте.^{3,4} Наиболее известная область применения нанотехнологии в нефтегазовой промышленности – это создание так называемых «умных» технологических жидкостей, или жидкостей с запрограммированными свойствами. Они находят применение в процессах интенсификации добычи, повышения нефтеотдачи пласта и при бурении скважин.⁴⁻⁷ К таким жидкостям относятся растворы ПАВ и полимеров, микроэмульсии, гели, а также бижидкостные пе-

ны (афроны). Еще одна развивающаяся область промышленности занимается исследованием и применением «наножидкостей». ^{6,7} Наножидкости – это технологические растворы с добавлением небольшого количества нанодисперсии твердых частиц для улучшения тех или иных свойств. Наножидкости можно создавать таким образом, чтобы они были совместимы с флюидами и горными породами продуктивного пласта и в то же время не представляли опасности для окружающей среды. Некоторые из них уже находят применение и в скором времени они позволят решить ряд острых проблем, возникающих при бурении, заканчивании и эксплуатации скважин. Среди них снижение трения труб о стенки скважины, укрепление слабых песчаных пластов, борьба с гелеобразованием, изменение смачиваемости горных пород и борьба с коррозией. ^{6,7}

В настоящее время термин «наножидкость», главным образом, используют для описания суспензий (коллоидных систем с *твердой* дисперсной фазой), однако намечается тенденция к расширению понятия, то есть дисперсной фазой в наножидкостях могут быть наночастицы любой природы. ⁸ Далее в статье мы будем использовать его в последнем, более общем значении. В настоящей статье мы обсудим наименее изученную область применения нанотехнологий – нефтегазовые нанотехнологии непосредственно для самого нефтегазового сырья. Обсуждение вопроса подкреплено результатами наших экспериментов, опубликованными данными других исследователей и анализом баз данных свойств нефтей из различных частей мира. Результаты обсуждения позволили сделать вывод о том, что сырые нефти представляют собой так называемые «ассоциативные наножидкости». В связи с этим, мы считаем, что многие традиционные технологии разработки месторождений подлежат пересмотру и должны проектироваться с учетом комплексных фазовых диаграмм находящихся в нефти нанокolloидов, формируемых, в основном, асфальтенами. Проектирование разработки месторождений с учетом фазовых превращений нанокolloидов позволит получить продукцию с лучшими свойствами, или,

по крайней мере, не нарушить тонкую внутреннюю организацию природных нефтей (такой подход можно было бы назвать «нанозкологией нефти»).

Мы начали основную часть статьи с необходимых объяснений некоторых понятий о нанотехнологии и о коллоидах нефти, которые часто неверно толкуют или используют неправильно.

Почему нефтяники с сомнением относятся к нанотехнологии? Что такое нанотехнология?

Как и любую другую науку, нанотехнологию окружает большое число мифов. Некоторые из них, существующие и по сей день, получили распространение после выхода на экраны фантастического триллера Айзэка Азимова «Фантастическое путешествие» в 1966 году. В фильме одна за другой сменяются красочные картины захватывающих приключений команды миниатюрной (наноразмерной) подводной лодки, которую ввели в кровь больного ученого для того, чтобы разрушить тромб в одном из сосудов его головного мозга. Кроме того, в 1986 году Эрик Дрекслер в своей книге «Машины создания или грядущая эра нанотехнологии»⁹ выдвинул научную идею о создании и использовании программируемых механизмов или машин, имеющих наноразмеры. Такие механизмы получили название «*наноботы*» – машины по сборке из отдельных атомов и молекул различных объектов, предварительно заданных человеком. На рис. 1 показан нанобот, каким его представил себе художник (рисунок с сайта http://www.thelensflare.com/gallery/p_nanobot_223.php).

Мы уверены, что нефтегазовые нанотехнологии имеют мало общего с наноботами – сборщиками молекул. Однако существует и другая точка зрения. На популярном сайте Интернета **Wired.com** в одной из статей утверждается, что нанороботы будут патрулировать поры и каналы нефтяных и газовых пластов, следить за потоками углеводородов и решать, как улучшить отдачу пласта. Находящиеся в разных частях пласта нанороботы будут обмениваться информацией. Они будут управлять друг

другом и решать, в каких зонах нужно усилить отбор нефти, а в каких форсировать заводнение. Более того, концепцию нанороботов отстаивают ряд авторов и на последних конференциях нефтегазового профиля.^{10,11}



Рис. 1. Механический наноробот (молекулярный ассемблер) для силовой сборки молекул.

К сожалению, в настоящее время не существует общепринятой четкой границы, с помощью которой можно было бы отделить истинно нанотехнологию от близких дисциплин атомной и молекулярной науки. Королевское общество инженеров Великобритании дало следующие определения:¹² «Нанонаука изучает явления и превращения, происходящие с материалами на атомном, молекулярном и макромолекулярном уровнях, когда их свойства значительно отличаются от макроскопических свойств». «Нанотехнологии – это проектирование, описание, производство и использование структур, средств и систем с помощью управления формой и размерами объектов на наноуровне (в наномасштабе)».

Примечательно, что эти определения не указывают ни на какие специфические методы или средства (например, такие как нанороботы). Дело в том, что на самом деле существуют две четко отличающиеся друг от друга области нанотехнологии. В большинстве случаев термин «нанотехнология» используют для обозначения «молекулярных нанотехнологий» (МНТ), основанных на силовых механомолекулярных подходах. Механомоле-

кулярный подход заключается в использовании управляемых *внешних силовых воздействий* с помощью специальных приборов и систем – сканирующих микроскопов (сканирующий туннельный микроскоп, атомный силовой микроскоп), или наноботов Дрекслера. Как видно из приведенных во введении примеров, эта область нанотехнологии, по крайней мере, в ближайшем будущем не будет представлять серьезный интерес для специалистов нефтегазовой промышленности.

Другая область нанотехнологии – это *супрамолекулярная химия*, основанная на фундаментальном принципе *самоорганизации*, то есть самопостроении систем без грубых силовых воздействий. При осуществлении самоорганизации конечная наноструктура вещества как бы запрограммирована формой и свойствами образующих структуру молекул. Таким образом, системы с необходимой наноструктурой можно сформировать за счет тонких воздействий на макроскопические параметры системы, например, изменив состав системы, как показано на рис. 2 (из книги 13).

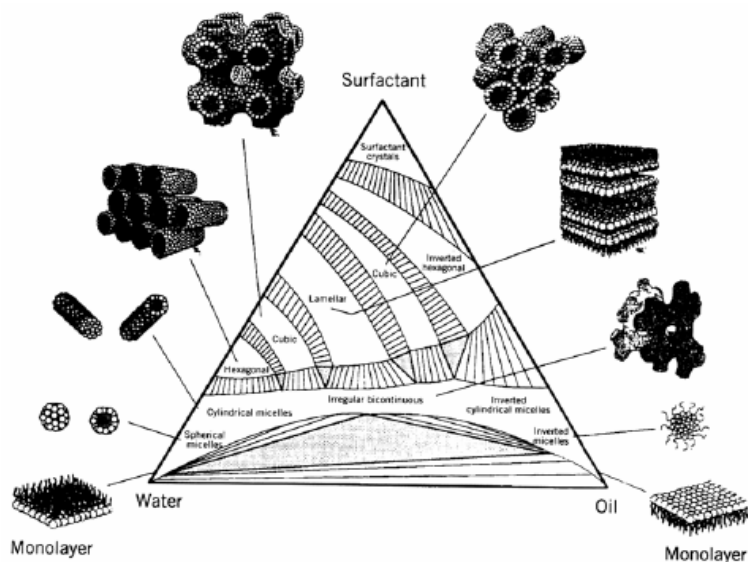


Рис. 2 Самоорганизующиеся молекулярные наноструктуры.

Следует добавить, что фазовые изменения нанокolloидов могут обусловить значительные изменения макроскопических свойств системы. Молекулы, способные к самоорганизации, су-

ществуют в различных системах. В нефтях же большинство самоорганизующихся молекул входят в состав фракции асфальтенов, которую выделяют по признаку растворимости.^{14–17}

Коллоидные суспензии и ассоциативные нанокolloиды в нефти

Специалисты-нефтяники могут возразить, что важность изучения свойств коллоидов природных нефтей (как на микро, так и на нано уровнях) уже далеко не новость. Действительно, это осознали уже несколько десятилетий назад, впервые по отношению к природным битумам.^{18,19} В ходе дальнейших исследований выяснилось, что любая нефть представляет собой коллоидную систему, в которой коллоидная фаза представлена, в основном, асфальтенами. С тех пор особенности строения и свойств коллоидных асфальтенов стали объектами изучения многих исследователей. Среди большого числа работ по данной тематике можно выделить две важные вехи. Это книга с материалами Международного симпозиума по изучению коллоидов нефти²⁰ и книга на русском языке о нефтяных дисперсных системах.²¹

Однако ни ранние, ни современные модели коллоидов асфальтенов в нефти не учитывают возможность самоассоциации асфальтенов в большое число четко различающихся (нано)коллоидных структур по богато структурированной фазовой диаграмме.

В большинстве моделей (см. статью 22 и содержащиеся в ней ссылки на другие работы) асфальтены определяют как твердые квазисферические коллоидные частички диаметром 2–10 нм. При определенных условиях они могут коагулировать/флоккулировать (по механизмам агрегации, ограниченной диффузией или реакцией) образуя все более крупные ассоциаты, вплоть до потери седиментационной устойчивости и выпадения в осадок. Очевидно, в таких моделях агрегирования нет места для сколь-нибудь сложных фазовых диаграмм. Единственная «критическая граница», не описывает никакие фазо-

вые превращения, а характеризует лишь потерю седиментационной устойчивости системы.

Лишь ещё одна критическая линия появляется в тех моделях, где коллоидные частицы асфальтенов не изначально присутствуют в нефти, а формируются из молекулярного раствора при определенных критических условиях. На протяжении долгого времени такое превращение ошибочно отождествляли с процессом «мицеллообразования» простых поверхностно-активных веществ. «Критическую концентрацию мицеллообразования» («ККМ») асфальтенов определяли многие исследователи,²³ но в настоящее время выяснено, что за структурные трансформации (нано)коллоидов асфальтенов в этих областях концентраций должны отвечать другие процессы, отличные от классического механизма мицеллообразования.²⁴

По-видимому, до сих пор никто серьезно не задумывался о том, что приписанные асфальтенам свойства мицеллярных коллоидов относили их к *новому классу* дисперсных систем. А именно, дисперсные системы, состоящие из диспергированных в жидкой фазе твердых частиц, являются «коллоидными суспензиями»²⁵, тогда как системы, в которых дисперсная фаза формируется по обратимому процессу мицеллообразования, представляют собой «ассоциативные коллоиды».²⁵ Ассоциативные, или «мицеллярные» коллоиды, как правило, имеют богатое фазовое разнообразие: от простейших изотропных «мицеллярных» фаз до сложноорганизованных супрамолекулярных наноструктур.²⁶

В качестве примера, на рис. 3 показана комплексная фазовая диаграмма в координатах температура – концентрация (Т–С) для неионогенного ПАВ – монододецилового эфира пентаэтиленгликоля (C₁₂E₅) в воде.²⁷ Отметим, что на фазовой диаграмме появляются замкнутые фазовые области (замкнутые контуры), соответствующие осуществлению так называемых *возвратных фазовых переходов*.²⁸ Для дальнейшего обсуждения важно, что замкнутые контуры на фазовой диаграмме свидетельствуют о наличии в системе полиморфизма;²⁹ образование

этих областей на фазовой диаграмме происходит с участием перехода расслаивания (фазовый переход второго рода), что характерно для наличия в ассоциатах направленных нековалентных (например, водородных) связей.³⁰

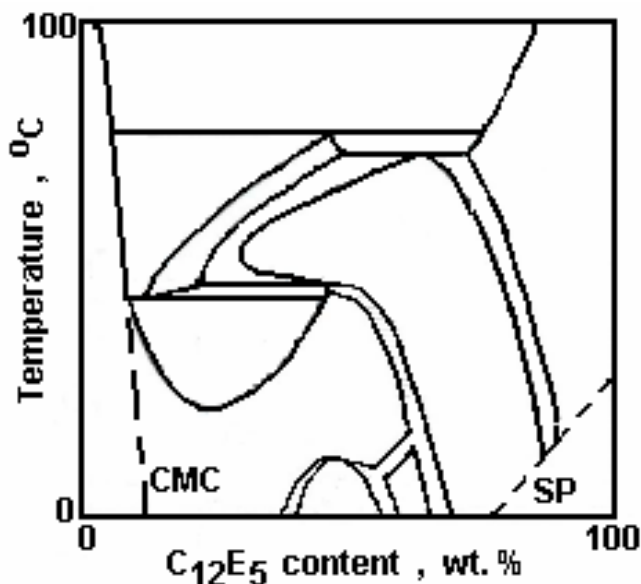


Рис. 3. Комплексная T–C фазовая диаграмма ассоциативных коллоидов в бинарной системе вода-ПАВ. Штриховые критические границы – традиционные кривые критической концентрации мицеллообразования (CMC) и растворимости (SP) (адаптировано из статьи 27).

