

УДК 622.276

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НЕИОНОГЕННОГО
ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА НА СОСТОЯНИЕ
ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В НЕФТИ ПРИ МОДЕЛИРОВАНИИ
СКВАЖИННЫХ УСЛОВИЙ**

**AN IMPACT ANALYSIS OF A NON-IONIC SURFACTANT
ON THE ORGANICS STATE IN AN OIL SAMPLE WHEN
MODELLING DOWNHOLE CONDITIONS**

Стручков И.А., Рогачев М.К.

**ФГБОУ ВПО Национальный минерально-сырьевой университет
«Горный», г. Санкт-Петербург, Российская Федерация**

I.A. Struchkov, M.K. Rogatchev

**FSBEI NPE National University of Mineral Resources “Gorny”,
Saint Petersburg, the Russian Federation**

e-mail: StruchkovIA@gmail.com

Аннотация. В работе поставлена проблема структурообразования в нефтяных дисперсных системах в скважинных условиях, которая является причиной аномалий вязкости нефти, образования органических отложений на промыслах, стабилизации водонефтяных эмульсий при добыче обводненных пластовых флюидов. Выбран объект исследования, удовлетворяющий поставленной проблеме, для оценки на нем действия неионогенного поверхностно-активного вещества (НПАВ), представляющего собой продукт взаимодействия ненасыщенных жирных кислот и сложных этиленаминов, аминспиртов (активная основа) в органическом растворителе.

На основании выполненных исследований определены условия начала осаждения асфальтенов в образце глубинной пробы нефти

(изотермическое снижение давления при пластовой температуре). Комплексом методов («капиллярным», фотоколориметрическим) подтверждено проявление пептизирующего действия НП АВ на структурообразующие компоненты нефти (асфальтены), а также произведено обоснование оптимальной дозировки реагента в нефть для ингибирования образования твердых органических отложений в скважинных условиях.

Двумя независимыми методами (метод рассеяния света и микроскопия под высоким давлением с программным гранулометрическим анализом) определено влияние давления на температуру насыщения нефти парафином в исходной пробе и пробе с добавлением НП АВ. Выдвинуто предположение о том, что с увеличением давления ранняя кристаллизация высокомолекулярных парафиновых углеводородов при снижении температуры обусловлена ростом плотности их упаковки и увеличением энергии межмолекулярного взаимодействия. Сделан вывод о том, что снижение температуры насыщения глубинной пробы нефти парафином при добавлении рассмотренного реагента происходит в результате пептизации частиц асфальтенов и перераспределения парафинов между множественными центрами кристаллизации.

Все лабораторные испытания проводились в соответствии с общепризнанными методиками.

Abstract. In this study a gelation problem in oil disperse systems under downhole conditions which is a cause of oil viscosity anomalies, formations of organic deposits on oilfields, stabilizing of water-in-oil emulsions during the production of water-cut reservoir fluids is set up. The object of the study compliant with the task in hand for estimation of a non-ionic surfactant operating that is a reaction product of unsaturated fatty acids and complex ethylenamines, hydroxy amines (an active base) in an organic solvent is selected.

On the basis of the performed studies conditions of an asphaltene precipitation onset in a live oil sample (an isothermal pressure depletion under reservoir temperature) are determined. Appearance of peptizing effect of the reagent on gel forming oil components (asphaltenes) is confirmed, and also a foundation of an optimal dosage of the inhibitor for prevention of solid organic deposits formation in the downhole conditions are effected by a complex of methods ("capillary technique", photolorimetric analysis).

By two independent methods (a method of light scattering and microscopy under high pressure with particle size distribution analysis) effect of pressure on paraffin saturation point in an original oil sample and oil sample with addition of the reagent is estimated. An assumption that with pressure increasing early crystallisation of high-molecular paraffin hydrocarbons at temperature drop is caused by growth of their packaging density and rise of intermolecular interaction energy is made. A conclusion that drop of paraffin saturation point on addition of the examined inhibitor to the live oil sample results from peptization of the asphaltene particles and redistribution of paraffin between multiple crystallization grains is drawn.

All laboratory research were carried out according to the conventional techniques.

Ключевые слова: нефтяная дисперсная система, асфальтены, флокуляция, агрегаты, парафины, органические отложения, реагент-диспергатор.

Key words: oil dispersed system, asphaltenes, flocculation, aggregates, paraffins, organic deposits, dispersing agent.

Современный этап развития отечественной нефтедобывающей промышленности сопровождается увеличением количества асфальтенов, смол и парафинов в составе добываемой нефти как в результате техногенного изменения залежей, так и введения в разработку все большей

доли трудноизвлекаемых запасов [1]. Структурообразующие компоненты являются причиной образования твердых органических отложений на поверхности скважинного оборудования, в системе сбора и подготовки нефти [2, 3]. На сегодняшний день наиболее перспективными методами борьбы с данной проблемой являются химические методы, благодаря их непрерывному совершенствованию и универсальности применяемых композиций.

