

АППАРАТ ПРЕЗИДЕНТА РЕСПУБЛИКИ ТАТАРСТАН,
МИНИСТЕРСТВО ПРОМЫШЛЕННОСТИ И ТОРГОВЛИ РЕСПУБЛИКИ ТАТАРСТАН
ФГБУ «РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК»,
ГНБУ «АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ ТАТАРСТАН»,
ПАО «ТАТНЕФТЬ» ИМ. В.Д. ШАШИНА, ЗАО «НЕФТЕКОНСОРЦИУМ»,
ОАО «КАЗАНСКАЯ ЯРМАРКА», МВЦ «КАЗАНЬ-ЭКСПО»

РЕШЕНИЕ ЕВРОПЕЙСКОГО СОЮЗА О ДЕКАРБОНИЗАЦИИ И НОВАЯ ПАРАДИГМА РАЗВИТИЯ ТОПЛИВНО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА РОССИИ

31 АВГУСТА – 1 СЕНТЯБРЯ 2021 ГОДА (AUGUST 31 – SEPTEMBER 1, 2021)

Материалы Международной
научно-практической конференции



Казань
Издательство «Ихлас»
2021

Научные редакторы:

Р.Х. Муслимов – доктор геолого-минералогических наук, профессор, академик АН РТ
М.Х. Салахов – доктор физико-математических наук, профессор, академик, президент АН РТ

Редакционная коллегия:

Б.Н. Порфирьев – доктор экономических наук, академик РАН
Г.И. Шмаль – кандидат технических наук, профессор, академик АН РТ
Р.С. Хисамов – доктор геолого-минералогических наук
Н.У. Маганов
Д.К. Нургалиев – доктор геолого-минералогических наук
В.А. Крюков – доктор экономических наук, академик РАН
А.Э. Конторович – доктор геолого-минералогических наук, академик РАН
Т.В. Гилязова

Рецензенты:

И.Н. Плотникова – доктор геолого-минералогических наук

Техническое редактирование:

Г.В. Стинский – кандидат технических наук

Р47 **Решение Европейского союза о декарбонизации и новая парадигма развития топливно-энергетического комплекса России:** Материалы Международной научно-практической конференции. – Казань: Изд-во «Ихлас», 2021. – 408 с.

Сборник включает материалы докладов Международной научно-практической конференции «Решение Европейского союза о декарбонизации и новая парадигма развития топливно-энергетического комплекса России», проводимую в Казани с 31 августа по 1 сентября 2021 г.

Материалы докладов посвящены экологическим и экономическим аспектам декарбонизации нефтегазовой отрасли, инновационным технологиям в добыче нефти и газа, проблемам энергоэффективности и снижения углеродоемкости производственных процессов на всех стадиях освоения месторождений углеводородов. Цель достижения углеродной нейтральности нефтегазового сектора России предполагает проведение углубленных исследований по определению потенциальных возможностей территорий, по использованию нейтрализации и утилизации выбросов флюидов и жизнедеятельности человека. Это должно явиться научной базой определения путей и методов декарбонизации отраслей ТЭК с учетом обсуждаемой новой парадигмы развития нефтегазового сектора. В сборнике рассматриваются направления минимизации потерь России от трансграничного углеродного налога.

Сборник предназначен для широкого круга работников научно-исследовательских институтов, специалистов нефтяников и газовиков, а также преподавателей, аспирантов, магистров, бакалавров, студентов высших и средних учебных заведений соответствующих специальностей.

СОСТАВ ГЕНЕРИРОВАННОЙ СЛАНЦЕВОЙ НЕФТИ ИЗ СЛАБОПРОНИЦАЕМЫХ ДОМАНИКОВЫХ ПОРОД В ПРОЦЕССЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ВОДНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

З.Р. Насырова¹, Г.П. Каюкова², Э.И. Шмелева¹, Н.Е. Игнашев¹, А.В. Вахин¹, Б.И. Гареев¹

¹ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет», г. Казань, nzt95@yandex.ru,

²Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, г. Казань

Среди перспективных объектов нефтедобычи особое место занимают слабопроницаемые доманиковые породы нефтематеринских толщ России [1–5]. Доманиковые отложения Республики Татарстан, занимающие территорию обширной некомпенсированной впадины семилукского бассейна с содержанием органического вещества (ОВ) от 5 до 20% называют доманикитами, а отложения речичко (мендымского) заволжского возраста, развитые в осевых зонах Камско-Кинельской системы некомпенсированных прогибов, с содержанием ОВ от 0,5 до 5% относят к доманикоидам [1]. Несмотря на то, что в продуктивных пластах доманикитов и доманикоидов углеводороды присутствуют в нескольких формах: легкая и битуминозная нефть, а также нерастворимый кероген, в настоящее время представляется возможным добывать исключительно легкую нефть методом многостадийного гидравлического разрыва пласта [6]. Керогенсодержащие пласты, а также малоподвижная битуминозная нефть в активную разработку не вовлекаются, поскольку для извлечения из них нефти и газа необходимы новые технологии их освоения. Зарубежные и отечественные нефтяные компании, и научно-исследовательские центры активно изучают возможность внутрипластовой переработки высокомолекулярных битуминозных компонентов нефти и керогена нефтематеринских пород с целью извлечения легкой сланцевой нефти.

Перспективными представляются методы с использованием гидротермальных и сверхкритических флюидных технологий, показавшие способность суб- и сверхкритической воды (СКВ) внедряться в структуру керогена пород и разрывать его структурный скелет, приводя к образованию битуминозных веществ [7, 8]. Большое внимание со стороны исследователей к гидротермальным и сверхкритическим флюидам уделяется с целью поиска более «зеленых», то есть экологически безопасных химических процессов [9, 10]. Использование суб- и СКВ вместо органических растворителей в химических процессах может привести к значительному предотвращению загрязнений в окружающую среду [11]. При этом большая часть образованных газов, токсичных веществ и отработанных шлаков остаются под землей, что приводит к уменьшению расходов на их утилизацию. Следовательно, технологии внутрипластового облагораживания керогенсодержащих слабопроницаемых отложений с использованием суб- и сверхкритических водных флюидов представляют интерес с точки зрения экологичности и эффективности.

В данном докладе представлены результаты сравнительных исследований по изучению особенностей преобразования ОВ доманикита Ромашкинского и доманикоида Бавлинского месторождения в сланцевую нефть в реакционной среде СКВ. Образец доманикита отобран из кремнисто-карбонатно-глинистых семилукско-мендымских отложений Чишминской площади Ромашкинского месторождения, а доманикоида – из карбонатных отложений Западно-Коробковской площади Бавлинского месторождения. Автоклавные эксперименты проведены при температуре СКВ 374°C и давлении 22,4–24,6 МПа в нейтральной среде азота при содержании 130 мл воды на 100 г породы в реакционной системе.

По данным рентгеноструктурного анализа минеральный состав доманикита Ромашкинского месторождения сложен из 43% кварца, 19% кальцита, 19% микроклина, 12% слюды, 6% доломита и 1% пирита. Образец доманикоида Бавлинского месторождения состоит из 89% кальцита, 10% доломита и 1% кварца.

По данным пиролитического метода Rock-Eval содержание $C_{орг}$ в образце Ромашкинского доманикита составляет 7,07%, в то время как доманикоида Бавлинского месторождения – 0,33%, более чем в 20 раз меньше (табл. 1). Величина S_1 , представляющая собой долю исходного генетического потенциала ОВ, преобразованного в свободные углеводороды, очень низкая и составляет 1,51 и 0,97 мг УВ/г породы. Остаточный нефтегенерационный потенциал S_2 , т.е. содержание углеводородов, пиролизированных из керогена, составляет 22,17 и 0,30 мг УВ/г породы, соответственно. После экстракции из образцов пород свободных углеводородов смесью растворителей, содержащей хлороформ, толуол и изопропиловый спирт в равных соотношениях, значение нефтегенерационного потенциала снижается с 22,17 до 17,84 мг УВ/г породы и с 0,30 до 0,18 мг УВ/г, соответственно. Процессы разложения керогена образцов пород в СКВ подтверждаются снижением параметра S_2 , значений индекса водорода HI и увеличения количества свободных углеводородов S_1 и индекса продуктивности PI. Атомное соотношение $H/C_{орг}$ в преобразованных образцах выше, чем в исходной породе, что свидетельствует об участии СКВ в реакциях преобразования высокомолекулярных компонентов нефти и нерастворимого керогена породы [12]. Протекание процессов дезазотирования и десульфуризации в СКВ подтверждаются снижением содержания азота и серы в преобразованных образцах.