Удивительно, что и после принятия концепции «мицеллообразования» для наночастиц асфальтенов, исследователи нефтяных дисперсных систем все еще продолжали придерживаться устаревших представлений о наличии лишь одной критической концентрации (ККМ) в растворах ПАВ. В результате, никакие аналогии с ассоциативными коллоидами (сложная фазовая диаграмма с множеством критических концентраций и температур) до сих пор серьезно не изучались, хотя, как показано ниже, и известные экспериментальные данные и последние публикации содержат разностороннюю информацию, которая согласуется с тем, что асфальтены на самой деле, действительно являются «ассоциативными нанокolloидами».

Накопление данных для построения фазовой диаграммы асфальтенов в нефти

Фазовые изменения в асфальтеносодержащих системах можно выявить по «особым точкам» (обособленным ступенеобразным изломам, экстремумам, изгибам и т.д.) на экспериментальных зависимостях различных параметров системы от концентрации и температуры. На рис. 4 приведен пример из нашей ранее опубликованной статьи о некоторых температурных и концентрационных эффектах, проявляющихся на зависимостях параметров реологической модели Гершеля-Балкли для насыщенных асфальтенами нефтей.³¹

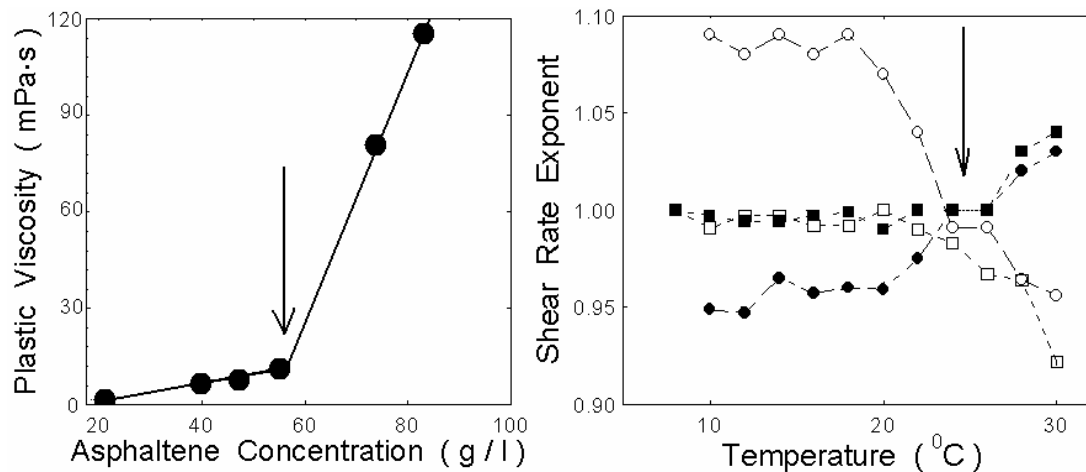


Рис. 4. Выявление особых/критических точек на экспериментальных зависимостях для построения фазовой диаграммы нанокolloидов асфальтенов (адаптировано из статьи 31).

Анализ большого массива данных показал, что (за исключением нескольких явных выбросов) все выявленные таким образом «особые точки» формируют четкие «фазовые границы» («критические линии») на диаграмме в координатах Т–С. Практически важные диапазоны температур и концентраций на фазовой диаграмме достаточно широки: до плавления и термической деструкции/коксования по температуре и от «бесконечно разбавленных растворов нефти» до твердых асфальтенов по концентрации. За последние десятилетия исследовательские группы по всему миру опубликовали достаточно много данных

по выявлению «особых точек», которые ложатся в различные части фазовой диаграммы асфальтенов. Например, наша группа изучала *концентрационные* особенности в разбавленных растворах с содержанием асфальтенов от ~1 мг/л до ~1 г/л при температурах, близких к комнатной.^{32–34} Другие исследователи детально изучали *температурные* эффекты в диапазоне температур от 50°C до ~400°C^{35–37} для битумов и выделенных из нефти асфальтенов, то есть при концентрациях асфальтенов в системе от ~140 г/л до ~1200 г/л.

Следует отметить, что не все явно различимые на графиках и диаграммах «особые точки» были замечены авторами работ, и не все замеченные особенности обсуждались. Например, при изучении особенностей агрегирования асфальтенов методом малоуглового рассеяния нейтронов (SANS)³⁸ были получены зависимости радиусов вращения R_G от концентрации в растворах с содержанием асфальтенов 3,4–117 мг/л при температурах от 8°C до 73°C. Авторы статьи дали достаточно компетентные и качественные оценки температурным и концентрационным эффектам, но не уделили внимание явным максимумам R_G при концентрациях ~5, ~20–22 и ~70 г/л. Более того, перестроение оригинальных данных в координатах R_G – T позволяет заметить «особую температуру» в диапазоне 28–32°C.

К сожалению, в рамках одной журнальной статьи невозможно перечислить все подобные работы; другие источники данных (с «особыми точками»), использованные нами для построения фазовой диаграммы асфальтенов в координатах T – C , будут перечислены в наших следующих публикациях.

T–C фазовая диаграмма асфальтенов в нефти (текущий вариант)

Сравнительный анализ всей доступной информации по «особым точкам» в асфальтенысодержащих средах до сих пор никем не проводился. На рис. 5 показана построенная нами впервые фазовая диаграмма асфальтенов в координатах T – C , обобщающая доступные данные различных авторов. Отмеченные на диа-

грамме «особые точки» получены таким же образом, как описано в предыдущем разделе. Как видно из рисунка, имеющихся в настоящее время данных уже достаточно для того, чтобы выделить на диаграмме хорошо различимые, и главное, полученные независимыми авторами фазовые границы. Однако не стоит забывать о том, что всё ещё ограниченное количество исходной информации не позволяет провести статистический анализ; следовательно, все приведенные ниже численные значения «критических» параметров должны пока восприниматься как приблизительные величины, требующие дальнейших уточнений.

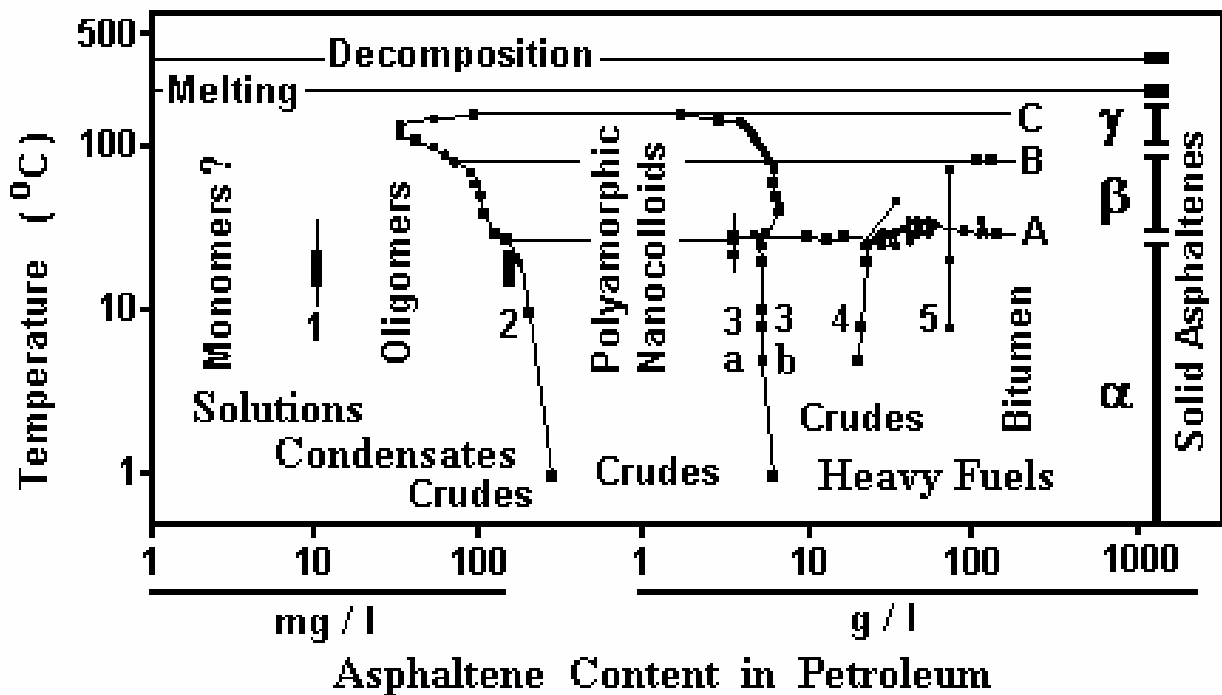


Рис. 5. Комплексная Т–С фазовая диаграмма ассоциативных нанокolloидов асфальтенов в нефти, построенная по доступным на настоящий момент данным.

Концентрационно определяемые фазовые границы

Граница первичного агрегирования (линия 1 на рис. 5). Первые экспериментальные данные по первичному агрегированию асфальтенов при концентрациях 7–10 мг/л были получены в экспериментах по изучению светопоглощения в ви-

димой и УФ областях спектра, вязкости и ЯМР-релаксации для растворов твердых асфальтенов и природных нефтей в толуоле.^{32–34} Принадлежность этой границы процессу первичной ассоциации мономеров асфальтенов была недавно подтверждена методом флуоресцентной спектроскопии.³⁹

Граница расслаивания (линия 2 на рис. 5). Эта граница (концентрация асфальтенов 100–150 мг/л при 20°C) была получена для растворов твердых асфальтенов и природных нефтей в экспериментах по изучению светопоглощения,^{32–34} ЯМР-релаксации,^{33,34} вязкости,^{33,34,40} скорости распространения ультразвука в среде⁴¹ и по другим параметрам. Хорошо известная особенность расслаивающихся (несмешивающихся) систем – это наличие замкнутой фазовой области на диаграмме в координатах Т–С.^{28–30} Если взглянуть на диаграмму, изображенную на рис. 5, то видно, что линии 2 и 3 имеют тенденцию к образованию замкнутой фазовой области. Нижнюю и верхнюю границы области, которые также видны на диаграмме, можно назвать «критическими температурами растворения» (верхнюю – UCST, нижнюю – LCST).

Границы «бывших ККМ» (линии 3а и 3б на рис. 5). «Особые точки» на зависимостях различных параметров при концентрациях асфальтенов ~1–10 г/л получали многие исследователи, и работ в этом диапазоне концентраций наибольшее число. При указанных концентрациях происходят самые значительные изменения практически всех измеряемых параметров.⁴² Более детальные исследования опубликованных данных о «ККМ» показывают, что на самом деле критических концентрации в этой области две: 1–3 мг/л и 7–10 мг/л. Как говорилось выше, многие годы эти особые точки принимали за ККМ асфальтенов, по аналогии с простыми ПАВ. Когда выяснилось, что классический механизм «мицеллообразования» не свойственен асфальтенам, была введена новая аббревиатура – СНАС или ККН (критическая концентрация образования наноагрегатов).⁴³ Границы «бывших ККМ» на рис. 5 отражают фазовые изменения не первичных систем, состоящих из молекул асфаль-

тенов, а вторичных, более сложных систем нанокolloидов, уже сформировавшихся на фазовой границе расслаивания. Более того, по крайней мере, одна из линий «бывших ККМ» может входить в замкнутый контур, ограничивающий фазовую область расслаивания, как отмечено выше.

Критические границы при высоких концентрациях (линии 4 и 5 на рис. 5). При изучении «ККМ» методами вискозиметрии⁴⁴ некоторые исследователи наблюдали дополнительную «особую точку» при концентрациях ~20–35 г/л (линия 4 на рис. 5), которую они называли «вторая концентрация агрегирования». По результатам более подробных исследований малоуглового рассеяния нейтронов (SANS), были выявлены следующие фазовые превращения в области высоких концентраций.³⁸ В области относительно разбавленных растворов (между границами 3 и 4 на рис. 5) агрегаты асфальтенов представляют собой независимые и обособленные объекты со средним радиусом порядка нескольких нанометров. В «средней области» (справа от границы 4 на рис. 5) внутренняя структура агрегатов остается неизменной, но сами агрегаты начинают взаимодействовать между собой с образованием рыхлых фрактальных объектов, что придает растворам высокую вязкость. Область концентрированных растворов (более ~70–90 г/л или справа от границы 5 на рис. 5) характеризуется образованием фазы, состоящей из крупных (>0,1 мкм) флокулировавшихся частиц асфальтенов, которые могут формировать пространственно упорядоченные структуры, подобные гелям. Кроме того, в этой области может произойти потеря седиментационной устойчивости и выпадение фазы асфальтенов в осадок. Следовательно, в простых системах, линия 5 служит критической границей, ограничивающей текучесть среды. Более высокие концентрации асфальтенов можно встретить только в многокомпонентных высоковязких гелеобразных системах (битумах).

