

УДК 665.622.43

DOI: 10.15372/KhUR2020218

Влияние магнитного поля и химических реагентов на структурно-механические характеристики высокопарафинистой нефти

Ю. В. ЛОСКУТОВА, Н. В. ЮДИНА

*Институт химии нефти СО РАН,
Томск (Россия)**E-mail: reoloil@ipc.tsc.ru*

(Поступила 03.04.19; после доработки 19.09.19)

Аннотация

С целью разработки методов, направленных на снижение скорости формирования асфальтосмолопарафиновых отложений при транспортировке и хранении нефти, исследовано влияние температурного фактора, полимерных присадок и магнитного поля на кинетику осадкообразования, температуру застывания и микроструктуру нефтяного осадка высокопарафинистой малосмолистой нефти. Независимо от температурных условий воздействия, ввод присадок в нефть приводит к снижению количества образующегося осадка. Максимальной ингибирующей способностью обладает присадка DP2, снижающая количество нефтяных отложений почти в 9 раз. При совместной обработке нефти магнитным полем и присадкой не происходит дополнительного снижения количества образующегося нефтяного осадка и температуры застывания.

Ключевые слова: высокопарафинистая нефть, асфальтосмолопарафиновые отложения, полимерная присадка, магнитная обработка, смолисто-асфальтеновые компоненты

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в мире наблюдается стабильно растущий спрос на производство энергоносителей, для удовлетворения которого нефтяные компании вынуждены разрабатывать в неблагоприятных условиях в малодоступных регионах запасы тяжелых нефтей. При этом транспорт высоковязких и высокозастывающих парафинистых нефтей по трубопроводам является критически важной задачей для нефтедобывающей промышленности.

При добыче и транспорте проблемных парафинистых нефтей в условиях низких температур окружающей среды происходит формирование асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) на поверхности выкидных линий и эксплуатационных труб вплоть до их полной закупорки [1]. Увеличение вязкости нефти и ше-

роховатости поверхности стенок оборудования, накопление осадка в технологических емкостях и резервуарах хранения приводит к сбоям и выходу оборудования из строя, мешает работе клапанов и контрольно-измерительных приборов. Все эти факторы могут приводить в итоге к снижению производительности, остановке производства и росту затрат на перекачку. Транспортировка нефти по трубопроводам становится высокоэнергоемким процессом. В мировой практике экономические потери от АСПО оцениваются в миллионы долларов ежегодно: обычный капитальный ремонт скважины стоит порядка 250 тыс. долл. США [2]. Следовательно, контроль процесса образования АСПО имеет первостепенное значение.

Известно, что нефтяной осадок представляет собой комбинацию парафиновых углеводородов ряда $C_{16}-C_{70}$ со смолисто-асфальтеновыми ком-

понентами (САК). В нормальных условиях пласта парафиновые углеводороды находятся в равновесии с другими нефтяными компонентами, но при понижении температуры до точки, называемой температурой помутнения (WAT) или температурой фазового перехода, начинается их осаждение. Основными факторами, влияющими на изменение равновесия в нефти и приводящими к осаждению нефтяного осадка, являются изменение давления, испарение и потери растворенных газов [3–6]. К механизмам отложения АСПО относят молекулярную диффузию, термодиффузию (эффект Соре), броуновскую диффузию, механизмы гравитационного рассеяния и дисперсии коагулированных частиц в сдвиговом поле, а также осаждение в двухфазном потоке. Глубокое понимание механизма осаждения и определяющих факторов необходимо для контроля процесса формирования АСПО.

К основным методам борьбы с АСПО относят механические и химические методы, главная проблема которых заключается в высоких требованиях к экологической безопасности. В течение длительного времени метод воздействия постоянными магнитными полями широко используется в различных областях промышленности для очистки сточных вод, питательной воды в котельных, неорганических шламов и эмульсий, а также для повышения эффективности сгорания топлива [7–9].

В настоящее время некоторые производители, в том числе и российские, перешли к массовому промышленному выпуску различных по назначению магнитных устройств активации жидких сред для нужд нефтяников [10–13]. Однако в открытом доступе трудно найти информацию о результатах успешных полевых испытаний магнитных устройств по улучшению вязкостно-температурных характеристик нефти и уменьшению АСПО, и, как следствие, магнитные технологии неохотно внедряются крупными нефтяными компаниями на промыслах [14, 15].