Целью данной работы является определение влияния неионогенного ПАВ, представляющего собой продукт взаимодействия ненасыщенных жирных кислот и сложных этиленаминов, аминспиртов (активная основа) в органическом растворителе, на состояние органических веществ в нефти комплексом методов при моделировании скважинных условий.

В качестве объекта исследования была выбрана нефть плотностью 834 кг/м^3 с содержанием смол 4,68 % масс., асфальтенов 1,48 % масс. и парафинов 4,87 % масс. одного из месторождений, осложненного рассмотренными выше проблемами.

Для подтверждения актуальности поставленной проблемы был проведен эксперимент по определению условий начала осаждения асфальтенов в образце глубинной пробы нефти (изотермическое снижение давления при пластовой температуре). Результаты проведенных исследований представлены на рисунках 1-4.

Основными параметрами глубинной пробы нефти являлись:

1. Пластовая температура $47,46 \text{ }^\circ\text{C}$, пластовое давление 18,4 МПа.
2. Глубина отбора 1800-1880 м.
3. Газовый фактор по замерам однократного разгазирования $32,28 \text{ м}^3/\text{т}$.

В лабораторных исследованиях условий образования асфальтеновых частиц в образце глубинной пробы нефти были использованы метод рассеяния света (в ближней инфракрасной области спектра) и микроскопия под высоким давлением с программным гранулометрическим анализом. Совместное использование двух независимых методов исследования

применяется для повышения точности определения условий образования органических отложений в образце нефти.

На рисунке 1 приведена зависимость приращения объема системы от давления при пластовой температуре ($47,5\text{ }^{\circ}\text{C}$). На рисунке отчетливо виден перегиб (данные основного насоса РVT ячейки) при давлении $3,9\text{ МПа}$, что свидетельствует о выделении газообразных компонентов нефти. В связи с этим значение $3,9\text{ МПа}$ является давлением насыщения нефти газом.

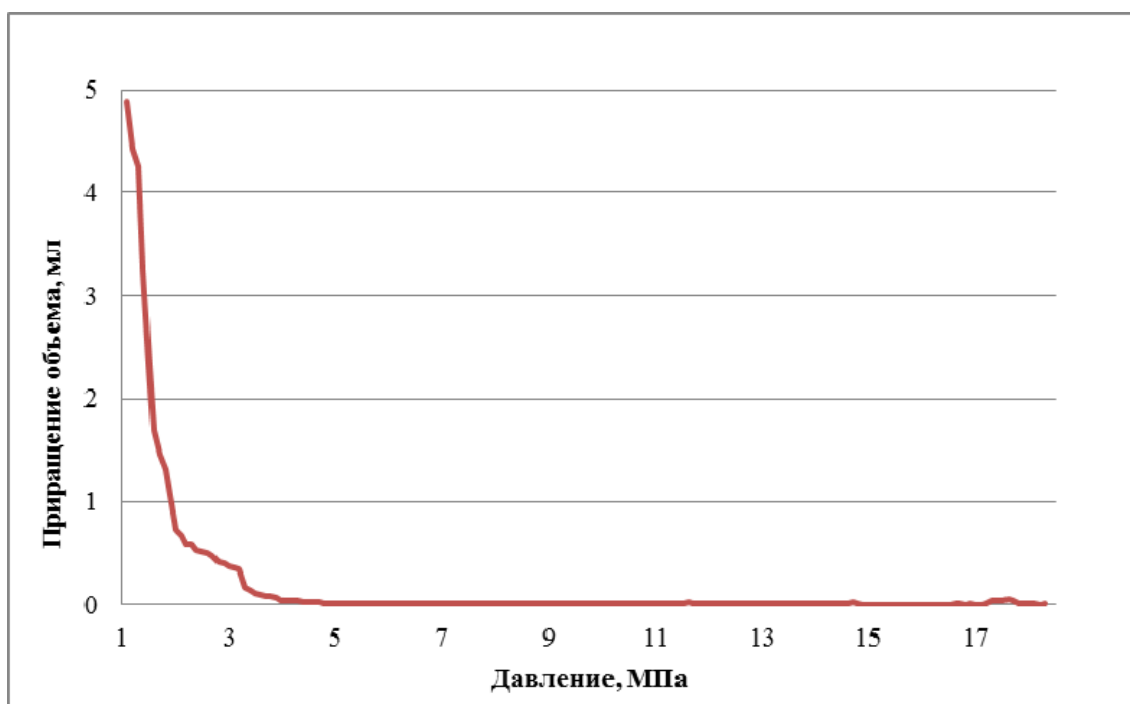


Рисунок 1. Зависимость приращения объема системы от давления при пластовой температуре ($47,5\text{ }^{\circ}\text{C}$)

На рисунке 2 приведена зависимость энергии проходящего лазерного излучения и количества частиц от давления при пластовой температуре ($47,5\text{ }^{\circ}\text{C}$).