Фазовые границы, определенные по особым температурам

Большинство экспериментальных данных по определению «особых температур» получено для насыщенных асфальтенами битумов и для выделенных (твердых) фракций асфальтенов.^{35,45–47} Если кратко охарактеризовать полученные результаты, то исследователи выделяют три фазы агрегированных асфальтенов, в зависимости от температуры (см. подписи справа на рис. 5). При отрицательных температурах (не показаны на рис. 5) теплоемкость асфальтенов подчиняется тем же закономерностям, что и теплоемкость твердого кристаллического тела, пока при -30°C они не претерпевают фазовый переход и приобретают аморфную (стекловидную) структуру. Аморфная фаза асфальтенов осуществляется благодаря взаимодействиям боковых полярных алкильных цепей и преобладает вплоть до температур $25\text{--}30^{\circ}\text{C}$ (обозначена как α -фаза на рис. 5). В ходе дальнейших фазовых превращений при нагревании, асфальтены формируют более плотные структуры, стабильные до температур порядка 100°C и осуществляемые благодаря образованию связей между периконденсированными ароматическими пластинами (β -фаза на рис. 5). В диапазоне температур $100\text{--}180^{\circ}\text{C}$ появляется еще одна фаза асфальтенов, имеющая определенную кристаллическую упорядоченность структуры (γ -фаза на рис. 5). При более высоких температурах аморфная фаза асфальтенов размягчается; кристаллические образования начинают плавиться только при температурах $\sim 220\text{--}240^{\circ}\text{C}$. В конце концов, по достижении температуры 350°C начинается деструкция асфальтенов с образованием жидкокристаллической мезофазы, предшествующей формированию кокса.

Для асфальтенысодержащих текучих жидкостей, включая природные нефти, наиболее изучена **α - β межфазовая граница** (линия А на рис. 5) – область «особых температур» $25\text{--}35^{\circ}\text{C}$. Переход к более плотной (β) фазе был замечен по значительному уменьшению объема сложных агрегатов асфальтенов,³⁸ по снижению поверхностного натяжения⁴⁴ и по увеличению отло-

жений из растворов асфальтенов.¹⁴ В дополнение к обсужденному выше переходу расслаивания, эта граница признается «верхней критической температурой растворения» (UCST) как для битумов,⁴⁵ так и для растворов асфальтенов.⁴⁸ Сравнительно менее изучены **β - γ фазовая граница** (линия В на рис. 5) и **верхняя γ -фазовая граница** (линия С на рис. 5). Последняя граница может быть также названа «нижней критической температурой растворения» (LCST), ограничивающей замкнутую фазовую область расслаивания.

Данные рис. 5 показывают, что контролируемые температурой переходы между α , β и γ фазами наблюдаются для всех концентраций асфальтенов вправо от границы расслаивания (линия 2). Следовательно, становится очевидным, что выделенные фазы присущи непосредственно первичным наночастицам асфальтенов, и наиболее вероятно, что внутренние структуры этих частиц зависят от того, как и с участием каких связей взаимодействуют между собой мономеры асфальтенов. Возможный вариант меняющегося характера взаимодействий мономеров обсуждался выше. Учитывая температурно-контролируемые изменения структуры, ранее предложенные модели образования первичных агрегатов могут быть более близки друг к другу, чем считается в настоящее время. Среди этих моделей «кристаллиты асфальтенов» с некоторой степенью упорядоченности,⁴⁹ более неупорядоченные «волосяные теннисные мячики»⁵⁰ и «полимерные структуры»⁵¹, а также модель жидкоподобной «стеклообразной капли».⁵²

Прямая связь со свойствами природных нефтей

Мы готовы к тому, что некоторые скептически настроенные промышленные инженеры могут возразить: «Кому нужны эти научные спекуляции и красивые картинки, полученные в лабораториях со специальными веществами; вероятнее всего, все это лишь очередная попытка произвести впечатление, прикрывшись модным словечком «НАНО», не имеющая отношения к реальными пластовыми жидкостями?».

Действительно, в настоящий момент мы еще не имеем никаких сведений о фазовом поведении нанокolloидов в «живой» нефти, в реальных пластовых условиях – это потребует более сложных и дорогостоящих экспериментов. Тем не менее, анализ свойств «мертвых» (дегазированных) добытых нефтей из разных частей мира обнаруживает удивительную связь этих свойств с особенностями фазового состояния нанокolloидов асфальтенов, проиллюстрированными на рис. 5. Так, некоторое время назад, мы собрали базу данных свойств нескольких сотен нефтей мира с различным содержанием асфальтенов.⁵³ Полученная недавно фазовая диаграмма асфальтенов не могла быть учтена при анализе этой базы данных на момент соответствующей публикации.⁵³ Теперь же появилась возможность объяснить некоторые пропущенные или труднообъяснимые ранее особенности.

В качестве примера, на рис. 6 показан график зависимости вязкости от концентрации асфальтенов (в логарифмических координатах) для более чем 200 нефтей мира различного географического и геологического происхождения.

Сплошная линия на рис. 6 не имеет особого значения и нарисована лишь для того, чтобы визуально выделить явные максимумы вязкости. Для бесспорного статистического подтверждения обсуждаемых особенностей, несомненно необходимо еще больший объем данных (особенно в диапазоне низких концентраций асфальтенов); несмотря на это, даже «сырые» данные рисунка 6 показывают четкое совпадение аномалий вязкости со **всеми** (кроме одной) фазовыми границами нанокolloидов асфальтенов из рис. 5. Не попадающая сюда фазовая граница 1 соответствует концентрации асфальтенов в нефти порядка 0,001 масс. %, в то время как в большинстве баз данных все концентрации менее 0,01 масс. % классифицируются как «отсутствие асфальтенов». Отметим, что рис. 6 показывает фактическое отсутствие в природе подвижных нефтей с содержанием асфальтенов выше фазовой границы 5, которая, как уже обсуждалось, может быть естественным «пределом растворимости» асфальтенов в природных нефтях.

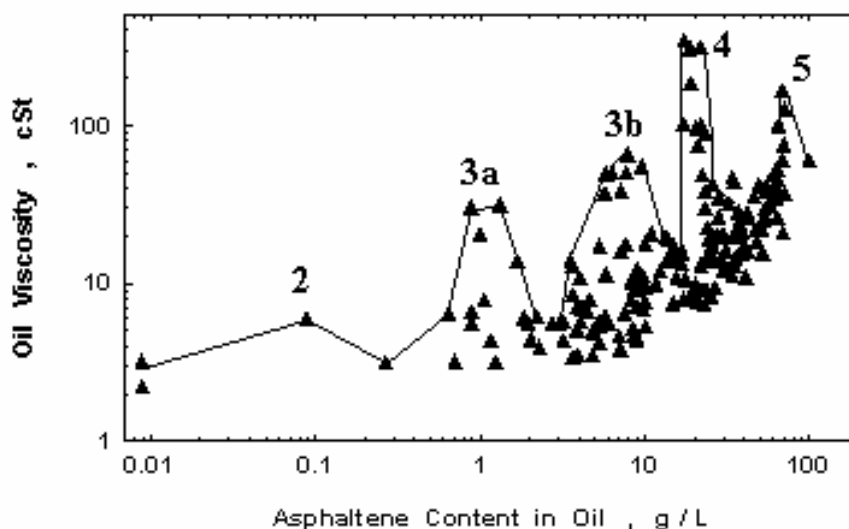


Рис. 6. Сложная зависимость вязкости от содержания асфальтенов для нефтей, добытых в разных частях мира. Выделенные максимумы пронумерованы в соответствии с фазовыми границами асфальтенов на рис. 5.

Как известно, между вязкостью и плотностью нефти существует тесная взаимосвязь. Действительно, плотности нефтей из нашей базы данных также проявляют максимумы при концентрациях асфальтенов, соответствующих фазовым границам нанокolloидов, как показано на рис. 7.

Фактически эффекты «нанофаз асфальтенов» настолько устойчивы и постоянны, что легко обнаруживаются, даже в очень ограниченных по объему перечнях свойств нефтей. Например, на одном из сайтов, посвященных проблемам отложения асфальтенов, размещена таблица «Содержание смол и асфальтенов в различных нефтях».⁵⁴ В таблицу внесены свойства лишь 20 нефтей с ненулевым содержанием асфальтенов, добытых в разных частях мира (Канада, Венесуэла, Мексика, США, Россия, Бразилия, Ирак, Франция, Алжир). График зависимости относительной плотности приведенных на сайте нефтей от концентрации асфальтенов показан на рис. 8. Сравнение с более содержательной базой данных (см. рис. 7) позволяет отнести всплески относительной плотности к тем же фазовым границам

асфальтенов (граница 3b не видна на рис. 8 из-за небольшого числа точек в необходимом диапазоне концентраций).

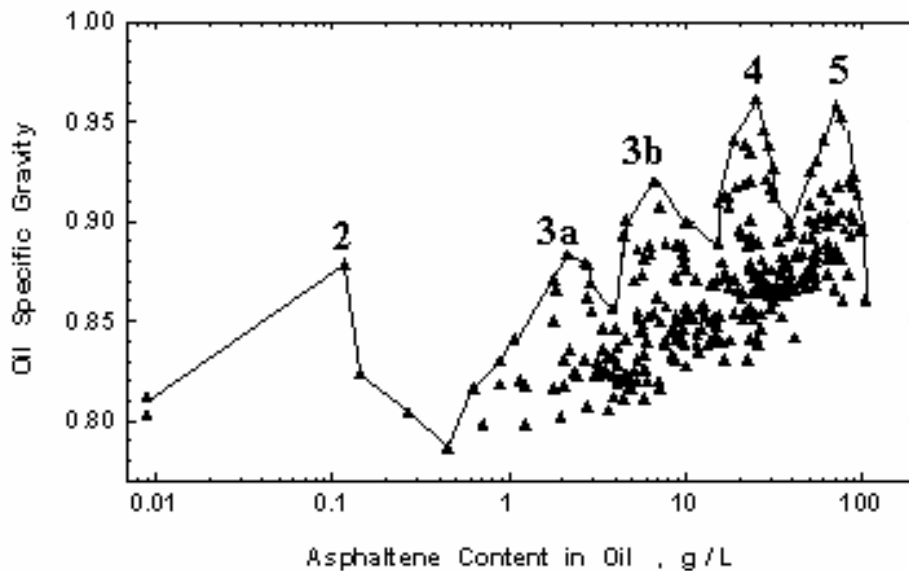


Рис. 7. Сложная зависимость относительной плотности от содержания асфальтенов для нефтей, добытых в разных частях мира. Выделенные максимумы пронумерованы в соответствии с фазовыми границами асфальтенов на рис. 5.

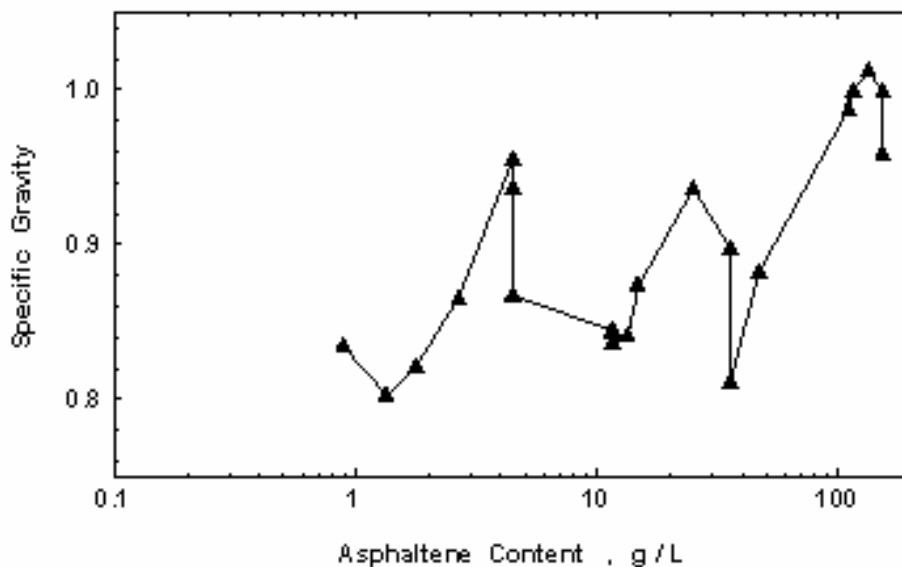


Рис. 8. Сложная зависимость относительной плотности от содержания асфальтенов для ограниченного перечня свойств нефтей, добытых в разных частях мира.

Наши эксперименты позволили обнаружить заметные изменения свойств природных нефтей и при переходе через температурную фазовую границу А на рис. 5.

