

**РАЗРАБОТКА НЕФТЯНЫХ
И ГАЗОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ**

УДК 553.98.061.4

© Злобин А.А., 2012

**АНАЛИЗ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ПАРАФИНОВ
В ПОРОВОМ ПРОСТРАНСТВЕ ПОРОД-КОЛЛЕКТОРОВ****А.А. Злобин****Пермский национальный исследовательский
политехнический университет, Россия**

В работе с использованием реального кернового материала исследованы процессы фазовых переходов парафинов в нефти непосредственно в микрообъеме пород. Эксперименты включали измерение импульсным методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) релаксационных, вязкостных свойств и энергии активации нефти при изменении температуры в интервале 5–65 °С. Идентификация точки фазового перехода парафинов производилась по комплексу параметров: временам спин-решеточной релаксации подвижной и связанной фаз углеводородов и относительному объему (населенности) молекул вблизи адсорбционных центров. Объектами исследований являлись три коллекции терригенных и карбонатных коллекторов визейских и башкирских отложений Логовского, Кокуйского и Мосинского месторождений. Коллекторские свойства пород по пористости изменялись от 9,9 до 19,9 %, а по проницаемости – от $7 \cdot 10^{-4}$ до 0,488 мкм². Анализ экспериментальных данных показал, что фазовые переходы парафинов в ограниченном микрообъеме пород-коллекторов наблюдаются при температуре на 5–15 °С более высокой по сравнению со свободным объемом. При этом зависимость температуры насыщения парафинами напрямую не зависит от проницаемости пород. Существенное влияние на фазовые переходы оказывают физико-химические характеристики поровой поверхности. Для карбонатных коллекторов установлен линейный рост температуры насыщения нефти парафинами с увеличением показателя смачиваемости внутривидовой поверхности. На модельных системах и реальных образцах керна впервые установлено, что с возрастанием энергии активации молекулярных движений углеводородов в поровом пространстве пород происходит монотонное увеличение температуры насыщения нефти парафинами. Полученные аналитические зависимости позволяют прогнозировать температуру фазового перехода нефтяных парафинов при изменении температурного режима залежи при различных геолого-технологических мероприятиях.

Ключевые слова: метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР), фазовый переход (ФП), кристаллизация парафинов, температура насыщения нефти парафином, энергия активации, смачиваемость поверхности.

**ANALYSIS OF PHASE TRANSITIONS IN THE PORE SPACE
PARAFFIN RESERVOIR ROCKS****A.A. Zlobin****Perm National Research Polytechnic University, Russian Federation**

In using real core samples to study the processes of phase transitions (PT) in paraffin oil directly in microvolume rocks. The experiments included measuring pulsed nuclear magnetic resonance (NMR) relaxation, viscosity of oil and activation energy with temperature in the range of 5-65 °C. Identification of the phase transition point waxes made by complex parameters: the spin-lattice relaxation time of the mobile phase and related hydrocarbons and the relative size (population) of the molecules near the adsorption sites. Objects of research are three collections clastic and carbonate reservoirs Visean and Bashkirian deposits Logovsky, KokuyMosinskogo and deposits. Reservoir properties of the rocks on the porosity ranged from 9.9 to 19.9 % and permeability – $7 \cdot 10^{-4}$ to 0.488 m². Analysis of experimental data showed that the phase transition in a confined microvolume paraffin reservoir rocks is observed at a temperature of 5-15 °C higher than the free volume. The dependence of the saturation temperature of wax is not directly dependent on the permeability of the rocks. Significant role in the OP have physical and chemical characteristics of the pore surface. For carbonate reservoirs installed a linear increase of the saturation temperature paraffin oil with an increase in pore surface wettability. Model systems and real core samples for the first time found that with the increase of the activation energy of molecular motions of hydrocarbons in the pore space of rocks is a monotonic increase in the saturation temperature of paraffin oil. The analytical dependence can predict the phase transition temperature petroleum waxes when the temperature reservoir under different geological and technical measures.

Key-words: nuclear magnetic resonance method (NMR), phase transition (PT), paraffin crystallization, paraffin oil saturation temperature, activation energy, wettability of the surface.

Введение

Нефть является уникальной и чрезвычайно сложной природной коллоидной системой. Наличие в нефти высокомолекулярных соединений: парафиновых, нафтеновых, ароматических углеводородов, гетероорганических соединений с различной температурой плавления – обуславливает сложные процессы фазовых переходов при изменении термодинамического состояния дисперсной системы.