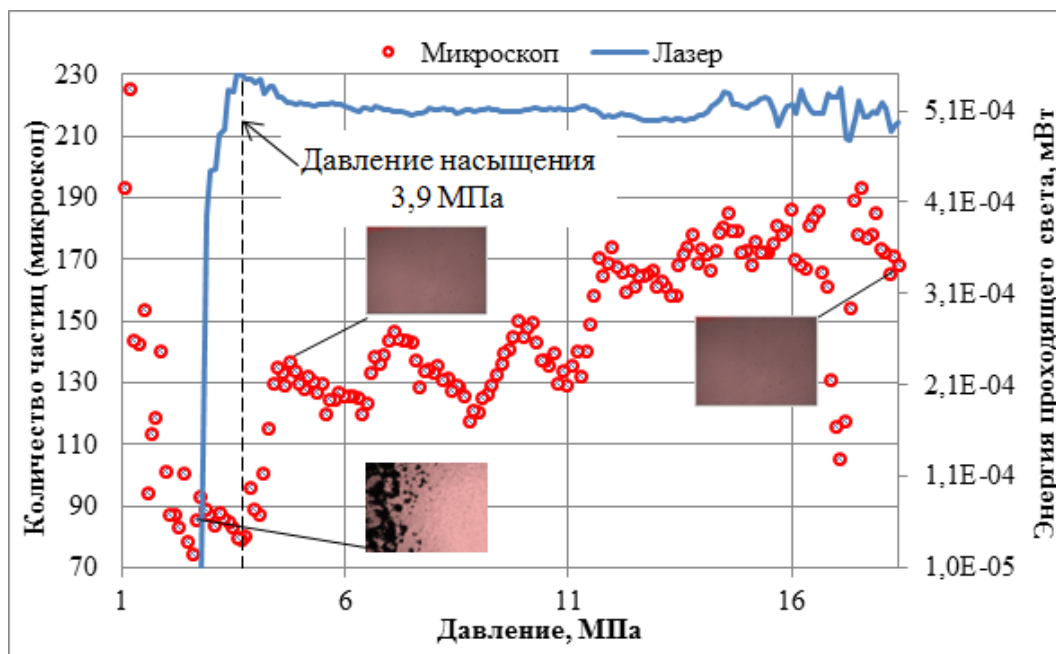


Рисунок 2. Зависимость энергии проходящего лазерного излучения и количества частиц от давления при пластовой температуре (47,5 °С)

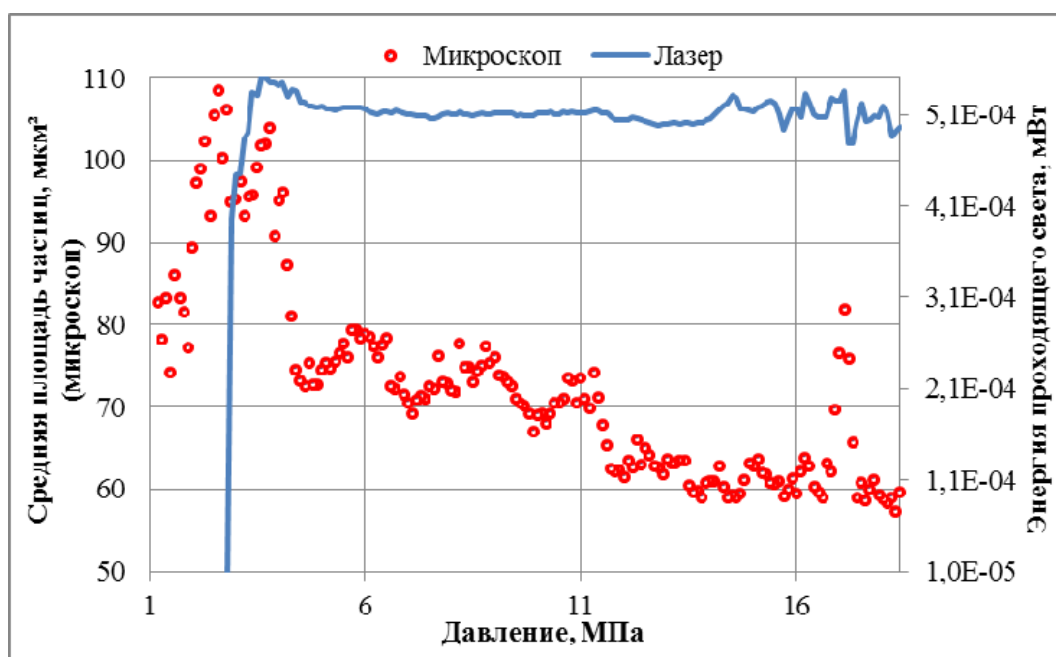


Рисунок 3. Зависимость энергии проходящего лазерного излучения и средней площади частиц от давления при пластовой температуре (47,5 °С)