Слева на рис. 9 показан рост температуры застывания татарской нефти после термообработки продолжительностью 1 час при температурах, близких к указанной фазовой границе.⁵⁵ Плотность нефти 985 г/л, содержание асфальтенов ~3,5 % масс., содержание смол ~20 % масс. и высокомолекулярных парафинов ~0,3 % масс. Первые отклонения температуры застывания становятся заметными после предварительной обработки нефти при температуре 30°C, а наиболее резкое изменение (с -16,2 до +11,2°C) зафиксировано при температуре предварительной обработки 37,5°C.

Справа на рис. 9 показана явная стратификация плотности (состава) нефти возле упомянутой фазовой границы «А». Образцы нефти из Ямало-Ненецкого автономного округа выдерживали при различных температурах. Пробы отбирали сверху и снизу пробирки, высота наполнения которой составляла 10 см. Изменения плотности фиксировали по результатам измерений показателя преломления проб. При отсутствии фазового перехода показатель преломления нефти должен был бы постепенно снижаться, следуя за термическим расширением, а плотность нефти в верхней части пробирки была бы лишь немного меньше, чем в нижней. На самом деле, такая ситуация наблюдалась только при температурах ниже 28°C и выше 37°C. Между указанными температурами, то есть в области фазовой границы асфальтенов, наблюдалась резко усиленная стратификация плотности и, возможно, состава среды. Гипотетически, механическое удаление одного из слоев после отстаивания при указанных температурах может стать дешевым способом повышения качества нефти.

Некоторые структурные изменения, возникающие при переходе через фазовую границу «А», могут оставаться наблюдаемыми в течение очень продолжительных периодов времени и после понижения температуры. Их, по-видимому, следует отне-

сти не к термодинамически управляемым, а к кинетически управляемым процессам.¹⁴ Например, изменения температуры застывания, показанные на рис. 9, сохранялись на протяжении более чем четырех месяцев.⁵⁵

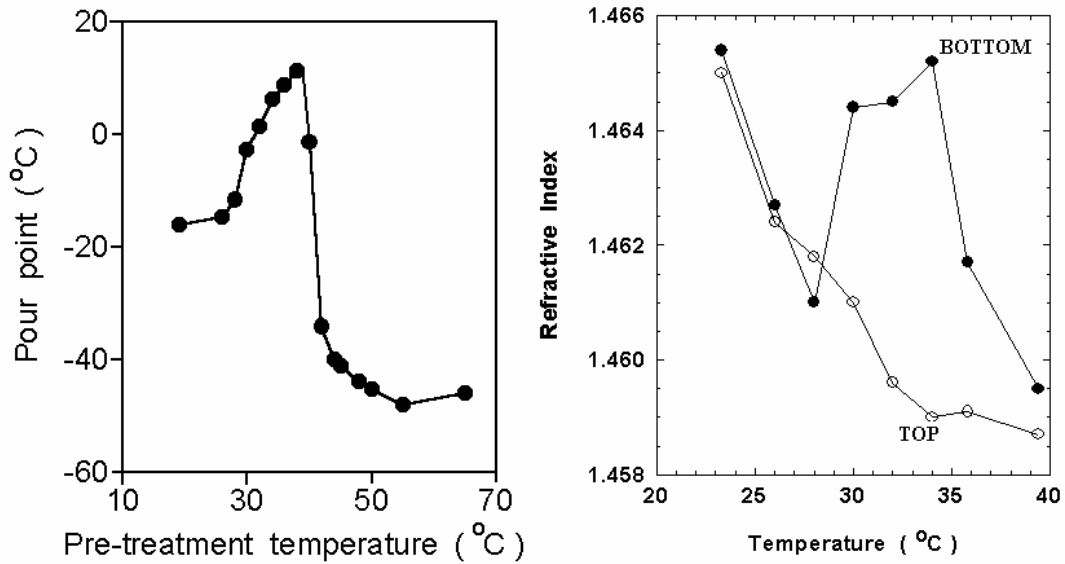


Рис. 9. Резкие изменения свойств природных нефтей на фазовой границе «А» нанокolloидов асфальтенов из рис. 5.

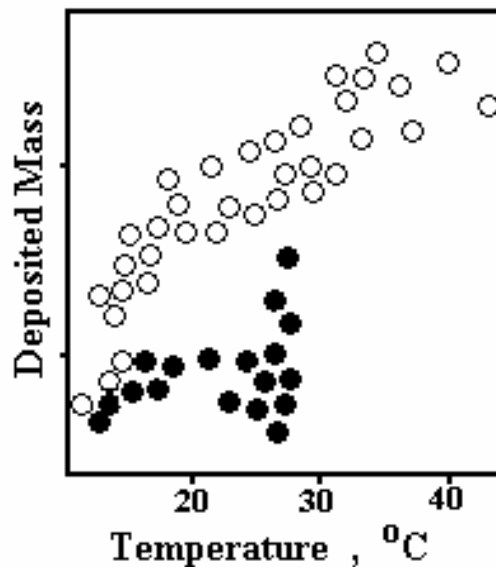


Рис. 10. Кинетически управляемое долговременное увеличение массы отложений из нефтяной среды, индуцированное фазовым переходом «А» асфальтенов (адаптировано из статьи 14).

Другой пример продолжительного эффекта – из нашего недавнего исследования отложений на стальных поверхностях из нефтей с высоким содержанием асфальтенов (12,3 г/л).¹⁴ На рис. 10 закрашенными точками показаны массы отложений из нефти, которая за свою «термическую историю» никогда не пересекала фазовую границу «А». Открытыми точками показаны отложения из нефти, которая один раз была нагрета выше температур 28–29°C. После одноразового прогрева, увеличение массы отложений, характерное для высокотемпературной нанофазы асфальтенов, наблюдалось и ниже фазовой границы (при 12–29°C) на протяжении месяца.

Сложные трансформации структуры водонефтяных эмульсий, подобные фазовым диаграммам ассоциативных нанокolloидов

Продукция нефтяных скважин обычно представлена эмульсиями минерализованной пластовой воды в нефти. Для точного прогнозирования поведения и свойств трехфазного потока скважинной продукции необходимо досконально изучить свойства водонефтяных эмульсий.⁵⁶ Разумеется, эмульсии пластовой воды в нефти не являются «наносистемами». Тем не менее, для практических приложений важно, что морфологическое разнообразие водонефтяных эмульсий также описывается хорошо структурированными «фазовыми диаграммами», очень похожими на сложные диаграммы естественных нанокolloидов нефти. Возможно, это сходство не случайно, так как известно, что морфология водонефтяных эмульсий зависит от свойств «естественных ПАВ» нефти, включающих и нанокolloиды асфальтенов.⁵⁷

Например, на рис. 11 показаны сложные изменения эффективной теплоемкости (при 20–25°C) свежеприготовленных водонефтяных эмульсий, выявленные методом микроволнового воздействия. Нефть, отобранная непосредственной из скважины на Коробковском месторождении, имеет плотность 832 г/л, содержит 1% масс. асфальтенов, 8% масс. смол, 2% масс. высоко-

молекулярных парафинов. Для приготовления эмульсий использовали дважды дистиллированную воду с $pH \approx 5,5$.

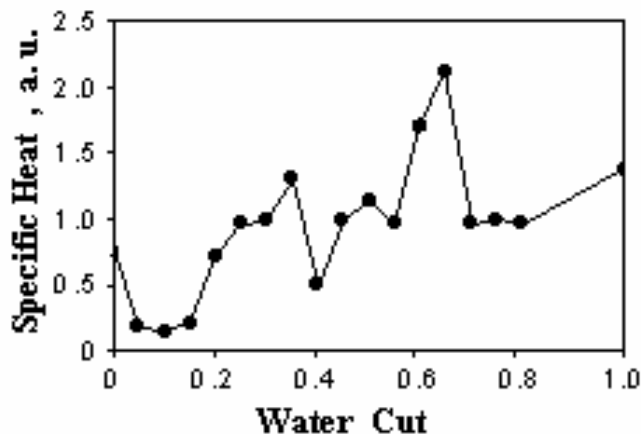


Рис. 11. Зависимость эффективной теплоемкости от водосодержания эмульсий, свидетельствующая о «наноподобных» изменениях морфологии эмульсий.

Сильные изменения теплоемкости были объяснены резкими изменениями морфологического/фазового состояния эмульсий, которые ранее считали характерными лишь для модельных нано- и микроэмульсий.⁵⁸ В частности, нами зафиксированы «порог перколяции» при водосодержании, близком к 0,2, образование так называемых «биконтинуальных структур» при водосодержании около 0,4 и эффекты различных типов «плотной упаковки» водной фазы при водосодержании порядка 0,6.

Проведенные нами исследования 12 эмульсий природных нефтей с пластовыми водами⁵⁹ показали, что комплексное фазовое поведение, напоминающее поведение модельных нанокolloидов, может быть неотъемлемым свойством природных водонефтяных эмульсий. Наблюдавшийся «избыток плотности» эмульсий (отклонения плотности от расчетных значений для бинарных смесей) при водосодержании от 0,4 до 0,6 свидетельствует об образовании в этом диапазоне плотной и связанной асфальтенами «средней» («третьей») фазы с биконтинуальной морфологией. На рис. 12 показаны контурные диаграммы в ко-

ординатах Т–С для «избытка плотности» в четырех представительных водонефтяных эмульсиях. Вид «фазовых областей» избыточной плотности очень похож на структуру областей биконтинуальных структур на Т–С фазовой диаграмме ассоциативных нанокolloидов (см. рис. 3).

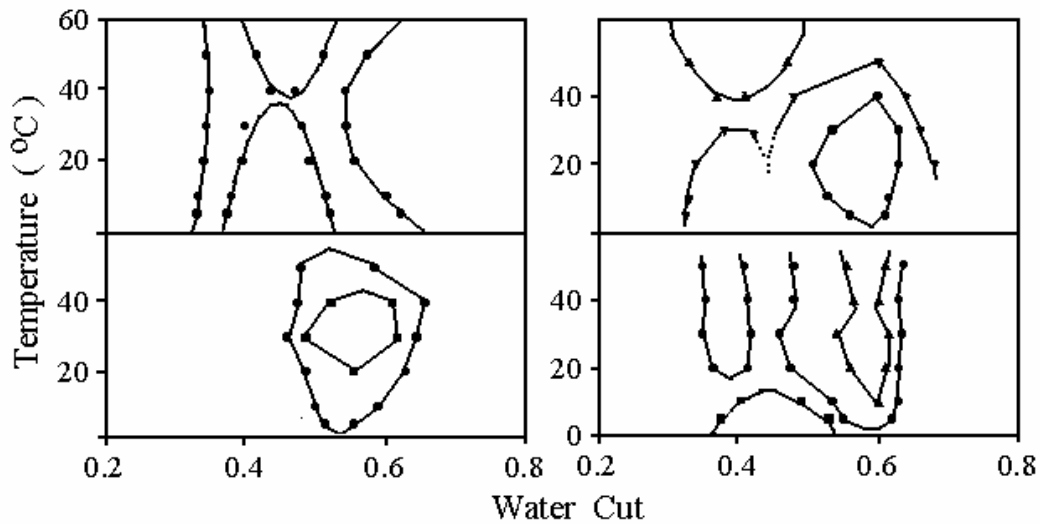


Рис. 12. Сложное морфологическое/фазовое разнообразие природных водонефтяных эмульсий, выявленное по результатам измерений плотности (адаптировано из статьи 59).

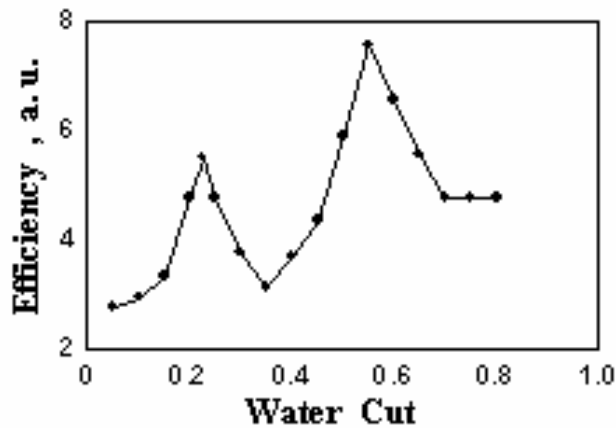


Рис. 13. Эффективность микроволновой деэмульсации водонефтяной эмульсии.

Непосредственный практический интерес представляет выявленное повышение эффективности деэмульсации скважинной продукции, морфология которой определяется «нано-

подобными» состояниями. На рис. 13 показано увеличение эффективности микроволновой деэмульсации при особых водосодержаниях, соответствующих «перколяции» и «биконтинуальным структурам» в эмульсиях (см. рис. 11).

Какие технологические процессы можно отнести к нефтегазовым нанотехнологиям для разработки месторождений?

По нашему мнению, термин «нанотехнология» можно использовать для описания любых технологических процессов, которые спроектированы и осуществляются с учетом описанной выше комплексной фазовой диаграммы нанокolloидов в нефтегазовых флюидах. Такие технологии должны состоять из процессов (осуществляться в диапазонах технологических параметров) специально (сознательно) выбранных для того, чтобы предотвратить характерные фазовые превращения нанокolloидов в ходе технологических операций. Это позволит если не улучшить, то, по крайней мере, сохранить практически важные качества и свойства нефти. С другой стороны, возможен специальный (сознательный) отбор процессов вблизи критических границ нанофаз для управляемого изменения свойств добываемого сырья.

