

А. Ю. Дмитриева, М. В. Залитова, М. И. Старшов,
М. Х. Мусабилов

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСНОВНЫХ ПРИЧИН ОБРАЗОВАНИЯ ВЯЗКИХ (АНОМАЛЬНЫХ) НЕФТЕЙ

Ключевые слова: высоковязкая нефть, реологические свойства, коллоидные системы, асфальтены, полимерные добавки.

Рассматриваются основные причины образования вязких (аномальных) нефтей, а именно объемной структурной сетки из частиц асфальтенов, смол, парафинов. Обозначена актуальность применения новых подходов в области разработки технологий добычи высоковязких нефтей. Описаны основные химические и физические способ снижения вязкости добываемой нефти.

Keywords: viscous oil, rheological properties, the colloidal system, asphaltenes, polymeric additives.

The basic causes of the viscous (abnormal) oils, namely bulk structural grid of particles of asphaltenes, resins, paraffins. Designated by topical application of new approaches in the development of technologies for production of high viscosity oils. The basic chemical and physical method of reducing the viscosity of crude oil.

В настоящее время в старых нефтедобывающих регионах заканчивается период добычи «легкой» нефти. Данное обстоятельство связано с выработкой запасов и изменением состава и физических свойств природных нефтей.

В Республике Татарстан и прилегающих нефтяных регионах ведется разведка и начата добыча высоковязких нефтей, вязкость которых достигает несколько тысяч мПа·с. Эксплуатация месторождений высоковязких нефтей (ВВН) значительно отличается от эксплуатации месторождений легкой нефти и перенос традиционных технологий разработки месторождений на объекты ВВН, как правило, не дает положительных результатов [1].

Для месторождений Республики Татарстан запасы карбонатных коллекторов составляют 35-40 % от разведанных запасов. Однако извлекаемые запасы этих отложений достигают на данное время всего лишь 10-15 %. Указанное обстоятельство объясняется низкими коллекторскими свойствами и высокой неоднородностью пластов-коллекторов по составу и структурно-текстурным признакам. Не менее важным фактором, осложняющим разработку нефтяных месторождений и делающим нефти трудноизвлекаемыми, является высокая вязкость вмещающей нефти, содержащей значительное количество смол, асфальтенов, парафинов, обуславливающих высокую степень структурированности нефти [2].

Таким образом, необходимы новые подходы в области разработки технологий добычи ВВН. Для этого должен быть создан банк данных, содержащий максимальное количество сведений о физико-химических и реологических свойствах исследуемых нефтей, среди которых все чаще встречаются ВВН с аномальными, неизученными реолого-фильтрационными свойствами.

Тяжелые нефти и природные битумы характеризуются как негативное для традиционной нефтепереработки сырье в основном за счет повышенного содержания асфальтенов, смол, гетероатомных сера-, азот-, кислородсодержащих соединений [3].

В связи с разработкой крупных месторождений парафинистых нефтей с использованием законтурного и внутриконтурного заводнений возник вопрос об изменении свойств нефти в пористой среде и скважинах при охлаждении, окислении и выделении из нее растворенного газа. Охлаждение нефти до температуры ниже температуры насыщения парафином сопровождается образованием пространственных структур, вследствие чего нефть приобретает структурно-механические свойства. Вязкость подобных нефтей оказывается непостоянной, зависящей от напряжения сдвига. Аномалии вязкости особенно заметны при малых скоростях сдвига. Такие нефти называются аномальными, имея в виду нарушение линейных законов фильтрации при их течении и деформации с малыми скоростями [4].

Нефть представляет собой сложную систему, состоящую из компонентов с разными составом и свойствами. Вязкость нефти зависит от содержания в ней газообразных, жидких и твердых веществ, а также от степени дисперсности последних, по которым нефть относят к коллоидным системам. Дисперсную фазу этой системы составляют твердые компоненты, а дисперсионную среду – жидкие углеводороды с растворенными в них газами. При большой концентрации в нефти твердой дисперсной фазы нефть обладает четко выраженными свойствами коллоидных растворов. У таких нефтей наблюдаются аномалии вязкости: последняя зависит от напряжения сдвига и меняется в широких пределах при изменении скорости течения. Известно, что подобные аномалии вязкости обусловлены образованием в жидкости структуры из твердых частиц (механических примесей) или высокомолекулярных веществ, таких как смолистоасфальтеновых веществ (САВ), парафина, органических ПАВ, металлопорфириновых комплексов.

Причиной аномалии вязкости нефтей с большим содержанием САВ может быть образование объемной структурной сетки из частиц асфальтенов, смол, парафинов.

Нефтяные смолы представляют собой сложные конденсированные циклические системы, содержащие гетероатомы и имеющие маэобразную консистенцию с большой молекулярной массой (до 1200), содержание которых в нефтях может составлять 20-30 % (массовые доли) и более [5].