В составе образованных углеводородных газов содержатся CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8 и др., в составе неорганических газов – H_2 , O_2 , N_2 , CO и CO_2 (рис. 1). Их образование свидетельствует о протекании деструктивных процессов органических веществ по радикально-цепному механизму. Наиболее интенсивное образование CO_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 и C_3H_8 соответствует эксперименту с образцом Ромашкинского доманикита по сравнению с Бавлинским доманикоидом. Образующиеся газы находятся так же, как и вода в сверхкритическом состоянии и участвуют в процессах преобразования органического вещества слабопроницаемых пород в сланцевую нефть. Газы с одной

Результаты элементного и пиролитического анализа Rock-Eval образцов пород до и после воздействия на породу СКВ

Объект	Элементный анализ				Пиролитический анализ Rock-Eval					
	C _{org}	H/C _{org}	N	S	T _{max}	S ₁	S ₂	GP	PI	HI
<i>Ромашкинское месторождение</i>										
До опыта	7,07	2,87	0,79	2,50	429	1,52	22,17	23,69	0,06	313,58
*	4,06	4,85	0,76	1,84	432	0,57	17,84	18,41	0,03	439,41
После опыта	4,08	5,44	0,77	1,85	435	1,79	1,95	3,74	0,48	47,79
*	3,12	5,50	0,77	1,43	433	0,39	2,42	2,42	0,82	2,82
<i>Бавлинское месторождение</i>										
До опыта	0,33	78,55	0,25	0,94	423	0,97	0,30	1,27	0,76	0,91
*	0,31	80,52	0,07	0,69	440	0,05	0,18	0,23	0,22	0,58
После опыта	0,20	126,60	0,15	0,58	-	3,41	0,00	3,41	1,00	0,00
*	0,38	64,42	0,03	0,39	-	1,29	0,00	1,29	1,00	0,00

* – То же после экстракции

стороны растворяются в нефти, снижая ее вязкость и плотность, с другой стороны способствуют увеличению объема керогена, позволяя выдавить из него удерживаемую им нефть, тем самым интенсифицируя протекающие процессы деструкции керогена и высокомолекулярных компонентов нефти [13].

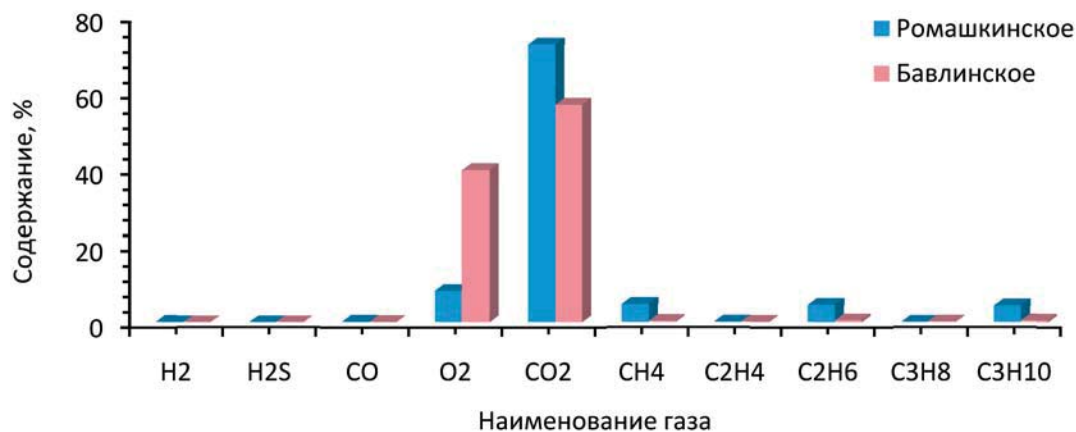


Рис. 1. Индивидуальный состав газов.