На рисунке 3 приведена зависимость энергии проходящего лазерного излучения и средней площади частиц от давления при пластовой температуре (47,5 °С). Анализ показаний двух методов дает давление начала осаждения асфальтенов 3,8 МПа (при давлении насыщения нефти газом 3,9 МПа), что соответствует начальному плавному снижению

энергии проходящего света и визуальному обнаружению первых частиц асфальтенов. При давлении ниже 3,8 МПа начинается образование агрегатов выпавших асфальтеновых частиц, что вызывает резкое уменьшение энергии проходящего света. Изменение компонентного состава нефти в результате потери легких углеводородных фракций из-за разгазирования служит причиной изменения растворяющей способности нефтяной дисперсной системы по отношению к ее высокомолекулярным компонентам, что вызывает фазовые переходы. Это может привести к утончению сольватных оболочек, образованных смолами вокруг асфальтеновых частиц, и, в конечном счете, к укрупнению последних [4]. Данные программного гранулометрического анализа подтверждают, что максимальные размеры частиц наблюдаются при давлении 2,8 МПа.

Наличие количества частиц, определенного программным гранулометрическим анализом при давлениях выше давления насыщения нефти газом, связано с присутствием в нефти капель воды и различного рода механических примесей.

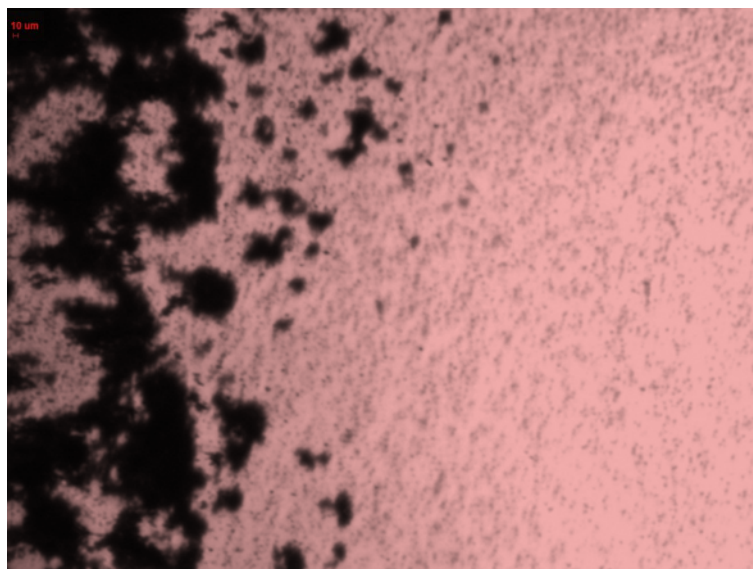


Рисунок 4. Микрофотография образца нефти при заданных термобарических условиях (температура 47,5 °С, давление 2,8 МПа)

На рисунке 4 представлена микрофотография, полученная микроскопией под высоким давлением, которая визуалью подтвердила

образование агрегатов асфальтовых частиц (со средней площадью 106 мкм^2) при давлении 2,8 МПа.

Для оценки действия реагента на асфальтены в нефти авторами работы был использован «капиллярный» метод, качественным показателем которого выступает коэффициент флокуляции K_f . Методика проведения эксперимента подробно описана в [5-7].

На рисунке 5 представлен график зависимости K_f от содержания НПАВ в нефти.