Например, любые продолжительные операции с нефтью вблизи температурной фазовой границы «А» (см. рис. 5) должны заранее предотвращаться, иначе может произойти нежелательное повышение вязкости, увеличение температуры застывания (см. рис. 9) или выпадение асфальтенов в осадок при снижении температуры (см. рис. 10). С другой стороны, продолжительное хранение нефти при температурах вблизи этой фазовой границы может привести к усиленной стратификации (отстаиванию) легких и тяжелых фракций (см. рис. 9). Предположительно, механическое удаление некоторых слоев из нефтяной емкости может стать дешевым способом повышения качества нефти.

Попадание на одну из концентрационных фазовых границ при смешивании различных нефтей может создать так назы-

ваемые проблемы несовместимости, среди которых внезапное повышение вязкости смеси и увеличение плотности (см. рис. 6 и 7). Если подойти к этому вопросу иначе и смешать вязкие и плотные нефти, в которых асфальтены находятся на концентрационных фазовых границах 8 и 20 % масс., то полученный продукт с содержанием асфальтенов 14 % масс. будет обладать значительно лучшими технологическими свойствами, что видно из тех же рис. 6 и 7.

В отношении непосредственного практического применения наших результатов, хотелось бы еще раз подчеркнуть, что описанные Т–С фазовые диаграммы содержат только «наиболее явные» нанофазовые границы и отражают только *текущие знания* о структурных переходах в нефти, то есть требуют дальнейших исследований.

Выводы

В настоящее время примеры расширенного практического применения «нанотехнологий» относятся к таким отраслям промышленности, как производство электронных чипов и новых материалов, фармакологии и косметологии, а также в биомедицине. В нефтегазовой промышленности «нанотехнологии» пока не получили широкого распространения, за исключением процессов переработки нефти и газа. В нефтедобычи и бурении большее внимание лишь недавно стали уделять исследованиям и разработкам новых наноструктурированных «умных жидкостей» для интенсификации добычи, повышения нефтеотдачи пластов и безопасного выполнения буровых работ.

Наши исследования показали, что в настоящее время достаточно фактов для того, чтобы рассматривать и саму нефть как «ассоциативную наножидкость», *по своей природе* являющейся объектом нанотехнологий. Поэтому, и традиционные технологии для разработки нефтегазовых месторождений могут (должны) по сути стать «нанотехнологиями», в том смысле, что они должны быть оптимизированы или спроектированы заново с учетом комплексных фазовых диаграмм входящих в нефть на-

ноколлоидов. В результате, это позволит если не улучшить, то по крайней мере, сохранить тонкую внутреннюю структуру природных нефтей (в последнем случае такой подход можно назвать «наноэкологией нефти»).

Более того, подобная «наноидеология», может оказаться необходимой и при работе с некоторыми макроскопическими дисперсными системами, к которым относятся эмульсии пластовой воды в нефти. Морфологические/фазовые диаграммы водонефтяных эмульсий обнаруживают сложное строение, напоминающее некоторые черты фазовых диаграмм естественных нанокolloидов нефтяных сред.

Список литературы

1. Ratner, M. A., and Ratner, D.: *Nanotechnology: A Gentle Introduction to the Next Big Idea*, Prentice Hall, New Jersey, 2002.
2. Crane, C., Wilson, M., Kannangara, K., Smith, G., and Wilson, W.: *Nanotechnology: Basic Science and Emerging Technologies*, CRC Press, 2002.
3. Jackson, S. A.: *Innovation and Human Capital: Energy Security and the Quiet Crisis*. Am. Petrol. Inst., 2005.
4. Mokhatab, S., Fresky, M. A., and Islam, M.R.: “Applications of Nanotechnology in Oil and Gas E&P,” *Journal of Petroleum Technology (JPT online)*, April 2006.
5. Zitha, P. L. J.: “Smart Fluids in the Oilfield,” *Exploration & Production: The Oil & Gas Review – 2005*, p.66-68.
6. Chaudhury, M.K.: “Complex Fluids: Spread the Word about Nanofluids,” *Nature* **423**(10), 131–132, 2003.
7. Wasan, D.T., and Nikolov, A.D.: “Spreading of Nanofluids on Solids,” *Nature* **423**, 156–159, 2003.
8. Kostic, M. and Choi, S.U.S.: “Critical Issues and Application Potentials in Nanofluids Research,” *Proceedings of MN2006 Multifunctional Nanocomposites 2006*, Honolulu, Hawaii, 2006.
9. Drexler, K. E.: *Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology*, Anchor Press/Doubleday, New York, 1986.
10. Bhat, S., and Singh, P.: “Use of Nanorobots in Oil Industry”, 2nd prize at Student Paper Presentation Contest, SPE Mumbai Section, Maharashtra Institute of Technology, 2006.

11. Sakhawat, S.: "Surfactants-Nanorobots in Enhanced Oil Recovery", Proceedings of Regional Symposium on Chemical Engineering (RSCE 2004), Bangkok, Thailand, 2004.
12. *Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties*. The Royal Society & The Royal Academy of Engineering, UK, 2004.
13. Davis, H. T., Bodet, J. F., Scriven, L. E., and Miller, W. G.: *Physics of Amphiphilic Layers*, Springer-Verlag, New York, 1987.
14. Evdokimov, I. N., and Eliseev, N. Yu.: "Thermally Responsive Properties of Asphaltene Dispersions," *Energy & Fuels*, **20**(2), 682-687, 2006.
15. Freed, D.: "Self-assembly of Asphaltenes: Enthalpy, entropy of depletion and dynamics at the Crossover," Invited Paper at The 8th International Bologna Conference on Magnetic Resonance in Porous Media, 2006 - Bologna, Italy, 2006.
16. Gawrys, K. L., Verruto, V., and Kilpatrick, P. K.: "On the Self Assembly of Asphaltenes to Form Nanoscale Aggregates" Proceedings of 79th ACS Colloid and Surface Science Symposium, Potsdam, NY, 2005.
17. Mullins, O. C.: "Relations Between the Molecular and Nanocolloidal Structure of Asphaltenes," Proceedings of 79th ACS Colloid and Surface Science Symposium, Potsdam, NY, 2005.
18. Nellensteyn, F.J.: "The Colloidal Structure of Bitumens," In: Dunstan, A.E.,(Ed.), *The Science of Petroleum*, Vol. 4, Oxford Univ. Press, London, 1938. p.2760-2763.
19. Pfeiffer, J. P., and Saal, R. N. J.: "Asphaltic Bitumen as a Colloid System", *Journal of Physical Chemistry*, **44**, 139-149, 1940.
20. Sheu, EY and Mullins, OC (Eds.): *Asphaltenes Fundamentals and Applications*, Plenum Press, New York. 1995.
21. Syunyaev, Z.I., Syunyaev, R.Z., and Safieva, R.Z.: *Neftjanye dispersnyye sistemy*, Chimija, Moscow, 1990. (In Russian).
22. Buenrostro-Gonzalez, E., Lira-Galeana, C., Gil-Villegas, A., and Wu, J.: "Asphaltene Precipitation in Crude Oils: Theory and Experiments," *AIChE Journal*, **50**(10), 2552-2570, 2004.
23. Mullins, O. C., and Sheu, E. Y., (Eds.): *Structures and Dynamics of Asphaltenes*, Plenum Press, New York, 1998.
24. Merino-Garcia, D., and Andersen, S. I.: "Calorimetric Evidence about the Application of the Concept of CMC to Asphaltene Self-Association," *Journal of Dispersion Science and Technology*, **26**(2), 217-225, 2005.
25. Everett, D. H., and Koopal L. K.: *IUPAC's Manual on Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry*, Web Edition, 2001: [http:// sunsite.wits.ac.za/ iupac/ reports/ 2001/ colloid_ 2001/ manual_of_s_and_t/](http://sunsite.wits.ac.za/iupac/reports/2001/colloid_2001/manual_of_s_and_t/).

26. Mittal, K. L., and B. Lindman, B., (Eds.): *Surfactants in Solution*, Plenum Press, New York, 1984.
27. Strey, R., Schomacker, R., Roux, D., Nallet, F., and Olsson, U.: "Dilute lamellar and L3 phases in the binary water-C12E5 system," *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, **86**, 2253-2261, 1990.
28. Narayanan, T and Kumar, A.: "Reentrant phase transitions in multi-component liquid mixtures," *Physics Reports*, **249**(3), 135- 218, 1994.
29. Roberts, C. J., Panagiotopoulos, A. Z., and Debenedetti, P. G.: "Liquid-Liquid Immiscibility in Pure Fluids: Polyamorphism in Simulations of a Network-Forming Fluid," *Physical Review Letters*, **77**(21), 4386-4389, 1996.
30. Jackson, G.: "Theory of closed-loop liquid-liquid immiscibility in mixtures of molecules with directional attractive forces," *Molecular Physics*, **72**, 365-1385, 1991.
31. Evdokimov, I. N., Eliseev, N. Yu., and Eliseev, D. Yu.: "Rheological evidence of structural phase transitions in asphaltene-containing petroleum fluids," *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **30**(3-4), 199-211, 2001.
32. Evdokimov, I. N., Eliseev, N. Yu., and Akhmetov, B. R.: "Assembly of asphaltene molecular aggregates as studied by near-UV/visible spectroscopy. II. Concentration dependencies of absorptivities," *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **37**(3-4), 145-152, 2003.
33. Evdokimov, I. N., Eliseev, N. Yu., and Akhmetov, B.R." "Initial stages of asphaltene aggregation in dilute crude oil solutions: studies of viscosity and NMR relaxation," *Fuel*, **82**(7), 817-823, 2003.
34. Evdokimov I.N., Eliseev N.Yu., and Akhmetov B.R.:"Asphaltene dispersions in dilute oil solutions," *Fuel*, **85**(10-11), 1465-1472, 2006.
35. Maham, Y., Chodakowski, M. G., Zhang, X., and Shaw, J. M.: "Asphaltene phase behavior: prediction at a crossroads," *Fluid Phase Equilibria*, **227**, 177-182, 2005.
36. Masson, J. - F., Collins, P., and Polomark, G.: "Steric Hardening and the Ordering of Asphaltenes in Bitumen," *Energy and Fuels*, **19**(1), 120-122, 2005.
37. Zhang, Y., Takanohashi, T., Sato, S., Saito, I., and Tanaka, R.: "Observation of Glass Transition in Asphaltenes," *Energy and Fuels*, **18**, 283-284, 2004.
38. Roux, J. - N., Broseta, D., and Deme, B.: "SANS Study of Asphaltene Aggregation: Concentration and Solvent Quality Effects," *Langmuir*, **17**(16), 5085-5092, 2001.
39. Arteaga-Larios, F., Cosultchi, A., and Perez, E.: "Dispersant Adsorp-

- tion during Asphaltene Aggregation Studied by Fluorescence Resonance Energy Transfer (FRET),” *Energy and Fuels*, **19**(2), 477-484, 2005.
40. Priyanto, S., Mansoori, G.A., and Suwono, A.: “Measurement of property relationships of nano-structure micelles and coacervates of asphaltene in a pure solvent,” *Chemical Engineering Science*, **56**, 6933-6939, 2001.
 41. Andreatta, G., Bostrom, N., and Mullins, O.C.: “High-Q Ultrasonic Determination of the Critical Nanoaggregate Concentration of Asphaltenes and the Critical Micelle Concentration of Standard Surfactants,” *Langmuir*, **21**, 2728-2736, 2005.
 42. Sheu, E. Y.: “Physics of Asphaltene Micelles and Microemulsions - Theory and Experiment,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, **8**(25A), A125-A141, 1996.
 43. Badre S., Goncalves C. C., Norinaga, K., Gustavson, G., and Mullins, O. C.: “Molecular size and weight of asphaltene and asphaltene solubility fractions from coals, crude oils and bitumen,” *Fuel*, **85**(1), 1–11, 2006.
 44. Ramos, A. C. S, Haraguchi, L., Notrispe, F. R., Loh, W., and Mohamed, R. S.: “Interfacial and colloidal behavior of asphaltenes obtained from Brazilian crude oils,” *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **32**, 201-216, 2001.
 45. Masson, J. - F., Collins, P., and Polomark, G.: “Steric Hardening and the Ordering of Asphaltenes in Bitumen,” *Energy and Fuels*, **19**(1), 120-122, 2005.
 46. Puig, C. C., Meijer, H. E. H., Michels, M. A. J., Segeren, L. H., and Vancso, G. J.: “Characterization of Glass Transition Temperature and Surface Energy of Bituminous Binders by Inverse Gas Chromatography,” *Energy and Fuels*, **18**, 63-67, 2004.
 47. Zhang, Y., Takanohashi, T., Sato, S., Saito, I., and Tanaka, R.: “Observation of Glass Transition in Asphaltenes,” *Energy and Fuels*, **18**, 283-284, 2004.
 48. Neves, G. B. M., dos Anjos de Sousa, M., Travalloni-Louvisse, A. M., Lucas, E. F., and Gonzalez, G.: “Characterization of Asphaltene Particles by Light Scattering and Electrophoresis,” *Petroleum Science and Technology*, **19**(1-2), 35-43, 2001.
 49. Wong, G.K., and Yen, T.F.: “An electron spin resonance probe method for the understanding of petroleum asphaltene macrostructure,” *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **28**, 55-64, 2000.
 50. Andreatta, G., Goncalves, C. C., Buffin, G., Bostrom, N., Quintella, C.