Извлекаемые нефти из пород Ромашкинского и Бавлинского месторождений отличаются высоким содержанием смол (37,00 и 35,22%) и асфальтенов (29,02 и 26,14%) и низким содержанием насыщенных и ароматических углеводородов. Воздействие СКВ на породу Ромашкинского месторождения приводит к увеличению содержания в ней насыщенных углеводородов с 14,81 до 33,91%, при этом снижается содержание ароматических соединений, смол и асфальтенов (табл. 2). Наряду с образованием легких насыщенных фракций в СКВ образуются твердые нерастворимые углистые вещества типа карбенов-карбоидов в количестве 14,49%. Наличие таких сильно конденсированных структур в составе преобразованной сланцевой нефти является результатом деструкции алкильных цепей асфальтенов и разложения структуры керогена [14–16]. Процессы разложения керогена породы Бавлинского месторождения сопровождаются увеличением в составе сланцевой нефти смол с 35,22 до 52,97%.

Методом газовой хроматографии масс-спектрометрии был изучен состав насыщенных и ароматических фракций до и после воздействия на породу СКВ. Относительное количество различных типов соединений в насыщенных и ароматических фракциях представлено в таблице 2.

Основную долю в составе исходных насыщенных фракций занимают н-алканы и изопреноиды (67,33 и 85,15%) по сравнению с другими группами соединений. Выявлена общая закономерность: воздействие СКВ на образцы исследуемых пород приводит к увеличению в насыщенных фракциях содержания н-алканов и изопреноидов до 80,38 и 93,25%, соответственно, и снижению содержания стеранов, тритерпанов, алкилтриметилбензолов и моноароматических стероидов, по сравнению с исходными образцами.

Ароматическая фракция нефти Ромашкинского месторождения отличается от Бавлинской более высоким содержанием бензотиофенов (61,02 против 0,00%) и нафталинов (23,55 против 19,41%). В составе Бавлинской нефти преобладают алкилтриметилбензолы (44,21%) и дибензотиофены (23,86%). Преобразованные в СКВ ароматические фракции отличаются от исходных снижением доли алкилтриметилбензолов, нафталинов и бензотиофенов и значительным увеличением содержания фенантронов и дибензотиофенов.

Таким образом, результаты исследований показали, что исходный состав образцов пород Ромашкинского

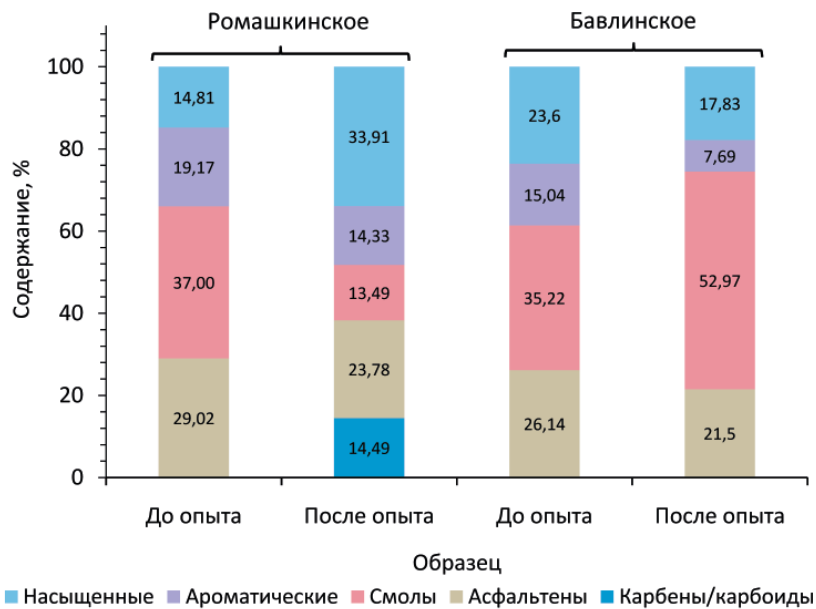


Рис. 2. Групповой состав нефтей до и после воздействия на породу СКВ.