Параллельно с промышленным внедрением магнитных устройств проводятся лабораторные исследования, уточняющие особенности поведения нефтесодержащих систем в магнитном поле [16–21]. Несмотря на постоянный рост объема таких исследований, в литературе недостаточно достоверных данных, описывающих связь фазовых превращений САК и парафиновых углеводородов со структурно-реологическими харак-

теристиками нефти после магнитной обработки (МО). Кроме того, отсутствуют подходящие математические модели, которые смогли бы объяснить воздействие магнитного поля на сложные нефтесодержащие объекты. Большое количество параметров, влияющих на процесс формирования АСПО, затрудняет подбор такой модели [22].

Реализация любой новой технологии требует огромных затрат, поэтому более эффективным и экономичным представляется использование метода МО в комплексе с другими традиционными методами, такими как химическая обработка, термообработка и т. д.

Цель настоящей работы – изучение влияния температурного фактора, полимерных присадок и магнитного поля на кинетику осадкообразования, температуру застывания и микроструктуру нефтяного осадка высокопарафинистой малосмолистой нефти.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования выбрана нефть Ондатрового месторождения (Томская область), в стандартных условиях характеризующаяся как легкая ($\rho = 0.753 \text{ г/см}^3$), маловязкая, с низкой температурой начала кипения ($T_{\text{н.к.}} = 33 \text{ }^\circ\text{C}$). В нефти отсутствуют асфальтены, и содержится порядка 1.5 мас. % смол. Однако из-за повышенного содержания твердых высокомолекулярных парафинов (6 мас. %) при температуре окружающей среды ниже $5 \text{ }^\circ\text{C}$ происходит резкое ухудшение ее структурно-механических свойств: увеличение вязкости и предельного сдвигового напряжения, выпадение значительного количества нефтяного осадка.

Количественную оценку процесса осадкообразования методом “cold finger” осуществляли на лабораторной установке, моделирующей процесс образования нефтяного осадка [23–25]. Установка состояла из четырех охлаждаемых до $0 \text{ }^\circ\text{C}$ стальных стержней, помещенных в герметичные стаканы с анализируемыми пробами нефти при температуре $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Формирование осадка на стержне происходит за счет градиента температур при постоянном перемешивании и термостатировании. Количество отложений (m) определяли гравиметрическим методом в течение 60 мин через фиксированные промежутки времени как среднее двух параллельных опытов. Осадки выделялись из двух образцов нефти: исходного (исх) – не прошедшего термообработку, и

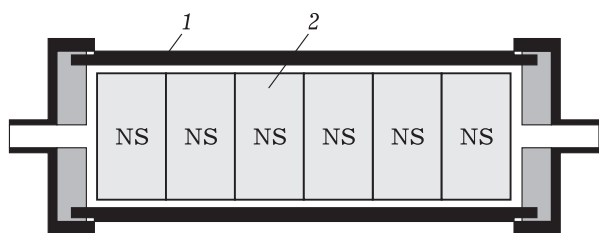


Рис. 1. Схема устройства "МАУТ": 1 – корпус, 2 – магнитная система.

охлажденного (охл) – после охлаждения и термостатирования в течение 60 мин при 0 °С.

Обработка нефти осуществлялась с помощью промышленных присадок Diffron 3065 (DP1) и Diffron 3004 (DP2) (ООО "Компания Топливный регион", Россия), а также Flexoil WR1740 (DP3) (Champion Technologies Russia & Caspian BV), обладающих депрессорными, диспергирующими и ингибирующими парафинообразование свойствами. По данным разработчиков, полимерная основа присадок представлена поли(алкил)акрилатами и поли(алкил)метакрилатами с различной молекулярной массой. Присадки вводили в рабочей концентрации 0.05 мас. % при непрерывном перемешивании в течение 5 мин (в исходную нефть – при комнатной температуре, в охлажденную – при 0 °С).