- M., Arteaga-Larios, F., Perez, E., and Mullins, O. C.: "Nanoaggregates and Structure-Function Relations in Asphaltenes," *Energy and Fuels*, **19**(4), 1282-1289, 2005.
51. Yarranton, H. W.: "Asphaltene Self-Association," *Journal of Dispersion Science and Technology*, **26**, 5-8, 2005.
 52. Sirota, E. B.: "Physical Structure of Asphaltenes," *Energy and Fuels*, **19**(4), 1290-1296, 2005.
 53. Evdokimov, I. N.: "Bifurcated correlations of the properties of crude oils with their asphaltene content," *Fuel* **84**(1), 13-28, 2005.
 54. "Asphaltene Deposition and Its Control": <http://tigger.uic.edu/~mansoori/Asphaltene.Deposition.and.Its.Control.html>.
 55. Evdokimov, I. N., Eliseev, N. Yu., and Eliseev D. Yu.: "Thermophysical properties and phase-behaviour of asphaltene containing petroleum fluids," *Fluid Phase Equilibria*, **212**(1-2), 269-278, 2003.
 56. Schramm, L. L., (Ed.): *Emulsions—Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry*, American Chemical Society, Washington, DC, 1992.
 57. Sjoblom, J., Aske, N., Auflem, I. H., Brandal, O., Havre, T. E., Saether, O., Westvik, A., Johnsen, E. E., and Kallevik, H.: "Our current understanding of water-in-crude oil emulsions. Recent characterisation techniques and high pressure performance," *Advances in Colloid and Interface Science*, **100-102**, 399-473, 2003.
 58. Kumar, P., and Mittal, K. L., Eds.: *Handbook of Microemulsion Science and Technology*, Marcel Dekker, New York, 1999.
 59. Evdokimov, I. N., Eliseev, N. Yu., and Iktisanov, V.A.: "Excess density in oilfield water - crude oil dispersions," *Journal of Colloid and Interface Science*, **285**(2), 795-803, 2005.



OIL RECOVERY-2003

1-я международная научная конференция
«Современные проблемы нефтеотдачи пластов» (НЕФТЕОТДАЧА – 2003)
19-23 мая 2003 г., РГУ нефти и газа им. И.М.Губкина

ТЕРМИЧЕСКИ ИНДУЦИРОВАННЫЕ АНОМАЛИИ ВЯЗКОСТИ ЭМУЛЬСИЙ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ПРИ РАЗРАБОТКЕ НЕФТЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Евдокимов И. Н., Елисеев Н. Ю.
РГУ нефти и газа им. И.М.Губкина

Введение

Выяснение факторов, определяющих реологические параметры и коллоидную структуру нефтяных эмульсий – задача, представляющая большую важность и имеющая непосредственное экономическое значение для процессов разработки нефтяных месторождений. Сырая нефть обычно добывается совместно с пластовой водой. Эмульсии вода/нефть чаще всего образуются за счет перепадов скоростей в потоках и перепадов давлений на задвижках, клапанах и сочленениях трубопроводов. Битумные эмульсии закачивают в нефтяные пласты с целью повышения нефтеотдачи. Для осуществления технологических процессов существенно необходимы данные о величинах вязкости эмульсий на нефтяной основе, особенно для эмульсий, компонентами которых являются тяжелые нефти, обогащенные смолами и асфальтенами. В настоящее время, однако, имеется лишь ограниченный объем сведений о зависимости вязкости эмульсий от такого важнейшего внешнего параметра как температура. Кроме того, выявление внутренней структуры эмульсий путем применения большинства структурно чувствительных методов, воз-

можно лишь в жидкостях, находящихся в состоянии покоя. Реологические же измерения представляют возможность оценки внутренней структуры эмульсий непосредственно в потоках этих жидких сред.

Недавно мы показали [1–3], что реологические параметры некоторых жидких сред на нефтяной основе чувствительны к таким тонким структурным преобразованиям, которые зачастую не могут быть обнаружены другими методами экспериментальных исследований. Поэтому в данной работе мы рассматривали вискозиметр как прибор не только для измерения макроскопических параметров потока, но и для выявления микроскопических особенностей молекулярной структуры нефтяных эмульсий.

Образцы и экспериментальные методы

Образцы сырая нефть/вода (25% об. эмульгированной пластовой воды) были получены непосредственно из эксплуатационной скважины (Ромашкинское месторождение, Татарстан). Обезвоженная нефтяная фаза содержала 3,5% масс. асфальтенов, 1,6% масс. парафинов, 22% масс. смол. В течение длительного хранения в лаборатории при комнатной температуре происходило гравитационное разделение фаз нефти и воды, так что перед каждым измерением эмульсии В/Н заново формировали путем интенсивного перемешивания разделившихся фаз.

Битумные эмульсии формировали из концентрата «ХИМЕКО», (компания ХИМЕКО, Москва) который содержит 50% об. битума, 40% об. воды и 10% об. стабилизатора (CaCl_2), кислоты (HCl), различных поверхностно-активных веществ, диспергаторов и модификаторов. По технологическим рекомендациям производителя, формирование битумных эмульсий производили 1/1 разбавлением концентрата отдельно поставляемым растворителем «КОРЕ» (остатки ректификации углеводородов).

Влияние температуры формирования на реологию всех образцов исследовали при температурах потока 8–30°C, для ско-

ростей сдвига до 150 1/с, в вискозиметре Brookfield Programmable DV-II+ (Brookfield Eng. Labs., Inc., USA), оборудованный адаптером YULA-15 с цилиндрической геометрией. Диаметр внутреннего цилиндра составлял 25,15 мм, величина зазора равнялась 1,23 мм. Каждый реологический эксперимент производили с использованием нового, свежеприготовленного образца.

При исследованиях В/Н эмульсий (25% об. пластовой воды), повторное смешивание двух гравитационно отделенных фаз производили непосредственно в измерительной ячейке вискозиметра. Битумный концентрат также разбавляли в ячейке вискозиметра, добавляя равный объем растворителя, так что анализируемые битумные эмульсии содержали 25% об. битума и 20% об. воды. Каждая эмульсия была сформирована путем перемешивания в течение 1 часа при скорости вращения, соответствующей максимальному крутящему моменту вискозиметра (напряжение сдвига 0,7–0,8 Н/м²), и при фиксированной температуре формирования T_f в интервале от 20 до 60°C. После завершения формирования, каждый образец при постоянном перемешивании охлаждали со скоростью 1–1,5°C в минуту до минимальной температуры измерений вязкости (температуры потока), составлявшей 8–10°C.

При каждой температуре измерений, на протяжении 20 мин первоначально поддерживалась постоянная (максимальная) скорость сдвига. Последующие измерения вязкости осуществляли при ступенчатом снижении скорости сдвига до 0,1–0,2 1/с. При каждой скорости сдвига значения крутящего момента и напряжения сдвига фиксировали и усредняли за промежуток времени 90–120 с. Перед переходом к следующей температуре измерений (с шагом 2°C, вплоть до 30°C), скорость сдвига увеличивали до первоначального значения. При использовании описанной процедуры, типичная продолжительность одного эксперимента составляла около 6 ч.

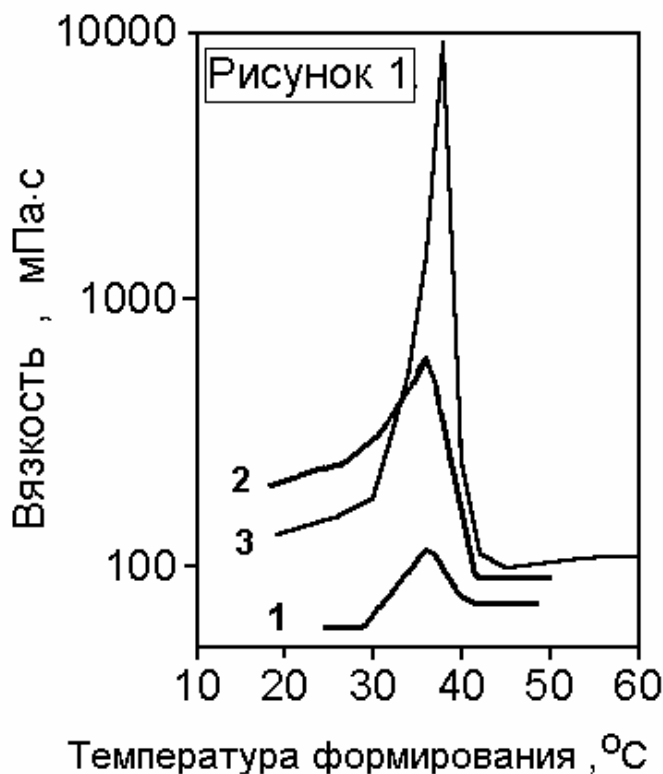
Во всех исследованных образцах наблюдалось неньютоновское поведение потока при напряжениях сдвига, меньших

0,2–0,5 Па. В связи с этим, для характеристики термических эффектов использовали значения вязкости при напряжении сдвига 0,7 Па, то есть при характеристиках потока близких к ньютоновским.

Экспериментальные результаты

1. Влияние температуры формирования на вязкость эмульсий

Обнаружено, что вязкость эмульсий, измеренная при технологически важных температурах потока 10–28°C, очень сильно зависит от величины температуры формирования T_f этих эмульсий. На рис. 1 показано влияние T_f на величину динамической вязкости для (1) битумной эмульсии при 16°C; (2) эмульсии В/Н при 12°C; (3) обезвоженной нефтяной фазы



эмульсий В/Н при 12°C. Шкала вязкости на рисунке дана в логарифмическом масштабе. Как видно из рисунка, во всех образцах даже относительно малые изменения температуры формирования приводили к очень большим изменениям динамической вязкости, измеренной при более низких температурах потока. Все результаты показывают технологически нежелательное резкое увеличение вязкости после формирования образцов при «критических» тем-

пературах 36–38°C. Например, вязкость обезвоженной нефти, предварительно прогретой при этих температурах, возрастает в

70 раз, до 9 070 мПа·с, по сравнению с 129 мПа·с для непрогретой нефти, хранившейся при 19°C. В эмульсиях В/Н соответствующее увеличение вязкости несколько ниже – от 200 до 600 мПа·с. Очевидно, что термически индуцированные эффекты в эмульсиях вода/нефть определяются процессами в нефтяной компоненте. Меньшее воздействие прогрева для эмульсий вода/нефть, по сравнению с исходной нефтью, можно объяснить тем, что измерения вязкости минерализованной пластовой воды, содержащейся в эмульсии, не обнаружили никаких резких аномалий в исследованном диапазоне температур.

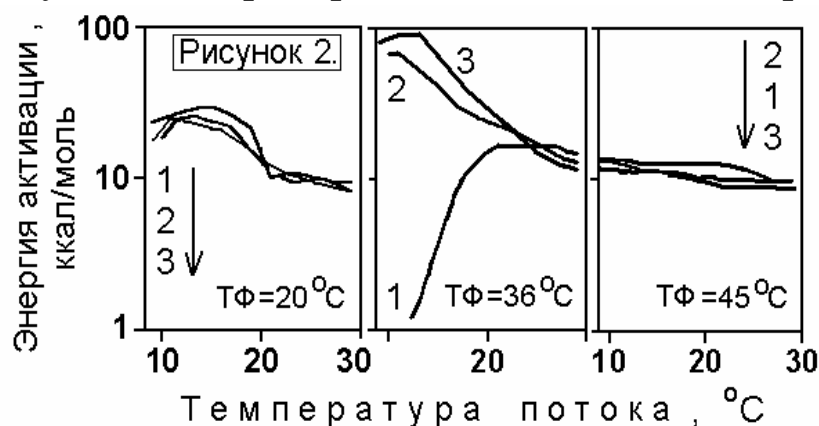
Результаты рис. 1 показывают, что неблагоприятное возрастание вязкости после формирования при «критических» температурах наблюдается и в эмульсиях битума. Причиной того, что это увеличение лишь двукратное (от 60 до 120 мПа·с) может быть присутствие в подобных эмульсиях специально введенных ПАВ и стабилизаторов.