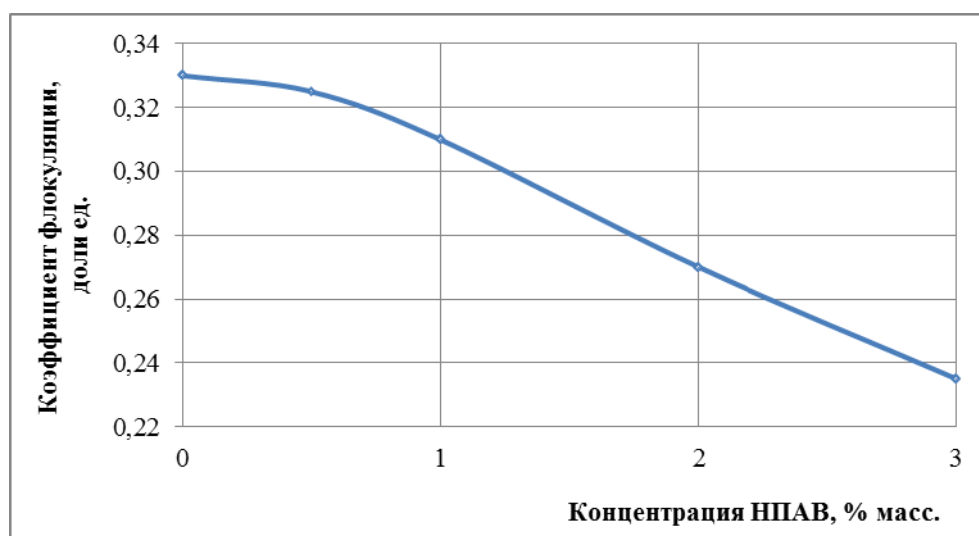


Рисунок 5. Зависимость коэффициента флокуляции K_f асфальтенов в нефти от содержания в ней НПАВ

Исследование показало, что при добавлении к нефти неионогенного ПАВ коэффициент флокуляции K_f значительно уменьшается. Это объясняется следующим фактом: молекулы реагента, адсорбируясь на поверхности асфальтенов, пептизируют образованные ими агрегаты, за счет чего увеличивается дисперсность частиц. Благодаря этому реагент способен уменьшать прочность бронирующих оболочек водонефтяных эмульсий, стабилизированных асфальтенами, и влиять на реологические характеристики нефти.

В качестве дополнительного метода контроля за дисперсностью асфальтовых частиц в НДС авторы работы использовали

фотоколориметрический метод. Эксперимент проводился на спектрофотометре UNICO 2100.

Сначала определялась оптическая плотность исходной нефти в диапазоне длин волн от 325 нм до 1000 нм (рисунок 6) в кюветах толщиной 1 мм. В связи с высокой чувствительностью прибора методикой и разработчиками оборудования предусмотрено разбавление нефти оптически менее плотным растворителем, вклад которого в уменьшение оптической плотности раствора нефти при исследовании учитывается параллельной установкой кюветы сравнения, наполненной растворителем, относительно которой прибор настраивается и обнуляет данные. В качестве разбавителя использовался н-гептан, как известно, осаждающий асфальтены.

В образцах проб растворялся НП АВ в концентрациях 1-3 % масс., и они вместе с исходной нефтью ставились на подогрев в герметично закрытых емкостях до 40 °С в течение 2-3 часов. Термообработка способствует ускорению процесса растворения реагента в углеводородной фазе. Измерения проводились после охлаждения нефти и смеси ее с реагентом до комнатной температуры (25 °С).

На рисунке 6 представлена зависимость коэффициента светопропускания и оптической плотности исходной нефти от длины волны излучения.

В связи с попаданием максимума на кривой зависимости оптической плотности от длины волны излучения (рисунок 6) за область чувствительности прибора (оптическая плотность исследуемой среды превысила значение 2,5) было принято решение снимать спектр длин волн от 360 нм до 610 нм для остальных проб с добавкой реагента при неизменной концентрации нефти (0,063 % масс.) в растворе с н-гептаном. В связи с проведением относительного качественного анализа данное решение не повлияет на выявленную в ходе эксперимента тенденцию.

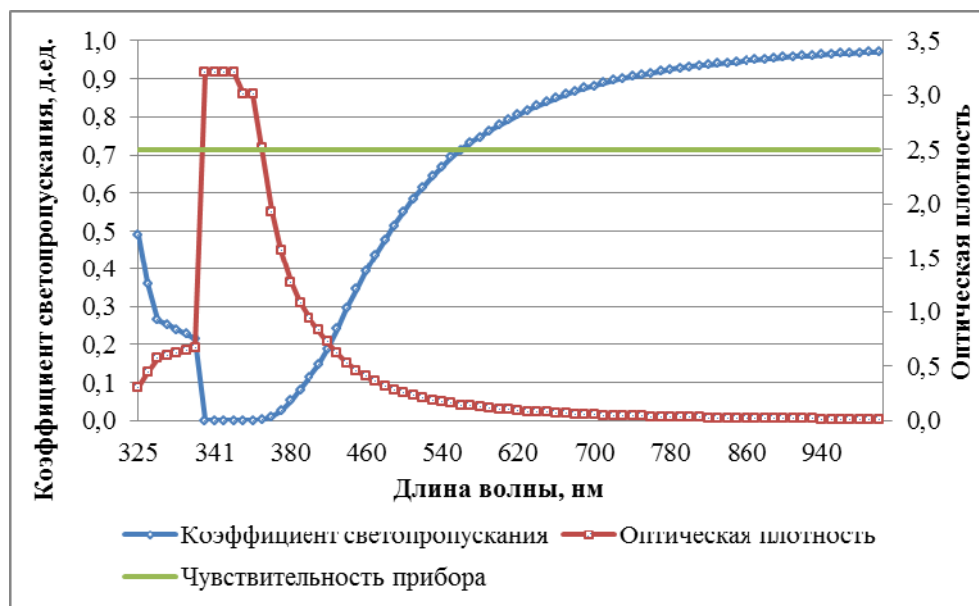


Рисунок 6. Зависимость коэффициента светопропускания и оптической плотности от длины волны излучения для исходной нефти

Для учета оптической плотности реагента в пробах нефти его соответствующие концентрации были растворены в н-гептане в кюветах сравнения. На рисунке 7 показаны графики зависимости оптической плотности нефти от содержания в ней реагента в диапазоне длин волн 360-610 нм.