Фазовые переходы в технологических процессах добычи нефти связаны в основном с изменением агрегатного состояния нефтяных парафинов при изменении температурных условий. Агрегативная неустойчивость парафиновых углеводородов (УВ) с большим молекулярным весом объясняется особенностями строения их молекул – все они имеют цепную зигзагообразную форму и большую длину молекул, которая составляет 20–45 ангстрем. Тепловое движение таких сложных молекул УВ обуславливает образование конформеров – поворотных изомеров с различными межмолекулярной активностью и физическими свойствами. При высокой температуре преобладают изомеры сложной структуры, близкие по форме к клубкам нитей. С понижением температуры молекула парафина распрямляется и приобретает все более вытянутую форму: происходит конформационный переход от компактного клубка к расширенной структуре. В кристаллическом состоянии молекулы парафинов выстраиваются параллельно и послойно с образованием прочной объемной структуры, соответствующей минимуму потенциальной энергии.

В нефти фазовый переход парафинов дополнительно усложняется присутствием полярных асфальтосмолистых веществ и влиянием поверхностно-молекулярных свойств коллекторов, поэтому детальное изучение динамики парафинообразований в системе пласт–скважина является научной основой для эффективного управления технологическими процессами разработки и добычи нефти.

Постановка задачи

Данная работа продолжает экспериментальные исследования структурообразования в нефтяных дисперсных системах (НДС), начатые ранее в работах [1–3]. Проблема выпадения парафинов является актуальной и имеет большой практический интерес при добыче, транспорте и хранении нефтепродуктов [4]. Однако процессы выпадения парафинов могут проявлять себя не только в скважине или трубопроводе, но и непосредственно в нефтяном пласте, например, при закачке больших объемов охлажденной воды или технологической жидкости. В этом случае в пласте будут выпадать парафины, которые приведут к снижению фазовой проницаемости по нефти и, в конечном итоге, к снижению продуктивности скважин.

Указанная проблема по фазовым переходам (ФП) в пласте в литературе до сих пор не рассматривалась, и поэтому не известны закономерности и механизмы кристаллизации парафинов в пористой среде. В последнее время появился ряд теоретических работ [5, 6] по изотермической фильтрации нефти в коллекторах с учетом ФП парафинов, тем не менее опытных и проверенных данных по кристаллизации парафинов в пласте в настоящее время нет.

Цель работы заключается в изучении влияния порового пространства на температуру и характер фазовых переходов парафинов с учетом структурно-литологических свойств пород и состава нефти на примере месторождений Пермского края.

Аппаратура и методика эксперимента

В качестве инструмента использован импульсный метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР), который позволяет дистанционно проводить мониторинг свойств НДС [7, 8, 9] и их изменений при различных внешних воздействиях (тепловые, деформационные поля). Преимущества метода ЯМР заключаются в возможности

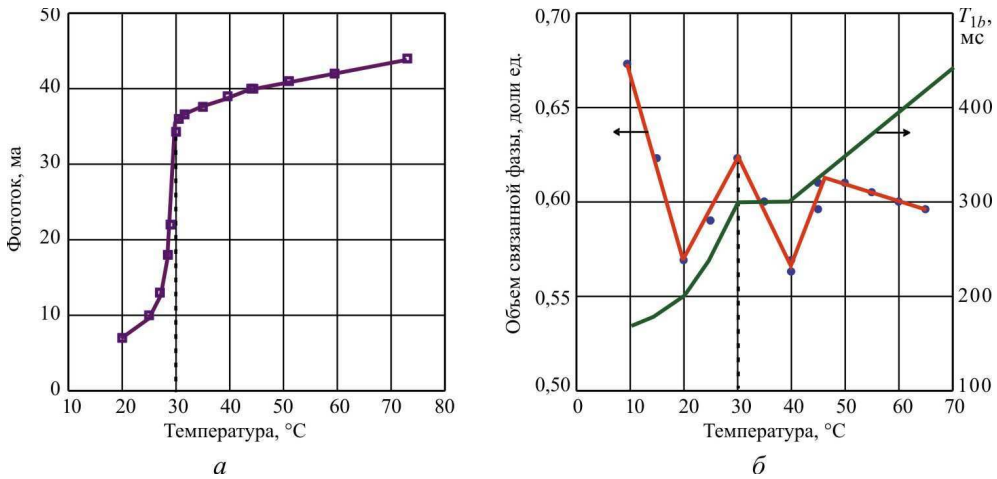


Рис. 1. Определение температуры насыщения нефти парафином методом фотометрии (а) и ЯМР (б) для нефти скв. 1318 Кокуйского месторождения (пласт Бш) в свободном объеме

бесконтактного, неразрушающего анализа конденсированных фаз в любой открытой или замкнутой капиллярно-поровой системе, и при этом отсутствуют какие-либо ограничения на геометрию и размеры поровых каналов, свойства поверхности минералов, что недоступно другим известным методам.