Магнитную обработку нефти осуществляли с помощью магнитной системы (МС), реализованной в магнитном активаторе проточного типа – устройстве "МАУТ" (ООО ПКФ "Экси-Кей", г. Томск, Россия). Магнитная система создана с использованием композиционных магнитотвердых материалов на основе сплавов редкоземельных металлов Nd-Fe-B. Амплитуда магнитной индукции на внутренних полюсных концентраторах составляла до 0.6 Тл, а на на-

ружных – до 0.4 Тл (рис. 1). Влияние магнитного поля на вязкостно-температурные свойства нефти изучали в проточном режиме течения. В ходе лабораторного эксперимента исследуемые нефти по тefлоновой трубке диаметром 3.5 мм пропускали через МС при 20 °С со скоростью 10 см³/мин.

Определение температуры застывания (T_z) нефти до и после различных видов воздействия проводили на приборе ИНПН "Кристалл" SX-800 (Россия, № 31553-06 Госреестра РФ) с погрешностью измерения ± 2 °С. Сходимость результатов двух измерений T_z не превышала 1 °С.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для исходных и охлажденных образцов нефти проведены исследования влияния присадок DP1, DP2 и DP3 на динамику процесса формирования нефтяного осадка. Показано, что обработка присадками приводит к снижению количества осадка во времени (рис. 2). Максимальное снижение массы осадка (на 88–91 %), независимо от температурного режима подготовки нефти, наблюдается при добавке присадок DP2 и DP3. При этом динамика осадкообразования в присутствии присадок для исходной и охлажденной нефти различна. Так, в образце исходной нефти, обработанной присадкой DP2, в течение первой половины эксперимента формируется такое же количество осадка, как и в нефти с добавкой DP3 (см. рис. 2, а). В дальнейшем эффективность действия DP3 начинает снижаться.

Из охлажденной нефти, обработанной присадками, в течение первых 10 мин эксперимента на металлическом стержне формируется зна-

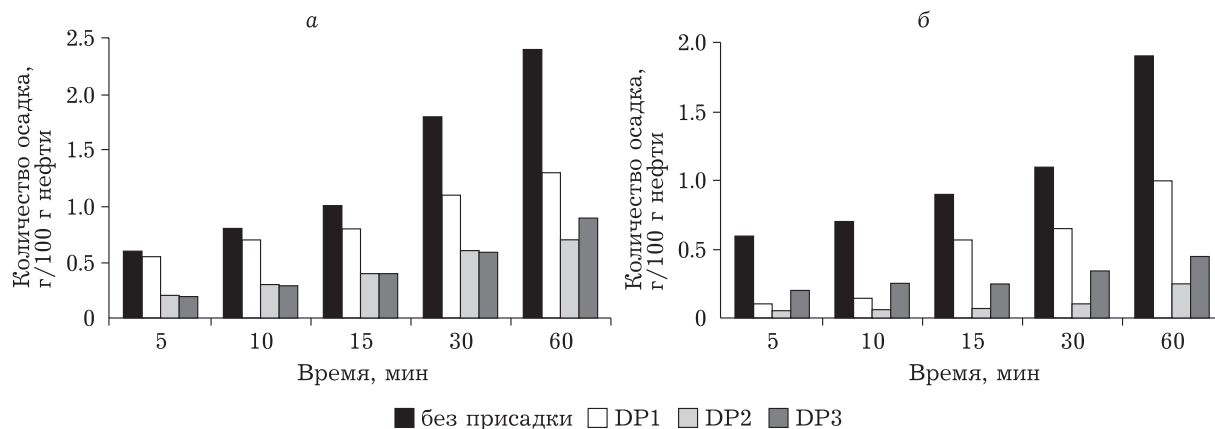


Рис. 2. Влияние присадок DP1, DP2 и DP3 на кинетику образования осадка из исходной (а) и охлажденной до 0 °С (б) нефти.