Таблица 2

Относительное количество различных типов соединений в насыщенных и ароматических фракциях до и после воздействия на породу СКВ

Соединения (характеристические ионы)	Ромашкинское		Бавлинское	
	до опыта	после опыта	до опыта	после опыта
<i>Насыщенные</i>				
Н-алканы и изопреноиды (m/z 57+113)	67,33	80,38	85,15	93,25
Стераны (m/z 217)	0,73	0,25	1,19	0,72
Тритерпаны (m/z 191)	4,30	1,32	6,67	5,28
Алкилтриметилбензолы (m/z 133)	23,46	17,60	4,12	0,00
Моноароматические стероиды (m/z 253)	4,18	0,44	2,87	0,75
<i>Ароматические</i>				
Алкилтриметилбензолы (m/z 133)	1,94	0,70	44,21	13,04
Нафталины (m/z 128+142+156+170+184)	23,55	17,80	19,41	5,64
Фенантрены (m/z 178+192+206)	4,85	15,68	12,51	42,64
Бензотиофены (m/z 147+161+175)	61,02	37,45	0,00	0,00
Дибензотиофены (m/z 184+198+212)	8,64	28,37	23,86	38,68

и Бавлинского месторождений влияет на характер разложения смолисто-асфальтеновых веществ нефти и керогена. Воздействие СКВ на образец породы из отложений доманикитов Ромашкинского месторождения приводит к накоплению в составе извлекаемой из нее сланцевой нефти насыщенных углеводородов и высокоуглеродистых веществ типа карбенов-карбоидов. Преобразованная сланцевая нефть образца породы из отложений доманикоидов Бавлинского месторождения отличается увеличением содержания смол более чем в 1,5 раза. В составе преобразованных в СКВ насыщенных и ароматических фракций исследуемых пород наблюдается общая закономерность: доля н-алканов, фенантронов и дибензотиофенов увеличивается, по сравнению с исходными образцами пород. Образующиеся углеводородные и неорганические газы способствуют эффективному нефтеизвлечению из слабопроницаемых коллекторов. Однако образующиеся карбены-карбоиды могут снижать проницаемость пластов, а газ CO_2 влиять на процессы карбонизации, протекающие в окружающей среде.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-35-90112.

Литература

1. Хисамов Р.С. и др. Перспективы нефтеносности доманиковых отложений Волго-Уральской нефтегазоносной провинции // Нефтяное хозяйство. 2017. №. 6. С. 10–14.
2. Муслимов Р.Х. Новые геологические идеи – основа поступательного развития минеральносырьевой базы углеводородов в XXI столетии в старых нефтедобывающих районах России // Георесурсы. 2012. № 5 (47).
3. Цветков Л.Д., Киселева Н.Л., Цветков Д.Л. Нефтегазоматеринские Сланцевые Толщи Мира. 2015. 492 с.