Времена протонной ядерно-магнитной релаксации измерялись на серийном импульсном спектрометре «MINISPEC P-20» с резонансной частотой 20 МГц. В экспериментах применялась импульсная программа $(90-t-90)-T-(90-t-90)$ с амплитудным детектированием сигнала (t – временной интервал между импульсами; T – период повторения импульсной последовательности).

Для проведения температурных ЯМР-исследований использовалась жидкостная система термостатирования датчика спектрометра на основе ультратермомостата NBER с точностью регулировки температуры $\pm 0,02$ °С. На каждой ступени при изменении текущей температуры в интервале 5–60 °С образец выдерживался 25–30 мин для выравнивания температуры образца и датчика прибора.

В работе проведен комплексный анализ фазовых переходов парафинов в поровых

каналах пород-коллекторов с учетом естественного контакта микрофаз нефти и воды, характерного для продуктивного пласта. Для селективного выделения ЯМР-сигнала нефти в нефтеводонасыщенных ядрах применена разработанная автором специальная методика с использованием дейтерированного аналога воды (ДАВ).

Известно, что при фазовых переходах первого рода, к которым относятся и парафины, в термодинамической системе происходит скачкообразное изменение различных свойств системы [10, 11]. Ранее [3] на коллекции нефти Пермского края с различными физико-химическими свойствами была разработана методика определения температуры насыщения (T_H) нефти парафином (точки кристаллизации парафинов) в неограниченном свободном объеме.

Традиционно температуру насыщения нефти парафином в лаборатории рассчитывают по данным стандартной фотометрии, которая основана на свойстве увеличения оптической плотности нефти в точке t_H фазового перехода за счет эффекта рассеивания светового потока на растущих кристаллах парафина. Момент достижения критической точки сопровождается резким снижением величины фототока (рис. 1, а).

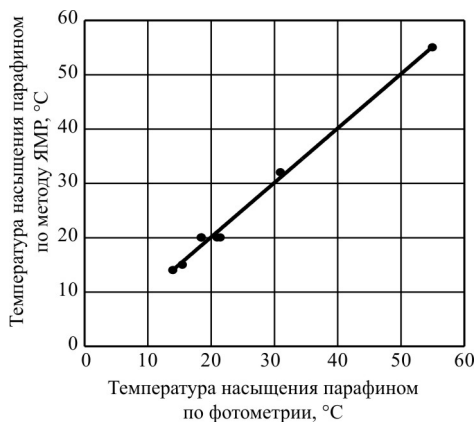


Рис. 2. График корреляции температуры насыщения нефти парафином, определенной методами фотометрии и ЯМР в свободном объеме

Метод ЯМР по физической сути основан на анализе изменения молекулярной структуры нефти при формировании из раствора кристаллов парафина в момент фазового перехода. Критическая точка образования твердой фазы УВ характеризуется [3], с одной стороны, резким снижением времен T_{1b} протонной спин-решеточной релаксации нефти (рис. 1, б), по аналогии с тем, как спадает фототок в точке кристаллизации, а с другой – наличием экстремального состояния (максимальной величины) объема связанных молекул УВ вблизи сольватной оболочки мицеллы дисперсной фазы (см. рис. 1, б). Пунктирной линией на графиках рис. 1, а, б показана температура ФП t_n . На рис. 2 приведено сопоставление температуры насыщения, установленной по данным метода ЯМР и фотометрии. Взаимосвязь описывается уравнением $t_n^{\text{ЯМР}} = 1,001t_n^{\text{Ф}} + 0,103$ с высоким ($R = 0,996$ доли ед.) коэффициентом корреляции. Установленная на рис. 2 корреляция позволяет по данным ЯМР определять ФП парафинов не только в свободной неограниченной жидкости, но и в той, которая находится внутри пустот с размерами $10^{-4} - 10^{-6}$ м.

Для экспериментов по ФП парафинов в порах было подготовлено три коллекции терригенных и карбонатных коллек-

торов Логовского, Кокуйского и Мосинского месторождений с различными вязкостью и свойствами нефти. В таблице приведены основные петрофизические параметры исследованных образцов и температура насыщения нефти парафинами по методу ЯМР.

В опытах на кернах моделировалось начальное нефтенасыщенное состояние пласта. Для этого в каждом образце по капилляриметрии при давлении 0,4 МПа сначала моделировалась остаточная водонасыщенность, а нефтенасыщенность создавалась на установке УИПК 1-М при фильтрации через образцы 3–5 поровых объемов обезвоженной нефти с постоянной скоростью, равной $0,018 \text{ см}^3/\text{с}$.

Обсуждение результатов экспериментов

Рассмотрим полученные результаты. На рис. 3 в качестве примера приведены графики ФП парафинов для нефти Кокуйского месторождения в карбонатных коллекторах башкирского яруса. Идентификация температуры насыщения парафинами проводилась по положению максимума объема связанной фазы УВ вблизи нефтяных дисперсных частиц на температурной кривой.