Данные рис. 1 показывают малую ширину «критического интервала» температур формирования, приводящих к наблюдаемым неблагоприятным термическим эффектам. По ПШПВ (полуширине, полувысоте) пика вязкости сырой нефти, этот интервал T_f может быть определен как 2,2°C. Наиболее консервативные оценки по полной ширине пика вязкости дают для критического интервала ширину, не превышающую 10°C.

В проведенных экспериментах результаты теплового воздействия (измененная вязкость) все еще обнаруживались даже после длительного (до 6 часов) отжига при повышенных температурах потока, в условиях непрерывного механического перемешивания. Это указывает, что после процессов формирования при «критических» температурах в нефтяных эмульсиях возникают некоторые протяженные молекулярные структуры с большими временами жизни (проявляется долговременная «тепловая память» эмульсий). Измерения показали, что для обезвоженной нефтяной фазы, подобная «тепловая память» сохраняется на протяжении не менее четырех месяцев.

2. Энергии активации вязкого течения

Энергии активации были определены из зависимостей логарифма вязкости от обратной температуры потока, которые аппроксимировали прямыми линиями (закон Аррениуса) между соседними экспериментальными точками. Для снижения случайного разброса, зависимости энергий активации сглаживали методом скользящего среднего с шириной окна данных, равной трем. Результаты этих вычислений представлены на рис. 2 для



вали методом скользящего среднего с шириной окна данных, равной трем. Результаты этих вычислений представлены на рис. 2 для (1) битумной эмульсии; (2) эмульсии вода/нефть; (3) обезвоженной нефтяной фазы.

В левой части рисунка показаны зависимости энергий активации от температуры измерения (температуры потока) для образцов, сформированных при комнатной температуре ($T_{\Phi}=20^{\circ}\text{C}$). Примечательная особенность этих данных – практическое совпадение энергий активации для всех исследованных образцов. При температурах потока, снижающихся с 30 до 20°C , все энергии активации остаются примерно постоянными, медленно увеличиваясь в пределах 8,5–10,5 ккал/моль ($\approx 36\text{--}44$ кДж/моль). При температурах близких к 20°C наблюдается ступенчатое возрастание энергий активации до нового уровня в 22–29 ккал/моль ($\approx 92\text{--}121$ кДж/моль). Ниже $10\text{--}12^{\circ}\text{C}$ энергии активации обнаруживают тенденцию к уменьшению, так что форма кривых в интервале $8\text{--}20^{\circ}\text{C}$ может быть описана как «плоский максимум».

В правой части рис. 2 приведены результаты для $T_{\Phi}=45^{\circ}\text{C}$, выше «критических» температур формирования. Результаты такого сильного прогрева довольно малы. Для всех температур потока энергии активации снижаются примерно до уровня, наблюдаемого при $20\text{--}30^{\circ}\text{C}$ в образцах, сформированных при $T_{\Phi}=20^{\circ}\text{C}$.

Наиболее значительные изменения энергий активации были зарегистрированы (центральная часть рис. 2) после формирования эмульсий при $T_{\text{Ф}}=36^{\circ}\text{C}$, вблизи «критической» температуры для обезвоженной нефтяной фазы. В этом случае энергии активации для В/Н эмульсии и нефтяной фазы резко возрастают от 10–12 ккал/моль (42–50 кДж/моль) до 70–100 ккал/моль (290–420 кДж/моль) при снижении температуры потока от 30 до 10–12 $^{\circ}\text{C}$. Напротив, энергии активации для битумной эмульсии резко уменьшаются при малых температурах потока, до 1,5 ккал/моль (6,3 кДж/моль) при 13 $^{\circ}\text{C}$. Значительные изменения энергий активации свидетельствуют о существенных преобразованиях молекулярных структур эмульсий, вызванных прогревом в «критическом» диапазоне $T_{\text{Ф}}$. Мы считаем, что эти структурные изменения связаны со специфическими молекулярными процессами с участием асфальтенов.

Обсуждение

Известно, что асфальтены могут стабилизировать капли воды (нефти) в эмульсиях, получаемых при разработке нефтей [4–7] и в битумных эмульсиях [8, 9]. Чаще всего стабильность эмульсии определяется степенью агрегации асфальтенов, а не их концентрацией. Когда асфальтены начинают формировать крупные агрегаты, их влияние на стойкость эмульсии оказывается наиболее значительным [10, 11]. Соответственно, когда частицы/агрегаты асфальтенов распадаются на более мелкие части, они перестают оказывать стабилизирующее влияние.

Основываясь на этих сведениях, можно сделать вывод, что стабильность внутренней структуры эмульсии определяется, прежде всего, наличием фракции асфальтенов. Степень агрегации асфальтенов определяет прочность этой структуры. Соответственно, наблюдавшиеся резкие изменения вязкости могут быть приписаны некоторым специфическим особенностям процессов ассоциации молекул асфальтенов в более крупные агрегаты. Как известно, коллоидные системы асфальтенов стерически стабилизированы сольватными оболочками смол [13]. Обра-

зование больших агрегатов асфальтенов может происходить, когда молекулы смол «десорбируются» с поверхностей асфальтенов. Резкая зависимость измеряемых вязкостей от величины T_f (рис. 1) указывает на то, что изменения степени сольватации связаны с некоторым структурным фазовым переходом в молекулярной подсистеме асфальтены/смолы. В работах [2, 3] мы описали два возможных типа структурных превращений при температурах несколько выше 30°C . Первый тип – переход первого порядка между плотно упакованной и слабо связанной структурами в адсорбированных слоях молекул смол. Другой возможный механизм – изменение поверхностной энергии агрегатов асфальтенов, благодаря фазовому переходу в их внутренней молекулярной структуре.

Важную роль в наблюдаемых термических эффектах, очевидно, играют и парафины. Неоднократно было показано [6,7,12], что сами по себе парафины неспособны стабилизировать нефтяные эмульсии. В отсутствие асфальтенов, кристаллы парафина остаются полностью смоченными нефтью (гидрофобными) и диспергированными в объеме нефтяной фазы. Однако когда агрегаты асфальтенов адсорбируются на поверхности частиц парафинов, их смачиваемость меняется. Частицы парафинов, сольватированные асфальтенами, перемещаются к поверхностям раздела вода/нефть, способствуя образованию защитных слоев вокруг капель воды и повышая стойкость эмульсии [6, 7].

Тип фракции парафинов может определять роль парафинов в термических эффектах, наблюдаемых в эмульсиях. Исследованная сырая нефть содержит преимущественно нормальные парафины с температурами плавления $40\text{--}50^\circ\text{C}$. Битум, как известно, содержит также и микрокристаллические парафины (изопарафин и циклопарафин) с более высокими температурами плавления $60\text{--}90^\circ\text{C}$.

При достаточно сильном прогреве (T_f выше как температуры фазового перехода в системе асфальтены/смолы, так и температуры плавления парафинов) все имевшиеся частицы парафинов расплавляются. Новые микроскопические кристал-

лы начинают появляться в эмульсиях, только когда их охлаждают ниже температуры плавления.

Мы предполагаем, что крупные агрегаты асфальтенов не могут сформировать «адсорбированный слой» на микроскопическом кристалле парафина. Поэтому при уменьшении температуры заново сформированные кристаллы парафина образуют протяженные молекулярные структуры, непосредственно взаимодействуя друг с другом. Прямое взаимодействие парафинов является слабым физическим взаимодействием [12], так что результирующее увеличение вязкости сравнительно невелико, и такие слабо связанные структуры быстро исчезают при повторном увеличении температуры потока.

В процессе умеренного прогрева (T_f ниже температуры плавления парафинов, но выше температуры фазового перехода в системе асфальтены/смола) существующие частицы парафинов в эмульсиях легко адсорбируют формирующиеся агрегаты асфальтенов, так что параметры взаимодействия этих частиц существенно изменяются. После охлаждения покрытые асфальтенами частицы парафинов формируют сильно связанные структуры, так что вязкость значительно растет, а «память» о параметрах предварительного прогрева сохраняется при изменяющихся условиях измерений.

Относительно меньшая величина эффектов в эмульсиях битума может быть следствием ослабления структур, связанных асфальтенами, из-за наличия в битумном концентрате сильнодействующих поверхностно-активных веществ.

Тип сил, посредством которых асфальтены, смолы и парафины взаимодействуют в нефтяных средах, все еще является предметом обсуждения, в качестве основных механизмов рассматривают ассоциацию путем водородных связей и образование π - π комплексов с переносом заряда [13]. Благодаря этим нековалентным взаимодействиям, молекулы асфальтенов могут влиять на структуру эмульсий, формируя механические барьеры вокруг капель воды [14].

Сила межмолекулярных связей асфальтенов может быть

оценена из изменений в энергиях активации вязкого потока, как показали исследования вязкости растворов, содержащих угольные асфальтены [15]. Удаление водородных связей и π -взаимодействий уменьшало энергии активации на 33 и на 30 кДж/моль, соответственно. Эти значения подтверждены ИК-спектроскопией в [16], где показано, что средние энергии водородных связей составляют 30–50 кДж/моль (для отдельных связей – до 70 кДж/моль).

Наши результаты для образцов, сформированных при $T_{\text{ф}}=20^{\circ}\text{C}$ (рис. 2) показывают ступенчатое уменьшение энергий активации на 50–60 кДж/моль при температурах потока, превышающих 20°C . Это уменьшение может быть приписано (обратимому) термически-индуцированному разрыву межмолекулярных водородных и/или π -связей в молекулярной подсистеме асфальтенов. Соответственно, общее снижение энергий активации после сильного прогрева ($T_{\text{ф}}=45^{\circ}\text{C}$, рис. 2) можно связать с необратимым разрывом этих нековалентных связей.

Наконец, формирование эмульсий в «критическом» диапазоне температур ($T_{\text{ф}}=36^{\circ}\text{C}$, рис. 2) стимулирует структурные изменения, характеризуемые значительным увеличением энергий активации до 300–380 кДж/моль, что указывает на возможность образования ковалентных связей. Например, это значение близко к энергиям (≈ 380 – 420 кДж/моль) неактивированных СН и СС связей в органических соединениях.

Выводы

Мы обнаружили, что температура формирования эмульсий оказывает очень сильное влияние на эксплуатационную вязкость эмульсий битума и сырой нефти. При обычных технологических условиях в этих эмульсиях сохраняется долговременная «память» о характеристиках предварительного прогрева. Подобная память особенно сильна после формирования эмульсий при «критических» температурах, близких к 36 – 38°C . «Критическое» резкое увеличение эксплуатационной вязкости связано со структурными фазовыми переходами в молекулярных агрега-

тах асфальтенов. В В/Н эмульсиях и в сырой нефти эти агрегаты путем нековалентных взаимодействий предположительно стабилизируют протяженные надмолекулярные структуры парафинов. Относительное ослабление внутренних структур в эмульсиях битума может быть следствием наличия поверхностно-активных веществ, добавляемых производителем. Во всех анализируемых эмульсиях возникновение «памяти» о сильном прогреве (температуры формирования выше температур плавления парафинов) можно объяснять разрушением нековалентных водородных и π -связей.

Проведенные исследования демонстрируют эффективность реологических измерений как метода выявления внутренней структуры нефтяных и битумных эмульсий в широких диапазонах температур. Мы надеемся, что данная публикация стимулирует дальнейшую исследовательскую работу по термодинамике и механике содержащих асфальтены эмульсий, используемых при разработке нефтяных месторождений.

Литература

1. Evdokimov I.N., Eliseev N.Yu., Akhmetov B.R., 2003. Fuel. V. 82. №7, p. 817–823.
2. Evdokimov I.N., Eliseev D.Yu., Eliseev N.Yu., 2001. Journal of Petroleum Science and Engineering, V.30, №3/4, p.199–211.
3. Евдокимов И.Н., Елисеев Н.Ю., 1999. Химия и технология топлив и масел, № 6, с. 32–34.
4. McLean J. D.; Kilpatrick P. K., 1997. J. Colloid Interface Sci., 196, p.23–34.
5. Yarranton H.W., Hussein H., Masliyah J.H., 2000. J. Colloid Interface Sci., 228, p.52–63.
6. Ali M.F., Alqam M.H., 2000, Fuel, 79, p.1309–1316.
7. Khadim M.A., Sarbar M.A., 1999. J. Petrol. Sci. Eng., 23, p.213–221.
8. Kloet J.V., Schramm L.L., Shelfantook B., 2001. Colloids Surfaces A., 192, p.15–24.
9. Wu X., van de Ven T.G.M., Czarnecki J., 1999. Colloids Surfaces A., 149, p.577.
10. Eley D.D., Hey M.J., Symonds J.D., 1988. Colloids Surf., 32, p.103.