4. Плотникова И.Н. Геолого-геофизические и геохимические предпосылки перспектив нефтегазоносности кристаллического фундамента Татарстана. Недра, 2004.
5. Kayukova G.P. et al. Influence of Hydrothermal and Pyrolysis Processes on the Transformation of Organic Matter of Dense Low-Permeability Rocks from Domanic Formations of the Romashkino Oil Field. Geofluids, 2018. Vol. 2018.
6. Хисамов Р.С. и др. Технология многостадийного гидроразрыва пласта в горизонтальных скважинах: опыт разработки коллекторов Shaly Carbonates в США и возможность адаптации для месторождений Республики Татарстан // Георесурсы, 2017. № 19 (3). С. 186–190.
7. Savel'ev V.V. et al. Effects of mechanical treatment and water under supercritical conditions on oil-Saturated sandstone. Solid Fuel Chem. Springer, 2011. № 45 (2). P. 135.
8. Nasyrova Z.R. et al. Conversion of high-carbon Domanic Shale in sub- and supercritical water. Energy & Fuels, 2020. № 34 (2). P. 1329–1336.
9. Li N., Yan B., Xiao X.M. A review of laboratory-scale research on upgrading heavy oil in supercritical water. Energies, 2015. Vol. 8, № 8. С. 8962–8989.
10. Закирова З.Р. и др. Акватермолиз альтернативных источников нефти в условиях сверхкритического состояния воды // Вестник Казанского технологического университета. 2017. Т. 20. № 5.
11. Savage P.E. Organic Chemical Reactions in Supercritical Water. Chemical Review, 1999. Vol. 99. № 2–3. P. 603–621.
12. Brunner G. Near critical and supercritical water. Part I. Hydrolytic and hydrothermal processes. The Journal of Supercritical Fluids, 2009. Vol. 47. № 3. P. 373–381.
13. Kiryachek V.G. et al. Method of extraction of oil-kerogen containing reservoirs and technological complex for its implementation. R.U. Pat. No. 2671880. 2018.
14. Каюкова Г.П. и др. Генерация углеводородов при гидротермальных превращениях органического вещества доманиковых пород // Химия и технология топлив и масел. 2016. (2). С. 21–28.
15. Антупенко В. Р., Баканова О.С., Кауанов Р.С. Характеристика термической устойчивости масел природных битумов и нефтей // Известия Томского политехнического университета. 2019. Т. 330. № 5.
16. Каюкова Г.П. и др. Влияние природных минералов-пирита и гематита на преобразование органического вещества доманиковой породы в гидротермальных процессах // Нефтехимия. 2019. Т. 59. № 1. С. 28–38.

ИННОВАЦИОННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ВАНАДИЯ НА РАЗРАБАТЫВАЕМЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ ТЯЖЕЛОЙ ВЫСОКОВЯЗКОЙ НЕФТИ

¹Д. Нукунов, ²Р.З. Мухаметшин, ³С.А. Пунанова

¹ТОО «Kaz-Waterhunters», г. Актау, Республика Казахстан, nukenov_d@mail.ru, ²Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, ³Институт проблем нефти и газа РАН, г. Москва

Введение

В настоящем исследовании рассмотрены проблемы добычи тяжелых высоковязких промышленно ванадиеносных нефтей, которые являются источником получения металлов и УВ сырья. Отмечается негативное влияние ванадия на окружающую среду, как потенциально токсичного элемента, и необходимость проведения мониторинга его содержания для защиты экологической ситуации регионов при разработке месторождений. В настоящее время эта проблема выходит на первый план в связи с необходимостью **декарбонизации процессов переработки нефти**. В связи с этим, обсуждается вопрос о создании и применении **инновационных экологически безопасных технологий** извлечения металлов, в частности, ванадия, из подобных нефтей. Известно, что наличие металлов-примесей в сырой нефти затрудняет дальнейшую её переработку, так как металлы (например, ванадий, никель, железо) при каталитическом крекинге являются «ядами» для катализаторов, мешают крекингу нефти, вызывают коррозию оборудования, снижают срок службы турбореактивных, дизельных, газотурбинных двигателей и котельных установок, поскольку при сгорании ванадийсодержащих топлив адгезионно- и коррозионно активные неорганические соединения ванадия являются одной из главных причин интенсивного золотого зноса и коррозии высокотемпературных поверхностей. Однако при этом ванадий, являющийся очень дорогим металлом – широко используется в качестве легирующей добавки в процессе производства специальных сортов стали, а также как катализатор в химической промышленности [1, 2].

Регионы развития тяжелых высоковязких нефтей, обогащенных металлами

Образование тяжелых нефтей и природных битумов связано с влияниями современного или древнего гипергенеза, при которых нефти подвергаются процессам физического выветривания, неорганического окисления, вымывания водами (промывания), биодegradации и осернения, т.е. процессам вторичного их преобразования. Накопление ванадия также происходит в связи с гипергенезом и вторичным обогащением нефти металлами. В зоне гипергенеза под действием природных процессов изменяются не только физико-химические свойства нафтидов и их углеводородный состав, но и содержание металлов. В результате потери легких фракций в нафтидах значительно возрастает абсолютная концентрация элементов, связанных со смолисто-асфальтовыми веществами – V, Ni, Co, Mo, Cr, Si и др. [3, 4].

Примеры регионов с тяжелыми нефтями, обогащенными ванадием, показаны в табл. 1. Во многих странах