Нефть – сложная многокомпонентная дисперсная система, в которой при изменении температуры усиливаются процессы ассоциации и упрочнения связи между молекулами. К дисперсной фазе нефти относят надмолекулярные структуры (ассоциаты), окруженные сольватным слоем. Такая дисперсная частица сложного строения получила название сложной структурной единицы (ССЕ) [10]. Ядром ССЕ являются твердые ассоциаты из молекул асфальтенов [8, 12, 13], а сольватной оболочкой – молекулы смол и высокомолекулярные УВ. Как показывает опыт, каждая нефть обладает индивидуальной динамической структурой, которая определяется содержанием и активностью ее адсорбционных центров в виде ССЕ. Количественно активность ССЕ нефти по ЯМР

Петрофизические свойства терригенных и карбонатных пород-коллекторов и температура насыщения нефти парафином

Тип породы	Смачиваемость M , доли ед.	Пористость $K_{пн}$, %	Объёмная плотность $\rho_{пн}$, г/см ³	Проницаемость по газу $K_{прг}$, 10 ⁻³ мкм ²	Остаточная вода $K_{ов}$, %	Эквивалентный радиус поровых каналов, мкм	Энергия активации E_a , кДж/моль	Температура насыщенной нефти парафином $t_{н}^{нар}$, °С
Нефть скв. 1318 Кокуйского месторождения в свободном объеме (пласт Бш), содержание парафина 5,6 %							20,95	30,0
Нефть в образцах коллекторов Кокуйского месторождения								
Изв. Вд	0,12	14,5	2,28	56,7	14,6	1,98	17,78	30,0
Изв. Ф-Вд	0,38	14,9	2,28	50,5	17,0	1,84	20,12	35,0
Изв. РП	0,45	13,6	2,32	157,5	15,5	3,40	23,61	40,0
Изв. РП	0,66	17,1	2,11	160,2	19,7	3,06	23,11	45,0
Нефть скв. 141 Логовского месторождения в свободном объеме (пласт Гл), содержание парафина 3,2 %							14,13	20,5
Нефть в образцах коллекторов Логовского месторождения								
Пм/з/Ас	0,07	17,1	2,21	487,9	5,9	5,3	21,61	40,0
Пм/з/Ас	—	16,1	2,20	116,1	8,1	2,7	20,61	35,0
Пм/з/Ас	—	17,3	2,18	236,5	8,3	3,7	16,95	25,0
Пм/з/Асу-г	0,06	13,6	2,27	296,6	5,8	4,7	17,78	35,0
Пм/з/Ас	—	16,4	2,17	393,9	5,5	4,9	20,86	35,0
Пм/з/Ас	—	11,8	2,31	5,8	65,0	0,7	22,69	45,0
Пм/з/Ас	—	9,9	2,35	0,7	90,8	0,3	25,59	45,0
Нефть скв. 235 Мосинского месторождения в свободном объеме (пласт Рд), содержание парафина 2,83 %							14,80	20,0
Нефть в образцах коллекторов Мосинского месторождения								
Изв. Ф-Вд		19,9		230,7		3,4	14,21	25,0
Пм/з		13,8		262,3		4,36	—	35,0

Примечание: Пм/з – песчаник мелкозернистый; Пм/з/Ас – песчаник мелкозернистый алевритистый; у-г – углисто-глинистый; Изв. Вд – известняк водорослевый; Изв. Ф-Вд – известняк фораминиферово-водорослевый; Изв. РП – известняковый раковинный песчаник

определяется ориентационной поляризацией молекул УВ дисперсионной среды, т.е. относительным объемом связанных (менее лабильных) молекул, находящихся вблизи ССЕ. Обладая высокой потенциальной энергией, ядро ССЕ притягивает и удерживает на поверхности переходного сольватного слоя часть молекул углеводородов. Чем выше вязкость нефти, тем больше в ней ССЕ и, соответственно, больше объем связанных молекул по данным ЯМР.

Анализ данных показывает, что процессы ФП парафинов в поровом пространстве в качественном плане схожи с аналогичными процессами в свободном объеме (см. рис. 1, б). Так, например, для образца 5 с понижением температуры от 65 до 45 °С на рис. 3 (5) происходит монотонное увеличение объема связанных молекул с 27 до

58 % за счет усиления степени ассоциации молекул в условиях снижения деструктивного фактора KT (K – постоянная Больцмана, T – температура) теплового движения молекул. При температуре 45 °С происходит фазовый переход, сопровождающийся образованием твердой фазы из кристаллов парафина. Точке ФП в образцах всегда соответствует максимум на экстрограмме состав–температура.