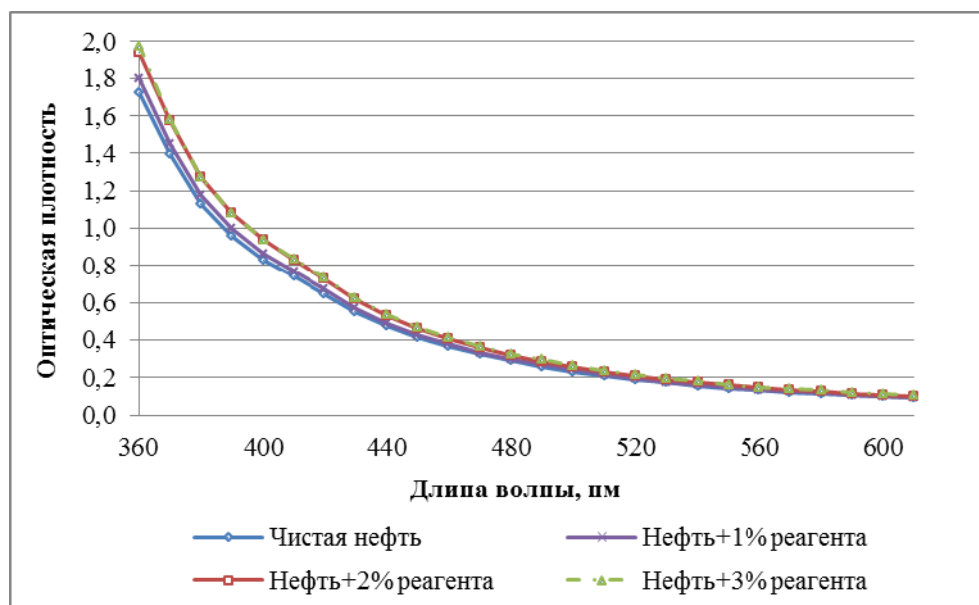


Рисунок 7. Зависимость оптической плотности нефти от длины волны излучения и от концентрации добавляемого реагента

Для всех образцов нефти в качестве основной была выбрана длина волны в 360 нм в ультрафиолетовой области спектра.

На рисунке 8 показано изменение оптической плотности нефти в зависимости от концентрации ингибитора. Если бы реагент не вступал во взаимодействие со светопоглощающими частицами, то изменений оптической плотности нефти после растворения в ней реагента не происходило бы, однако с увеличением дозировки ингибитора оптическая плотность растет при одной и той же длине волны (рисунок 8). В соответствии с законом Ламберта-Бера это происходит из-за уменьшения размера частиц асфальтенов.