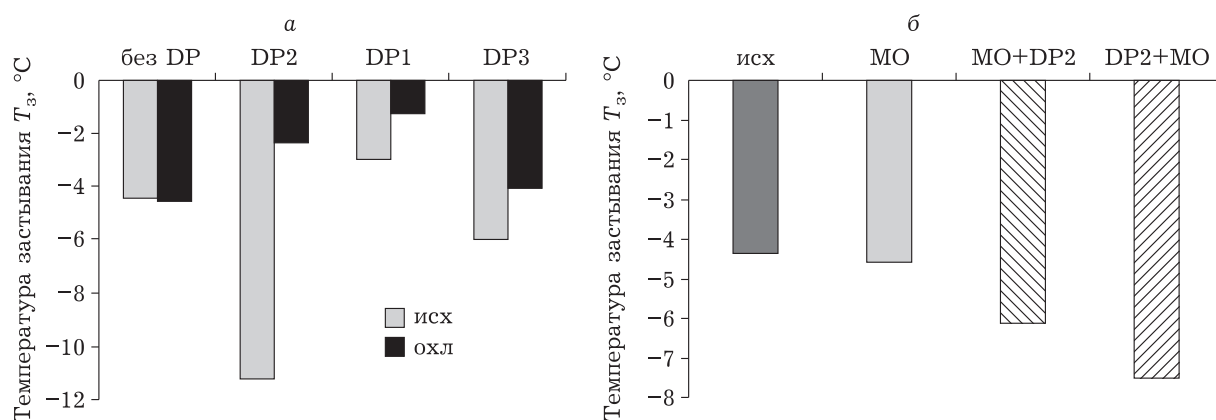


Рис. 3. Сравнение температуры застывания нетермостатируемой (исх), термостатируемой (охл) нефти с добавками присадок DP1, DP2 и DP3 (а) и образцов нефти после магнитной (МО) и комплексной обработки (б).

чительно меньше нефтяного осадка, чем из неохлажденной нефти (см. рис. 2, б). Затем эффективность присадки DP3 начинает несколько снижаться, а присадки DP1 – резко падать. Присадка DP2 в течение времени эксперимента (60 мин) сохраняет свои свойства по предотвращению осадкообразования.

Используемые в работе присадки являются реагентами комплексного действия, поэтому изучено их влияние на температуру застывания нефти (рис. 3). Установлено, что добавление в исходную нефть присадки DP2 позволяет снизить T_z на 6.8 °C (см. рис. 3, а). При обработке нефти вне зависимости от режима термостатирования другими присадками наблюдаются незначительные изменения T_z на 2–3 °C.

Изучено влияние на исследуемую нефть комплексного воздействия магнитного поля и наиболее эффективной присадки DP2. Комплексная обработка, которая заключалась в магнитном воздействии на образец исходной нефти и последующим вводом в обработанную нефть 0.05 мас. % присадки DP2, обозначалась МО+DP2, а обработка в магнитном поле после ввода присадки – DP2+МО. Установлено, что вне зависимости от последовательности обработки T_z меняется незначительно – на 2–3 °C (см. рис. 3, б).

На рис. 4 представлены кинетические зависимости (в течение 60 мин) образования нефтяного осадка после различных видов физико-химического воздействия. Через 10 мин после МО количество осадка снижается на 9 %, но к концу эксперимента – до 18 % (см. рис. 4, кривая 2). Возможно, для увеличения эффективности МО нужно использовать циклическую обработку (2–3 цикла).

Наибольшую эффективность предотвращения осадкообразования показала комплексная присадка DP2 (см. рис. 4, кривая 3). В течение первых 15–20 мин образуется минимальное количество осадка, в дальнейшем интенсивность осадкообразования возрастает, но значительно меньше, чем после МО.

Количество формирующегося осадка после комплексной обработки DP2+МО (см. рис. 4, кривая 4) существенно возрастает в течение первых 15 мин. Далее до конца эксперимента интенсивность образования АСПО изменяется незначительно.

Известно, что присадки, ингибирующие осадкообразование в нефти, переводят нефтяные отложения в суспендированное состояние и удерживают мелкодисперсные частицы в растворе,

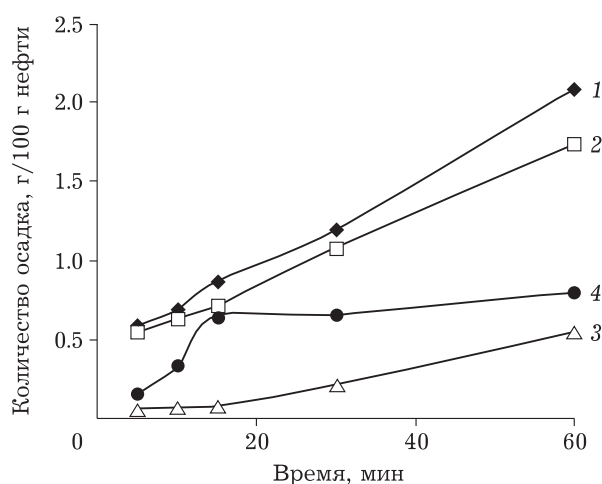


Рис. 4. Кинетика образования осадка из нефти: 1 – исходной, 2 – после магнитной обработки (МО), 3 – после комплексной обработки МО+DP2, 4 – после комплексной обработки DP2+МО.