Но если говорить точнее, величина $t_{н} = 45$ °С характеризует температуру окончания скрытого периода накопления в системе закритических зародышей парафинов и начало формирования новой фазы в виде первых макрокристаллов в объеме нефти. После ФП происходит процесс десорбции молекул из сольватной оболочки и переход нефти в связнодисперсное состояние. В других образцах

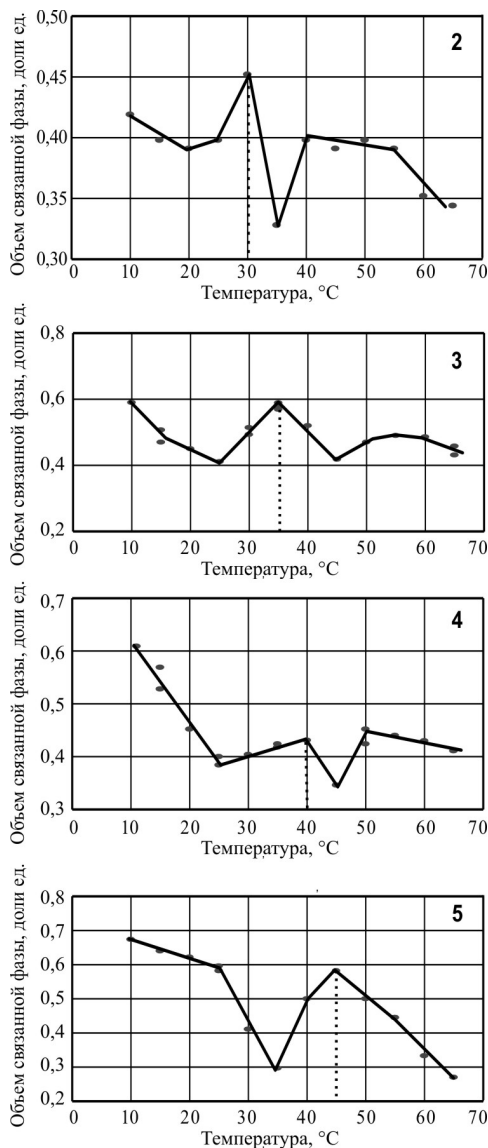


Рис. 3. Температурные зависимости изменения объема связанной фазы углеводородов в порках карбонатных коллекторов. Шифр кривых соответствует номеру образцов из таблицы

динамика подхода к критической точке может быть иной, например, за 5–8 градусов до ФП может происходить спонтанное снижение объема связанных молекул (см. рис. 3, 2, 4). Отсюда кинетика фазообразования парафинов в нефти зависит от конкретных особенностей коллектора.

Однако главное отличие от свободного объема заключается в том, что практически во всех породах-коллекторах (кроме одного, см. таблицу) наблюдается сдвиг ТН парафинами в сторону более высоких температур. Это важный практический результат, который необходимо учитывать при проведении различных геологических мероприятий (ГТМ), связанных с закачкой воды и химреагентов для повышения нефтеотдачи пластов.

Таким образом, влияние пористой среды на ФП парафинов в нефти проявляется в том, что кристаллизация парафинов в ограниченном микрообъеме происходит при более высокой температуре. Это объясняется тем, что на поверхности твердой фазы, как на катализаторе, возрастает вероятность образования первого устойчивого зародыша твердой фазы парафинов за счет более низкой средней энергии образования кристаллита.

В работе исследовано влияние на температуру ФП структурных свойств коллекторов. На рис. 4 приведен полученный график зависимости температуры насыщения от проницаемости образцов керна. В целом получается немонотонная зависимость с явным экстремумом в области $0,2-0,25 \text{ мкм}^2$. Если область снижения t_n можно объяснить уменьшением удельной поверхности пород с ростом проницаемости, то для объяснения тенденции увеличения ТН в высокопроницаемых коллекторах при $K_{\text{прг}} > 0,25 \text{ мкм}^2$ необходимо привлекать дополнительные параметры пористой среды. На рис. 5 для коллекции карбонатных коллекторов Кокуйского месторождения установлена устойчивая линейная связь температуры насыщения t_n с показателем M смачиваемости поверхности пор и поровых каналов. Смачиваемость в общем случае не связана с проницаемостью или радиусом пор пород-коллекторов и отражает наличие активных адсорбционных центров на твердой поверхности. Тем не менее в нашей коллекции (см. таблицу) возрастание ТН парафинами связано с ростом проницаемости

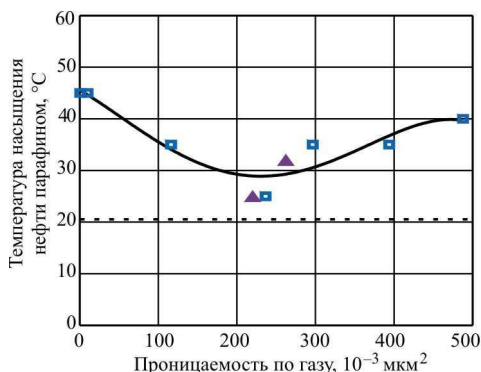


Рис. 4. Зависимость температуры насыщения нефти парафином в поровом объеме от газопрооницаемости коллекторов: нефть и породы Мосинского (▲) и Логовского (■) месторождений. Пунктирная линия – исходная температура насыщения нефти парафинами в свободном объеме

пород через повышение параметра смачиваемости.