Еще большую молекулярную массу имеют асфальтены (до 10000) и более. Последние образуют сложные ассоциаты, на поверхности которых адсорбируются смолы. Установлены основные особенности химического состава асфальтенов. Их систематизировали в систему, называемую моделью Yen-Mullins. Названная модель описывает состав молекул асфальтенов, а также агрегатов асфальтенов, которые обычно встречаются в пластовой нефти. Асфальтены представляют собой сложную смесь компонентов с определенным интервалом молекулярных масс. Кроме молекулярной массы, модель Yen-Mullins описывает преобладающую структуру молекул и агрегатов асфальтенов. Данная модель обобщена (иллюстрирована) на рис. 1. Молекулы асфальтенов имеют средний размер 1,5 нм, но существуют преимущественно в виде наноагрегатов, состоящих из шести молекул. Наноагрегаты имеют размер от 2 до 3-4 нм. При более высоком содержании асфальтенов, как например в «тяжелых» нефтях, наноагрегаты объединяются и образуют кластеры размером 5-7 нм.

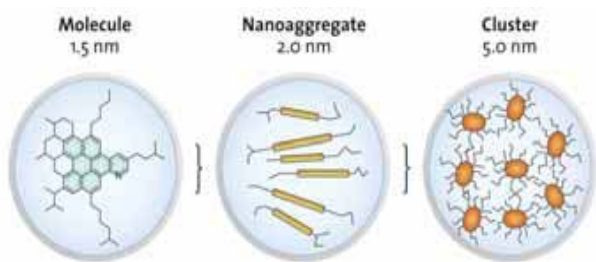


Рис. 1 – Модель Yen-Mullins

Определение химического строения асфальтенов позволило вывести уравнение состояния, описывающее градиенты содержания асфальтенов по мощности пластов. Данное уравнение называют уравнением состояния Flory-Huggins-Zuo (FHZ), в котором учитываются три силы, приводящие к появлению градиентов асфальтенов: сила тяжести, энтропия и растворимость [6].

Градиенты силы тяжести появляются в результате разности плотностей асфальтенов и остальной нефти, при этом более плотные асфальтены отесняются в нижнюю часть залежи. Наблюдаются залежи с большим градиентом содержания асфальтенов, например 15-кратное изменение содержания асфальтенов в интервале 100 м. Пробы асфальтенов отбирались из залежи с большим градиентом содержания асфальтенов – от 2 % (масс.) в верхней части залежи до 30 % (масс.) в нижней части залежи.

Асфальтены можно трактовать как фракцию нефти, растворимую в таких ароматических

растворителях как бензол или толуол, и не растворимую в таких алифатических растворителях, как пентан или гептан. Они представляют собой сложную смесь, содержащую такое большое количество специфических компонентов, которые трудно определить даже с помощью самых современных аналитических методов. Кроме того, асфальтены являются нелетучими соединениями, поэтому они не поддаются оценке такими методами, как, например, хроматография, которая эффективна для оценки более легких фракций нефти [7].

Таким образом, в нефтях с высоким содержанием асфальтенов и смол образуются крупные агломераты, формирующие структурные линейные и сшитые коллоидные системы, которые существенно повышают вязкость нефти.

Снижение вязкости добываемой нефти достигается следующими химическими и физическими способами:

- добавка маловязких углеводородов, растворителей;
- добавка ПАВ-деэмульгаторов;
- добавка ПАВ-депрессаторов;
- добавка полимеров;
- разрушение структуры ультразвуком;
- раздельная добыча нефти и воды;
- повышение температуры.

Наиболее перспективными считаются химические методы (добавка ПАВ, растворителей, полимеров).

При перекачке высоковязкой нефти в ее поток вводятся специальные растворимые полимерные добавки, которые противостоят образованию турбулентности в потоке жидкости (ламинизируют поток). При их использовании появляется возможность за счет снижения потерь на трение при перекачке или подъеме жидкости из скважины уменьшить число насосных станций или снизить энергетические затраты на добычу и подъем нефти. Для использования этих добавок (путем дозирования в поток поднимаемой с забоя высоковязкой нефти) обязательно нужны предварительные исследования по моделированию процесса и изучению влияния гравитационных сил на процесс. В скважинных условиях необходимо изучить возможность дозирования антитурбулентных присадок или прямо на забое, или непосредственно перед насосом, или после насоса.

Использование химических реагентов является эффективным средством и для решения другой проблемы – транспортировки высоковязкой застывающей нефти. И хотя доля последней в общем потоке добываемого углеводородного сырья в РФ невелика, затраты на перекачку весьма значительны. Более того, открытые месторождения парафинистой нефти характеризуются еще и сложными природно-климатическими условиями, требующими специальных мероприятий и дополнительных средств для доставки сырья к месту переработки. В этом случае эффективно использование полимерных присадок депрессорного типа. Их использование сокращает

энергозатраты на перекачку, увеличивает производительность и пропускную способность нефтепроводов, снижая уровень отложения парафина на стенках труб и резервуаров, улучшая работу скважин на нефтепромыслах. Несомненно, научные исследования должны показать перспективность и возможность технической реализации дозирования таких химических реагентов в поток поднимаемой нефти или в пласт в добывающих скважинах.