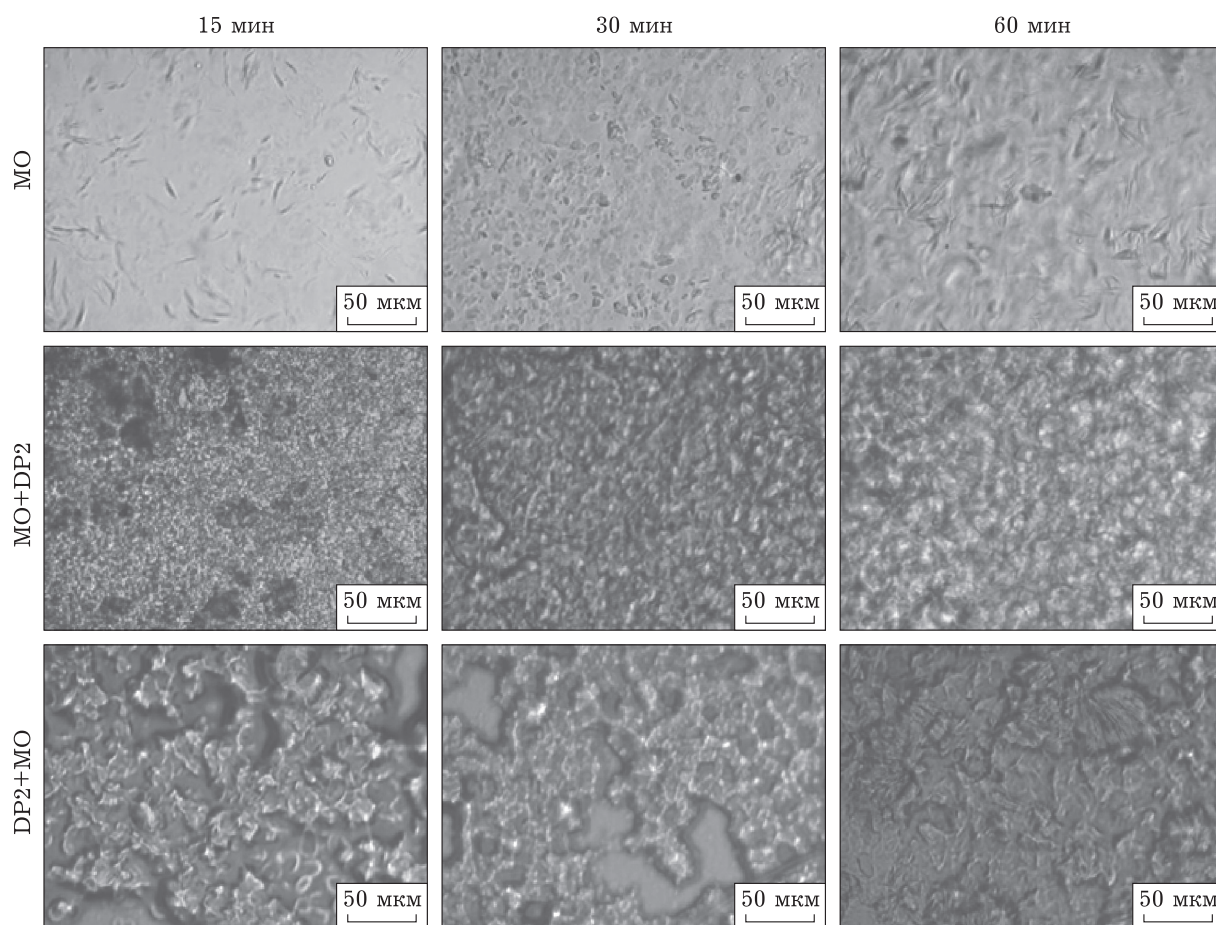


Рис. 5. Микрофотографии осадков, выделенных из нефти в течение 15, 30 и 60 мин после различных видов обработки.