Таким образом, анализ показал, что фильтрационные и смачивающие свойства пористой среды являются лишь частными параметрами, не контролирующими в полной мере кристаллизацию парафинов в породе. Для объяснения общего механизма ФП парафинов в пористой среде нами предложено использовать универсальный параметр структуры жидкости – энергию активации E_a молекулярных движений. Энергия активации определялась по уравнению Аррениуса [7], и ранее этот параметр уже использовался нами в качестве критерия для выбора ингибиторов парафиноотложений [2, 14]. Следует заметить, что энергия активации жидкости в микрообъеме пор зависит как от индивидуального химического состава УВ нефти, так и от физико-химических свойств минерального скелета.

На первом этапе были исследованы простые модели нефтяных дисперсных систем: гомогенный раствор технического парафина ($C_{17}-C_{36}$) в керосине (C_6-C_{10}). Отсутствие смолисто-асфальтеновых веществ (САВ) в моделях значительно упрощает эксперименты и интерпретацию данных. В экспериментах переменным параметром являлась концентрация па-

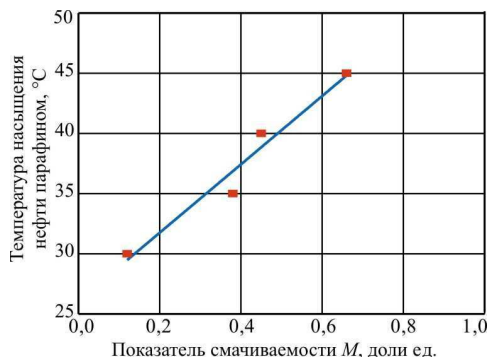


Рис. 5. Зависимость температуры насыщения нефти парафином в поровом объеме карбонатных коллекторов от показателя смачиваемости поверхности

рафина C_n в керосине, которая изменялась от 0 до 16 мас. %, а измеряемыми параметрами, соответственно, ТН парафинами и энергия E_a активации молекул керосина. На рис. 6 показан экспериментальный график 1, отражающий связь ТН парафинами в системе керосин + парафин в зависимости от величины энергии активации молекул керосина. Зависимость описывается нелинейным уравнением вида

$$t_n = 72,812 \ln E_a - 155,712, R = 0,992, (1)$$

где t_n – температура насыщения, °C; E_a – энергия активации, кДж/моль. Относительно малая величина энергии активации керосина определяется низким молекулярным весом и короткой длиной молекул УВ.

По аналогии с упрощенными модельными системами для реальных пористых сред также была измерена по ЯМР энергия активации нефти в различных коллекторах и сопоставлена с имеющейся ТН парафинами. Полученный график корреляции 2 приведен на рис. 6, который описывается уравнением

$$t_n = 44,001 \ln E_a - 96,269, R = 0,935. (2)$$

Для реальной нефти диапазон энергии активации E_a значительно шире – от 14 до 28 кДж/моль, что обусловлено непосред-

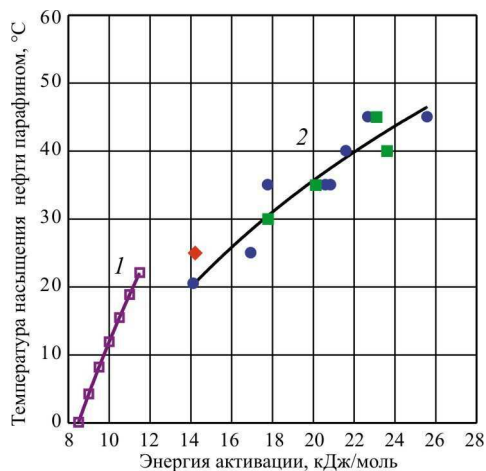


Рис. 6. Зависимость температуры насыщения парафином от энергии активации в модельной системе (керосин + парафин) (1) и в нефтенасыщенных коллекторах (2) Логовского (●), Кокуйского (■) и Мосинского (◆) месторождений

ственным влиянием высокоактивных САВ на молекулы углеводородов дисперсионной среды. Из анализа графика 2 рис. 6 также видно, что на экспериментальном графике статистический разброс для трех типов нефти значительно больше, чем в модельных системах, но монотонный характер связи роста ТН парафинов при увеличении энергии активации системы нефть–порода прослеживается достаточно надежно с высокой степенью вероятности на всем динамическом диапазоне E_a .