11. Djuve J., Yang X., Fjellanger I.J. et. al., 2001. *Colloid Polym. Sci.*, 279, p.232–239.
12. Singh P., Fogler H. S., Nagarajan N., 1999. *J. Rheology*, 43 (6), p.1437–1459.
13. Speight J.G., 1999. *J. Petrol. Sci. Eng.*, 22, p.3–15.
14. Li M., Xua M., Ma Y., Wu Z., Christy A.A., 2002. *Colloids Surfaces A.*, 197, p.193–201.
15. Norinaga K., Kuniya M., Iino M., 2002. *Energy Fuels*, 16, p.62-68.
16. Miura K., Mae K., Hasegawa I. et. al., 2002. *Energy Fuels*, 16, p. 23–31.



ИНЖЕНЕРНОЕ ИСКУССТВО В РАЗВИТИИ ЦИВИЛИЗАЦИИ

*150-летию со дня рождения В.Г. Шухова
посвящается*

Москва, 30 сентября 2003 г.

ПЕРСПЕКТИВЫ УПРАВЛЕНИЯ РАЗРАБОТКОЙ НЕФТЕГАЗОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОВРЕМЕННЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ НАНОТЕХНОЛОГИЙ

*И.Н. Евдокимов, Н.Ю. Елисеев
(РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, Москва)*

Одной из основ успешного функционирования и развития нефтегазодобывающих компаний является использование современных технологий долговременного мониторинга и управления процессами разработки нефтяных и газовых месторождений. В зарубежной практике комплекс подобных технологий часто обозначают термином «*reservoir management*».

Значительная часть современных технологий повышения эффективности разработки основана на результатах научных исследований фундаментальных молекулярных процессов в природных углеводородных средах. Так, технологии заводнения

с применением поверхностно-активных веществ основаны на повышении нефтевытесняющих свойств воды путем активации капиллярных и диффузионных процессов молекулярного вытеснения нефти со сниженным межфазным натяжением.

В основе применения алкилированной серной кислоты для повышения нефтеотдачи пластов лежит комплексное воздействие молекул этого реагента на молекулы минералов скелета пласта с образованием анионоактивных ПАВ. Управление молекулярной структурой подземных флюидов лежит в основе ряда микробиологических технологий увеличения нефтеотдачи. Так, аэробные углеводородокисляющие бактерии переводят в подвижное состояние молекулы парафиновых углеводородов нефти.

Молекулярными продуктами жизнедеятельности микроорганизмов являются новые вытесняющие агенты, такие как CH_4 , CO_2 , H_2 , N_2 . Нефтяные компании проявляют все возрастающий интерес к модификации молекулярных систем в нефтяных пласты с помощью волновых технологий с использованием излучений различной природы, частоты и интенсивности.

В последнее время большое внимание в разнообразных областях науки и техники начинают привлекать так называемые «молекулярные нанотехнологии», связанные с управлением структурными свойствами микродисперсных систем, базовые частицы которых образованы из сравнительно небольшого числа макромолекул, обладающих способностью к самоассоциации.

Отличительной особенностью ряда молекулярных нанотехнологий является отсутствие необходимости «сильных» воздействий на дисперсную систему (например, связанных с введением высоко активных химических реагентов, биологических субстанций, использованием физических полей высокой интенсивности).

В нефтегазовых средах естественным объектом воздействия молекулярных нанотехнологий являются их дисперсные фазы, образованные наноагрегатами асфальтено-смолистых веществ и микрокристаллами парафинов.

Наши лабораторные и теоретические исследования, проведенные в РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, показали, что макроскопические эксплуатационные характеристики нефтегазовых сред (вязкость, плотность) могут претерпевать значительные скачкообразные изменения в результате микроструктурных фазовых переходов в нанодисперсных фазах. В свою очередь, подобные фазовые переходы могут быть индуцированы весьма слабыми (но специфическими) внешними воздействиями. Так, жидкие углеводородные среды, находящиеся при нормальных пластовых условиях, могут практически полностью терять текучесть после кратковременного повышения окружающей температуры на 7–10°C.

Молекулярный механизм потери текучести состоит в селективной термоактивации защитных оболочек, образуемых молекулами смол вокруг молекулярных нанокластеров асфальтенов. Лишенные защитных оболочек, нанокластеры асфальтенов приобретают существенную поверхностную активность и начинают играть роль цементирующих агентов в образовании протяженного пространственного каркаса микрокристаллов парафинов, иммобилизирующих молекулы более легких компонентов нефти. В результате подобных процессов жидкие углеводородные среды приобретают гелеподобные свойства. В ряде случаев может наблюдаться практическое отвердевание таких жидких сред.

В практике разработки нефтегазовых месторождений подобные эффекты снижения текучести могут иметь место при вытеснении нефтегазовых флюидов к продуктивным скважинам сквозь термически неоднородные коллекторы. Предварительный анализ имеющихся геофизических данных показывает, что термические неоднородности, способные оказать влияние на стабильность нанодисперсных фаз нефтей и привести к иммобилизации пластовых флюидов, могут достаточно часто встречаться, например, на разрабатываемых месторождениях Татарстана. В практическом плане, «молекулярная нанотехнология» предотвращения вышеупомянутых нежелательных эф-

фактов снижения эффективности вытеснения может состоять в оптимизации взаимного расположения нагнетательных и продуктивных скважин. Оптимизация для каждого конкретного месторождения должна включать элементы обратной связи и проводиться с учетом изменений как текущих градиентов температурных полей продуктивного пласта, так и изменений состава добываемой нефти (в частности, ее водонасыщенности).

На давно эксплуатируемых месторождениях имеется достаточно разветвленная сеть нагнетательных и продуктивных скважин. В этих условиях проведение оптимизации процессов разработки не потребует дополнительных затрат и может свестись лишь к изменению графиков работы компрессорного оборудования.



ИНЖЕНЕРНОЕ ИСКУССТВО В РАЗВИТИИ ЦИВИЛИЗАЦИИ

*150-летию со дня рождения В.Г. Шухова
посвящается*

Москва, 30 сентября 2003 г.

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ КАЧЕСТВА И ТОВАРНОЙ ЦЕННОСТИ ДОБЫВАЕМЫХ НЕФТЕЙ С УЧЕТОМ МИГРАЦИОННОЙ ЭВОЛЮЦИИ СОСТАВА И СТРОЕНИЯ ИХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ

*Д.Т. Аллахвердиева, И.Н. Евдокимов, Н.Ю. Елисеев
(РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, Москва)*

По прогнозам, общемировое потребление энергии, при сохранении существующих тенденций в будущем столетии, возрастет в 4–6 раз. Более 80% будущего прироста добычи нефти в России прогнозируется за счет регионов Центральной Сибири и северной ее части (шельфа Карского и арктических морей), где расположены крупнейшие месторождения, нефть которых характеризуется высокой ценностью и относится к первому классу качества.

Однако, для поставок северных нефтей традиционным потребителям необходимы новые нефтепроводы и соответствующие

щая инфраструктура. Поэтому в ближайшей перспективе, как и в настоящее время, потребности в нефти Центрального региона России будут удовлетворять, в основном, Урало-Поволжье и Западная Сибирь, где нет новых крупных месторождений, которые могли бы восполнить растущие потребности рынка, и где ожидается относительно небольшой рост добычи нефти.

Нефть, добываемая на существующих месторождениях, имеет различное качество. Качественные «легкие» нефти (Западная Сибирь) достаточно высоко ценятся на мировом рынке. «Тяжелые» нефти (Башкортостан, Татарстан) дешевле и сложнее для переработки, поскольку содержат более высокий процент серы и парафинов.

Вопросы качества поставляемой сырой нефти непосредственно влияют на конкурентоспособность производителей. Качество запасов нефти в значительной степени влияет на кредитный рейтинг российских нефтяных компаний (например, на рейтинг *Standard & Poor's*). Крупные затраты нефтяные компаний обусловлены заключаемыми с транспортными организациями («Транснефтью») перспективными (годовыми) контрактами, в которых оговариваются не только планируемое количество, но и прогнозируемое качество нефти, подлежащей перекачке.

Новый федеральный закон «О магистральном трубопроводном транспорте» предусматривает введение в системе «Транснефти» банка качества нефти. При этом предполагается, что поставщики дешевых сортов нефти (например, «Башнефть» и «Татнефть») будут платить крупные пени. По заявлениям представителей этих компаний, потери могут составить от 8 до 28 долларов с тонны нефти, от 7 до 14% доходов. В результате придется закрыть малодебитные скважины и уволить десятки тысяч человек.

Исследования, проведенные нами в РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, показали, что при прогнозировании экономической эффективности имеющихся нефтяных скважин недостаточное внимание уделяется тому обстоятельству, что такие па-

раметры, как качество и ценность нефти, добываемой на данной скважине (на данном месторождении, в данном регионе), не являются константами, а претерпевают закономерную эволюцию в процессе многолетней эксплуатации.

Как известно, основными количественными показателями качества нефти являются ее плотность (кг/м^3 при 20°C) и содержание серы (%). В настоящее время как в российской, так и в зарубежной литературе преобладает утверждение о наличии однозначной корреляционной связи между этими показателями. Иными словами, при проведении прогностических оценок считают, что более тяжелые нефти необходимо являются и более высокосернистыми.

Это утверждение опровергает проведенный нами корреляционный анализ базы данных для более 390 российских и зарубежных нефтей. Результаты показывают наличие двух четко разделяющихся ветвей корреляции плотность – содержание серы в мировых запасах нефти, причем степени обеих корреляций являются достаточно высокими – с коэффициентами детерминации до $R^2 = 0,83$. Традиционно используемая корреляция является лишь грубым усреднением выявленных ветвей, что ведет к неточностям в результатах экономического прогнозирования.

В результате проведенных исследований было установлено, что корреляционные зависимости качества нефти претерпевают эволюционные изменения за счет изменений состава нефтей при их миграции в процессе эксплуатации месторождений. В свою очередь, изменения молекулярной системы нефти – результат процессов природной «*геохроматографии*», связанной с преимущественной адсорбцией полярных компонентов нефти на поверхности некоторых минералов.

Определяющую роль в этих процессах играют асфальтены, высокомолекулярные серусодержащие нефтяные компоненты. В ряде случаев, благодаря избирательной адсорбции асфальтенов, содержание серы в добываемых тяжелых нефтях может уменьшаться при сохранении их высокой плотности. Таким об-

разом, степень снижения качества нефти при долговременной эксплуатации месторождений определенных типов может быть гораздо менее значительной, чем следует из прогнозов на основании корреляционных методик, используемых в настоящее время.

Предварительные оценки показывают, что миграционные эффекты «геохроматографии» могут быть наиболее значительными в глинистых, глинисто-карбонатных и карбонатных породах. Для получения более однозначных рекомендаций требуется проведение лабораторных исследований и дополнительный анализ многолетних промысловых данных для конкретных месторождений с хорошо известными условиями нефтеобразования, возрастом нефти и геологическим строением миграционных путей.

Источники

SPE 102060 *Евдокимов И.Н., Елисеев Н.Ю., Лосев А.П., Новиков М.А.* Перспективные нефтегазовые нанотехнологии для разработки месторождений // 2006 SPE Российская нефтегазовая техническая конференция и выставка «Мир технологий для уникальных ресурсов». 3–6 октября 2006, Крокус Экспо, Москва, Россия. – М.: Society of Petroleum Engineers. – 1 опт. компакт-диск (CD-ROM).

Евдокимов И. Н., Елисеев Н. Ю. Термически-индуцированные аномалии вязкости эмульсий, используемых при разработке нефтяных месторождений // Труды 1-й международной конференции «Современные проблемы нефтеотдачи пластов» (НЕФТЕОТДАЧА – 2003), 19–23 мая 2003 г., Москва. – 1 опт. компакт-диск (CD-ROM).

Евдокимов И. Н., Елисеев Н. Ю. Перспективы управления разработкой нефтегазовых месторождений с использованием современных молекулярных технологий // Инженерное искусство в развитии цивилизации. Доклады Международной научно-практической конференции (сентябрь–октябрь 2003 г.). Часть вторая. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2004. С. 122–125.

Аллахвердиева Д.Т., Евдокимов И. Н., Елисеев Н. Ю. Прогнозирование качества и товарной ценности добываемых нефтей с учетом миграционной эволюции состава и строения их молекулярных систем // Инженерное искусство в развитии цивилизации. Доклады Международной научно-практической конференции (сентябрь–октябрь 2003 г.). Часть вторая. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2004. С. 125–127.

Учебное пособие

**ЕВДОКИМОВ Игорь Николаевич
ЛОСЕВ Александр Павлович**

Комплект учебных пособий
по программе магистерской подготовки
**«НЕФТЕГАЗОВЫЕ НАНОТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ
РАЗРАБОТКИ И ЭКСПЛУАТАЦИИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ»**

ЧАСТЬ 1

**Материалы научно-технических конференций
(2003–2006 гг., на русском языке)**

Компьютерная верстка А.П. Лосев

Подписано в печать 19.05.2007. Формат 60×90/16.
Бумага офсетная. Печать офсетная. Гарнитура Century
Schoolbook. Усл. п. л. 3,63. Тираж 50 экз. Заказ № ____.

Отдел оперативной полиграфии
РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина
119991, Москва, Ленинский просп., 65