препятствуя их укрупнению и оседанию [26–28]. Адсорбция присадки на поверхности дисперсной частицы препятствует дальнейшему агрегированию парафинов в растворе. Введение присадки на начальной стадии агрегирования парафинов при температурах, близких к температуре фазового перехода, повышает ее солюбилизующую способность, стабилизируя коллоидную систему. При этом действие присадки заключается в уменьшении начального размера агрегатов, их стабилизации и снижении скорости агрегирования.

Наложение магнитного поля на нефтяную систему приводит к разрушению существующей структуры за счет разрыва связей слабых диполей парафинов (n -алканов с длиной цепи $>C_{16}$) и образования смолисто-асфальтеновыми компонентами дополнительных реакционных центров. При воздействии магнитным полем на нефтяную систему высокую активность проявляют обладающие парамагнитными и диамагнитными свойствами асфальтены и смолы, которые вы-

полняют роль структурно-механического барьера на кристаллической поверхности парафинов, увеличивая глубину и скорость их разрушения. Смолисто-асфальтеновые компоненты блокируют формирование высокопористой жесткой гелеобразной структуры, образованной трехмерной сетью взаимосвязанных кристаллов парафина [21, 29].

Данные оптической микроскопии подтверждают выводы об изменении структуры нефтяного осадка (рис. 5). После МО происходит формирование агрегатов пластинчатой структуры размером 20–25 мкм. С увеличением периода отбора образца наблюдается переход четко выраженной пластинчато-дендритной структуры в смешанную дендритно-сферолитную. При этом отмечается рост числа и размеров кристаллитов как сферической, так и дендритной формы. После комплексной обработки (МО+DP2 и DP2+МО) осадки также имеют сложную структуру, в которой присутствуют крупные сферические и пластинчатые агрегаты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обработка присадками комплексного действия высокопарафинистой малосмолистой нефти Ондатрового месторождения как в стандартных условиях, так и после охлаждения до температуры, близкой к температуре застывания, приводит к снижению количества образующегося нефтяного осадка и изменению динамики осадкообразования.

Максимальную ингибирующую способность показала присадка на основе поли(алкил)акрилата и поли(алкил)метакрилата марки Diffron 3004 (DP2), которая снижает количество нефтяных отложений на 88 % и температуру застывания на 6,8 °С. Воздействие магнитного поля различным образом влияет на количество нефтяного осадка, кинетику осадкообразования и сопровождается полным или частичным разрушением кристаллической структуры нефтяного парафина. Комплексная обработка нефти магнитным полем и присадкой не дает ожидаемого синергетического эффекта и не приводит к дополнительному снижению количества образующегося нефтяного осадка и температуры застывания.