Таким образом, сложное термодинамическое состояние нефтяных дисперсных систем в микрообъеме коллекторов можно описать единым интегральным параметром, отражающим текущую величину межмолекулярных взаимодействий (энергию водородных связей) дисперсионной среды. Отсюда возможные способы регулирования фазовых переходов парафинов с положительным эффектом долж-

ны, таким образом, влиять на нефтяную пластовую систему, чтобы к конечному итоге обеспечить максимально возможное снижение энергии активации нефти.

Заключение

В экспериментах с использованием современной аппаратуры и исследовательских методик установлено, что фазовый переход парафинов в ограниченном микрообъеме пород-коллекторов наблюдается при температуре на 5–15 °C более высокой по сравнению со свободным объемом. При этом зависимость температуры насыщения парафинами от проницаемости пород носит немонотонный характер, что отражает влияние на процесс кристаллизации парафинов не только структурных свойств пород (геометрии пор), но и физико-химических характеристик поровой поверхности. Для карбонатных коллекторов, в частности, характерен линейный рост температуры насыщения нефти парафинами с увеличением показателя смачиваемости внутрипоровой поверхности. На модельных системах керосин + парафин и реальных образцах керна впервые установлено, что в общем случае температура насыщения нефти парафинами является функцией энергетического состояния системы нефть–порода. С возрастанием энергии активации молекулярных движений углеводородов в поровом пространстве коллекторов различных месторождений происходит монотонное увеличение температуры насыщения нефти парафинами. Описанный механизм фазового перехода позволяет с высокой достоверностью прогнозировать воздействие низких температур на структурообразование в нефтяных дисперсных системах продуктивных пластов.

Список литературы

1. Злобин А.А., Тульбович Б.И., Борсуцкий З.Р. Изучение фазового состояния парафинов в нефтяных углеводородах импульсным методом ЯМР // Радиоспектроскопия. – 1993. – Вып. 21. – С. 140–148.
2. Злобин А.А., Мордвинов В.А., Юшков И.Р. Энергия активации углеводородов нефти как критерий выбора ингибиторов парафиновых отложений // Нефть, газ, бизнес. – 2011. – № 9. – С. 50–54.
3. Злобин А.А., Тульбович Б.И., Борсуцкий З.Р. Способ определения эффективности действия ингибитора парафиноотложения в нефти: пат. России 1804615 G01 N24/08, E21B 43/00. Б.И. № 11 от 23.03.93.
4. Методическое руководство по выявлению залежей нефти, насыщенных парафинами: РД 39-0147035-226-88 (взамен устаревшего РД 39-9-478-80) / ВНИИнефть, МНТК «Нефтеотдача». – М., 1988. – 11 с.
5. Ефимова Г.Ф. Математическое моделирование температурных процессов в фильтрационно-волновых полях с учетом фазовых переходов: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Sterlitamak, 2004. – 25 с.
6. Шарафутдинов Р.Ф. Многофронтовые фазовые переходы при неизотермической фильтрации газированной парафинистой нефти // Прикладная механика и техническая физика. – 2001. – Т. 42, № 2. – С. 111–117.
7. Вашман А.А., Пронин И.С. Ядерная магнитная релаксация и ее применение в химической физике. – М.: Наука, 1979. – 224 с.
8. Prunelet A., Fleury M., Cohen-Addad J-P. Detection of asphaltene flocculation using NMR relaxometry // C. R. Chimie. – 2004. – Vol. 7. – P. 283–289.
9. Scotti R., Montanari L. Molecular structure and intermolecular interaction of asphaltenes by FT-IR, NMR, EPR // Structures and Dynamics of Asphaltenes / ed. by O.C. Mullins, E.Y. Shen. – N.-Y.: Plenum Press, 1998. – P. 79–84.
10. Сюняев З.И., Сюняев Р.З., Сафиева Р.З. Нефтяные дисперсные системы. – М.: Химия, 1990. – 224 с.
11. Рагулин В.А. Определение температуры насыщения нефти парафинами по изменению объема системы: сб. тр. / БашНИПИнефть. – Уфа, 1972. – С. 64–72.
12. Yen T.F., Erdman J.G., Pollack S.S. Investigation of the structure of petroleum asphaltenes by x-ray diffraction // Anal. Chem. – 1961. – Vol. 33, № 11. – P. 1587–1594.
13. Dickie J.P., Yen T.F. Electron microscopic studies on petroleum asphaltics // ACS Division of Petroleum Chemistry, Preprints. – 1966. – Vol. 11, № 3. – P. 39–47.
14. Злобин А.А. Способ определения эффективности действия ингибитора парафиноотложения в нефти: патент РФ 2238546 G01 N24/08. Бюл. № 29 от 20.10.04.
15. Khadim M.A., Sarbar M.A. Role of asphaltene and resin in oil field emulsions // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 1999. – Vol. 23, № 3–4. – P. 213–221.