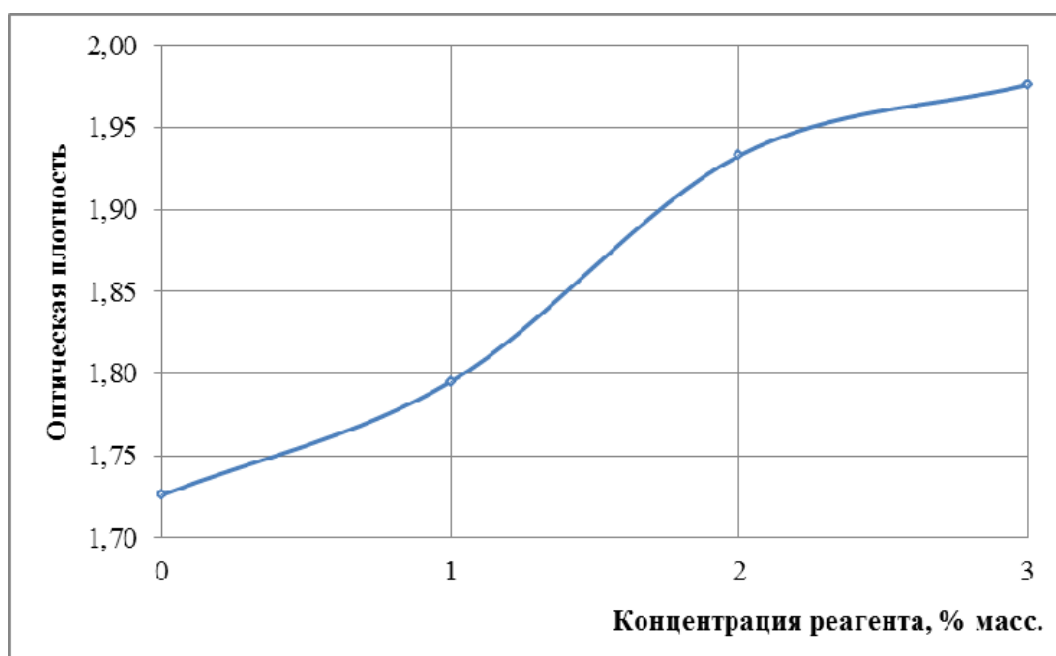


Рисунок 8. Влияние добавки реагента на оптическую плотность нефти

Оптимальной концентрацией ингибитора является 2% по массе нефти в связи с уменьшением угла наклона кривой (рисунок 8). Данное явление объясняется угасанием эффекта «связывания» реагента из-за недостатка сорбционных центров в нефти, представленных асфальто-смолистыми веществами. Относительные погрешности экспериментов не превышают 1%, о чем свидетельствуют результаты многократных измерений, проведенных с одними и теми же пробами нефти.

Произведены лабораторные эксперименты по определению влияния НПАВ в концентрации 2 % масс. на температуру насыщения нефти парафином при моделировании скважинных условий, результаты которых представлены на рисунке 9. Исследования проводились при следующих давлениях: пластовое (18,4 МПа), давление, на 10% превышающее давление насыщения нефти газом (5,6 МПа), и три промежуточных давления (8,3; 11,3; 14,9 МПа).

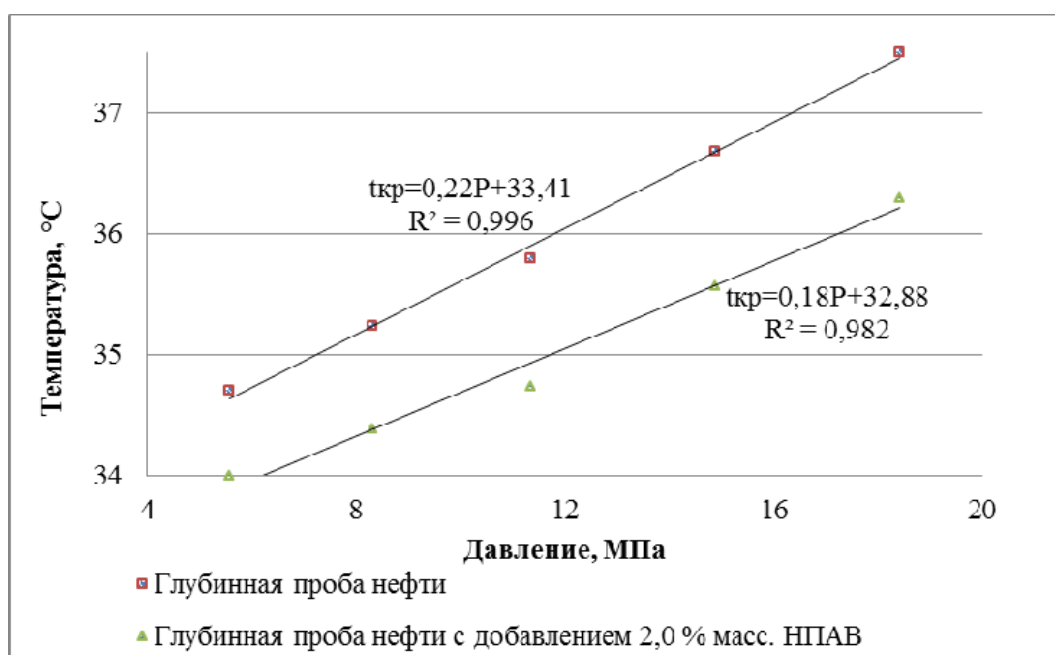


Рисунок 9. Зависимость температуры насыщения нефти парафином от давления

На рисунке 9 приведена зависимость температуры насыщения нефти парафином от давления для исходной глубинной пробы нефти и нефти с добавлением НПАВ в концентрации 2 % масс. Как видно из рисунка, величина достоверности линейной аппроксимации имеет значение, близкое к 1, что говорит о линейной зависимости температуры насыщения нефти парафином от давления в исходной пробе нефти и пробе с добавлением НПАВ. По мнению авторов, это объясняется тем, что с увеличением давления растет плотность образца пробы нефти, упаковка высокомолекулярных парафиновых углеводородов становится плотнее и увеличивается энергия межмолекулярного взаимодействия, в результате

чего возникают благоприятные условия для ранней кристаллизации парафинов при снижении температуры.