Присадки этого типа представляют собой растворяющиеся в нефти синтетические полимерные продукты. При смешивании их в небольших количествах с нефтью с повышенным содержанием парафина они способны изменять ее реологические свойства, особенно вязкость и напряжение сдвига.

К регуляторам вязкости нефтей (депрессорные присадки) относятся такие современные фирменные продукты, как

1. Софэксил ДП-288 - присадка депрессорная и ингибитор парафиноотложения, улучшает характеристики текучести парафиносодержащей сырой нефти при низких температурах.

2. АМ-7ПО - регулятор вязкости, реагент-депрессант, предназначен для снижения давления в трубе при перекачке парафинистых нефтей. Обеспечивает снижение давления более чем в три раза за счет снижения динамической вязкости в 4-10 раз. Является эффективным ингибитором парафиноотложений депрессорного действия, обеспечивая снижение температуры застывания нефти на 10-20 °С. Представляет собой раствор полимеров в органическом растворителе в присутствии ПАВ. Рабочая концентрация 130-150 г/т. Форма поставки – металлические бочки емкостью 200 л.

3. ORV-2 - понизитель вязкости на углеводородной основе для сырой нефти представляет собой комплексную смесь, состоящую из различных полимеров, ПАВ и других добавок. Является продуктом третьего поколения после понизителей вязкости ORV-1 и JB-5. Обладает эффектом понижения температуры застывания и вязкости для сырой нефти с содержанием парафина, битума и смолы, а также улучшенными свойствами удаления парафина. Обладает свойствами обезвоживания тяжелой сырой нефти, увлажняет стенки труб и поверхность оборудования для уменьшения трения.

Особое внимание в данном направлении следует уделить реагенту «Глейд», который представляет собой композицию из органических растворителей, смеси полимеров и смеси поверхностно-активных веществ. Реагент растворим в органической и водной фазах, может быть использован как в малообводненных, так и в высокообводненных нефтях. Эффективно снижает

давление при транспортировке парафинистых нефтей на 25-40 %, снижает температуру застывания на 15-25 °С, обладает высоким диспергирующим эффектом.

В состав «Глейд» входят:

- растворитель – смесь спиртов изостроения, обладающих эффектом пластификатора. Основной компонент – 2-этилгексанол внедряется в структуру парафинов, препятствуя кристаллизации воды.
- ПАВ – сложная композиция ПАВ полиэлектролитного типа. Увеличивает электропроводность раствора, сольватирует поверхность, меняет скорость кристаллизации парафинов.
- смесь полимеров акрилатного типа – встраивается в кристаллическую решетку парафина.
- антитурбулентная добавка – меняет режимы течения нефти в приграничных слоях.

Продукт сертифицирован и имеет допуск в технологические процессы добычи и транспорта нефти [8].

В настоящее время широко обсуждается проблема заполнения залежей нефти в несколько этапов. Появляются также работы о характерных признаках изменения состава нефтяного флюида в процессе дополнительного поступления в залежь глубинной нефти или легких углеводородных флюидов. В связи с этим всестороннее изучение механизмов формирования нефтяных залежей по данным состава и свойств добываемых и керновых нефтей, а также выявление основных факторов, ответственных за изменение вязкости нефтей из карбонатных коллекторов, является актуальным и имеет непосредственное экономическое значение для процессов разработки нефтяных месторождений.

Литература

1. М.Х. Мусабилов, Р.М. Рахманов, Ф.З. Исмагилов, Г.Н. Фархутдинов, *Нефтяное хозяйство*, 3, 74-78 (2012).
2. А.З. Тухватуллина, Автореф. дисс. канд. техн. наук, Казань, 2013. - 23 с.
3. М.Р. Якубов, С.Н. Миникаева, Д.Н. Борисов, П.И. Грязнов, Г.В. Романов, Х.Э. Харлампики, *Вестник Казанского технологического университета*, 7, 227-233 (2010).
4. А.З. Тухватуллина, Т.Н. Юсупова, А.А. Шайхутдинов, Ю.А. Гусев, *Вестник Казанского технологического университета*, 9, 560-567 (2010).
5. В.В. Девликамов, З.А. Хабибуллин, М.М. Кабиров, *Аномальные нефти*. Недра. Москва, 2007. 168 с.
6. А.Е. Померанс, *Нефтегазовые технологии*, 9, 13-21 (2013).
7. Б.М. Рыбак. *Анализ нефти и нефтепродуктов*. Техническое изд-во нефтяной и горно-топливной лит-ры. Москва, 2002. 887 с.
8. В.А. Золотухин, *Хим. и нефтегазовое машиностроение*, 10, 8-11 (2004).