References

1. Zlobin A.A., Tulbovich B.I., Borzutski Z.R. Izuchenie fazovogo sostojaniya parafinov v neftjanyh uglevodorodah impul'snym metodom JaMR [Study of the phase state of paraffins in petroleum hydrocarbons by pulsed NMR]. *Radiospektroskopija*, 1993, vol. 21, pp. 140–148.
2. Zlobin A.A., Mordvinow V.A., Yuschkow I.R. Jenergija aktivacii uglevodorodov nefti kak kriterij vybora ingibitorov parafinovyh otlozhenij [Activation energy of hydrocarbon oil as a criterion for selection of inhibitors of paraffin deposits]. *Neft', gaz, biznes*, 2011, no. 9, pp. 50–54.
3. Zlobin A.A., Tulbovich B.I., Borzutski Z.R. Sposob opredelenija jeffektivnosti dejstvija ingibitora parafinootlozhenija v nefti [Method for determining the effectiveness of theinhibitor in the paraffin oil]. Patent RF No. 1804615 MK G01 N24/08, E21B 43/00. B.I.no. 11, 23.03.93.
4. Methodological guidance on the identification of reservoirs of oil, saturated paraffins: RD 39-9478-80. Moscow, 1988. 11 s.
5. Efimowa G.F. Matematicheskoe modelirovanie temperaturnyh processov v fil'tracionno-volnovyh poljah s uchetoм fazovyh perehodov [Mathematical modeling of thermal processes in the filtration-wave fields with phase transitions]. Sterlitamak, 2004. 25 s.
6. Scharafutdinov R.F. Mnogofrontovye fazovye perehody pri neizotermicheskoj fil'tracii gazirovannoj parafinistoj nefti [Multi-phase transitions at non-isothermal filtration of aerated paraffin oil]. *Prikladnaya mehanika i technicheskaya physica*, 2001, vol. 42, no. 2, pp. 111–117.

7. Waschman A.A., Pronin I.S. Jadernaja magnitnaja relaksacija i ee primenenie v himicheskoj fizike [Nuclear magnetic relaxation and its application in chemical physics]. Moscow: Nauka, 1979. 224 p.

8. Prunelet A., Fleury M., Cohen-Addad J-P. Detection of asphaltene flocculation using NMR relaxometry. *C.R. Chimie*, 2004, vol. 7, pp. 283–289.

9. Scotti R., Montanari L. Molecular structure and intermolecular interaction of asphaltenes by FT-IR, NMR, EPR. *Structures and Dynamics of Asphaltenes*. Ed. by O.C. Mullins and E.Y. Shen. N.-Y.: Plenum Press, 1998, pp. 79–84.

10. Syunyaev Z.I., Syunyaev R.Z., Safieva R.Z. Neftjanye dispersnye sistemy [The oil dispersed systems]. Moscow: Himiya, 1990. 224 p.

11. Ragulin V.A. Opredelenie temperatury nasywenija nefti parafinami po izmeneniju ob`ema sistemy [Determination of the saturation temperature of paraffin oil to change the system volume]. Ufa: Trud. BaschNIPIneft, 1972, pp. 64–72.

12. Yen T.F., Erdman J.G., Pollack S.S. Investigation of the structure of petroleum asphaltenes by x-ray diffraction. *Anal. Chem.* 1961, vol. 33, no. 11, pp. 1587–1594.

13. Dickie J.P., Yen T.F. Electron microscopic studies on petroleum asphaltics. *ACS Division of Petroleum Chemistry*, Preprints, 1966, vol. 11, no. 3, pp. 39–47.

14. Zlobin A.A. Sposob opredelenija jeffektivnosti dejstvija ingibitora parafinootlozhenija v nefti [The method for determining the effectiveness of the inhibitor in the paraffin oil]. Patent RF No.2238546 MK G01 N24/08. B.I. vol. 29, 20.10.04.

15. Khadim M.A., Sarbar M.A. Role of asphaltene and resin in oil field emulsions. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 1999, vol. 23, no. 3–4, pp. 213–221.

Об авторе

Злобин Александр Аркадьевич (Пермь, Россия) – кандидат технических наук, доцент кафедры разработки и эксплуатации нефтяных и газовых месторождений Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29; e-mail: ZlobinAA55@gmail.com).

About the author

Zlobin Aleksandr Arkad'evich (Perm, Russian Federation) – candidate of technical sciences, docent, Department for oil and gas fields development and exploitation, Perm National Research Polytechnic University (614990, Perm, Komsomolsky ave., 29; e-mail: ZlobinAA55@gmail.com).

Получено 21.05.2012