Высокая пептизирующая способность рассмотренного реагента по отношению к частицам асфальтенов приводит к образованию множественных зародышевых центров, между которыми происходит перераспределение парафинов, вследствие чего наблюдается более поздняя кристаллизация последних.

Выводы

1. Двумя независимыми методами («капиллярным», фотоколориметрическим) доказано пептизирующее действие неионогенного ПАВ, представляющего собой продукт взаимодействия ненасыщенных жирных кислот и сложных этиленаминов, аминспиртов (активная основа) в органическом растворителе, на структурообразующие компоненты нефти – асфальтены, а также обоснована его оптимальная дозировка в нефть для ингибирования образования твердых органических отложений в скважинных условиях.

2. Доказано снижение температуры насыщения глубинной пробы нефти парафином при добавлении НПАВ.

Список используемых источников

1 Асфальтосмолопарафиновые отложения в процессах добычи, транспорта и хранения / Иванова Л.В. [и др.] // Нефтегазовое дело: электрон. науч. журн., 2011. № 1. URL: http://www.ogbus.ru/authors/IvanovaLV/IvanovaLV_1pdf. С. 268–284 (дата обращения: 10.10.2014).

2 Тронов В.П. Механизм образования смоло-парафиновых отложений и борьба с ними. М.: Недра, 1970. 192 с.

3 Binshan Ju. et al. 2010. Modeling Formation Damage and Wettability Alteration Induced by Asphaltene Precipitation and Their Effects on Percolation Performances During Oil Production. SPE J.: 1-12. SPE-129803.

4 Branco V.A.M., Mansoori G.A., De Almeida Xavier L.C., Park S.J. and Manafi H. 2001. Asphaltene flocculation and collapse from petroleum fluids. *J. Petrol. Sci. & Eng.*, Vol. 32, pp. 217–230.

5 Рогачев М.К., Кондрашева Н.К. Реология нефти и нефтепродуктов: учеб. пособие. Уфа: УГНТУ, 2000. 89 с.

6 Рогачев М. К., Стрижнев К. В. Борьба с осложнениями при добыче нефти. М: ООО “Недра-Бизнесцентр”, 2006. 295 с.

7 Позднышев Г.Н. Стабилизация и разрушение нефтяных эмульсий. М: Недра, 1982. 221 с.

References

1 Asfaltosmoloparafinovyie otlozheniya v protsessah dobyichi, transporta i hraneniya / Ivanova L.V. [i dr.] // *Elektronnyiy nauchnyiy zhurnal «Neftegazovoe delo»*, 2011. № 1. URL: http://www.ogbus.ru/authors/IvanovaLV/IvanovaLV_1pdf. С. 268–284 (data obrascheniya: 10.10.2014). [in Russian].

2 Tronov V.P. Mehanizm obrazovaniya smolo-parafinovyih otlozheniy i borba s nimi. М.: Nedra, 1970. 192 s. [in Russian].

3 Binshan Ju. et al. 2010. Modeling Formation Damage and Wettability Alteration Induced by Asphaltene Precipitation and Their Effects on Percolation Performances During Oil Production. *SPE J.*: 1-12. SPE-129803. [in English].

4 Branco V.A.M., Mansoori G.A., De Almeida Xavier L.C., Park S.J. and Manafi H. 2001. Asphaltene flocculation and collapse from petroleum fluids. *J. Petrol. Sci. & Eng.*, Vol. 32, pp.217–230. [in English].

5 Rogachev M.K., Kondrasheva N.K. Reologiya nefiti i nefteproduktov: ucheb. posobie. Ufa: UGNTU, 2000. 89 s. [in Russian].

6 Rogachev M.K., Strizhnev K.V. Borba s oslozhneniyami pri dobyche nefiti. М: ООО “Недра-Бизнесцентр”, 2006. 295 s. [in Russian].

7 Pozdnyshev G.N. Stabilizaciya i razrushenie neftyanykh ehmulsij. М: Nedra, 1982. 221 s. [in Russian].

Сведения об авторах

About authors

Стручков И.А., аспирант кафедры «Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений», ФГБОУ ВПО Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», г. Санкт-Петербург, Российская Федерация

I.A. Struchkov, Post-graduate Student of the Chair “Development and Exploitation of Oil and Gas Fields”, FSBEI HPE National University of Mineral Resources “Gorny”, Saint Petersburg, the Russian Federation

e-mail: StruchkovIA@gmail.com

Рогачев М.К., д-р техн. наук, профессор кафедры «Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений», ФГБОУ ВПО Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», г. Санкт-Петербург, Российская Федерация

M.K. Rogatchev, Doctor of Engineering Sciences, Professor of the Chair “Development and Exploitation of Oil and Gas Fields”, FSBEI HPE National University of Mineral Resources “Gorny”, Saint-Petersburg, the Russian Federation