Низкая эффективность совместной обработки может быть связана с отсутствием в нефти асфальтенов и присутствием малого количества смол, благодаря которым в магнитном поле идет формирование новых реакционно-активных центров, способных изменять существующую структуру и, соответственно, влиять на вязкостно-температурные параметры.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН (проект № АААА-А17-117030310198-4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Тронов В. П. Промысловая подготовка нефти. М.: Недра, 1977. 260 с.
- 2 Frenier W. W., Zainuddin M., Venkatesan R. Organic Deposits in Oil and Gas Production. Society of Petroleum Engineers, 2010. 362 p.
- 3 Sadeghazad A., Christiansen R. L., Sobhi G. A., Edalat M. The prediction of cloud point temperature in wax deposition // SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition. Brisbane, Australia, 20–23 June 2000. P. 1–9.
- 4 Chemicals for the Oil and Gas Industry / Ed. by M. A. Kelland. CRC Press, Taylor & Francis Group, 2014. 412 p.
- 5 Speight J. G. The Chemistry and Technology of Petroleum. CRC Press, Taylor & Francis Group, 2010. 915 p.
- 6 Kulkarni A. D., Wani K. S. Magnetic field conditioning: An energy efficient method for crude oil // IJSSBT. 2013. Vol. 2, No. 1. P. 36–39.
- 7 Chow R., Sawatzky R., Henry D., Babchin A., Wang Y., Cherney L. Precipitation of wax from crude oil under the influence of a magnetic field // J. Can. Pet. Technol. 2000. Vol. 39, No. 6. P. 56–61.
- 8 Pat. US 5178757, 1993.
- 9 Pat. GB 2339712 A, 2000.
- 10 Pat. WO 2009048935 A2, 2009.
- 11 Производство и поставка оборудования для борьбы с асфальтосмолопарафиновыми отложениями и коррозией [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://mion96.ru/katalog/publikacii/zhurnal-neftyanoe-hozyajstvo-n-4-2004g.html> (дата обращения 18.09.2019).
- 12 Иношин Н. В., Ишемгузин Е. И., Каштанова Л. Е., Лаптев А. Б., Максимочкин В. И., Хайдаров Ф. Р., Шайдаков В. В. Аппараты для магнитной обработки жидкостей. Уфа: Реактив, 2001. 146 с.
- 13 Злобин А. А., Юшков И. Р. Анализ работы магнитных активаторов для защиты от парафиноотложений // Нефтяное хозяйство. 2011. № 10. С. 35–37.
- 14 Kulkarni A. D., Wani K. S. Combined effect of pour point depressants and magnetic field on the viscosity and pour point of crude oil // IJCRT. 2017. Vol. 5, Issue 12. P. 260–272. URL: <http://www.ijcrt.org/papers/IJCRTICGT035.pdf> (дата обращения 18.09.2019).
- 15 Goncalves J. L., Bombard A. J. F., Soares D. A. W., Glauca B. A. Reduction of paraffin precipitation and viscosity of brazilian crude oil exposed to magnetic fields // Energy & Fuels. 2010. Vol. 24, No. 5. P. 3144–3149.
- 16 Evdokimov I. N., Kornishin K. A. Apparent disaggregation of colloids in a magnetically treated crude oil // Energy & Fuels. 2009. Vol. 23, No. 8. P. 4016–4020.
- 17 Tao R., Xu X. Reducing the viscosity of crude oil by pulsed electric or magnetic field // Energy & Fuels. 2006. Vol. 20, No. 5. P. 2046–2051.
- 18 Rodionova G., Keles S., Sjöblom J. AC field induced destabilization of water-in-oil emulsions based on North Sea acidic crude oil // Colloids and Surfaces. A: Physicochem. Eng. Aspects. 2014. Vol. 448, No. 4. P. 60–66.
- 19 Лесин В. И., Лесин С. В. Анализ способов снижения вязкости неньютоновской нефти на основе фрактальной теории // Нефтегазовое дело. 2019. № 6. С. 212–237.
- 20 Лоскутова Ю. В., Прозорова И. В., Юдина Н. В. Улучшение структурно-реологических свойств высокопарафинистой нефти с помощью химических реагентов и вибрационной обработки // Химия и технология топлив и масел. 2011. Т. 47, № 5. С. 21–23.
- 21 Asphaltenes: Characterization, Properties and Applications. Series: Chemical Engineering Methods and Technology / Ed. by J. A. Duncan. NY: Nova Science Publishers, Inc., 2010. P. 121–144.
- 22 Пивоварова Н. А. Магнитные технологии добычи и переработки углеводородного сырья. М.: ООО “Газпром эксп-”, 2009. 120 с.
- 23 Musser B. J., Kilpatrick P. K. Molecular characterization of wax isolated from a variety of crude oils // Energy & Fuels. 1998. Vol. 12, No. 4. P. 715–725.
- 24 Taraneh J. B., Rahmatollah G., Hassan A. Effect of wax inhibitors on pour point and rheological properties of iranian waxy crude oil // Fuel Processing Technology. 2008. Vol. 89, No. 10. P. 973–977.

- 25 Kasumu A. S., Mehrotra A. K. Solids deposition from wax-solvent-water “waxy” mixtures using a cold finger apparatus // *Energy & Fuels*. 2015. Vol. 29, No. 2. P. 501–511.
- 26 Zhang J., Zhang M., Wan J., Li W. Theoretical study of the prohibited mechanism for ethylene/vinyl acetate co-polymers to the wax crystal growth // *J. Phys. Chem. B*. 2008. Vol. 112, Issue 1. P. 36–43.
- 27 Казанцев О. А., Волкова Г. И., Прозорова И. В., Литвинец И. В., Орехов Д. В., Самодуров С. И., Каморин Д. М. Полиалкил(мет)акрилатные депрессорные присадки для парафинистых нефтей // *Нефтехимия*. 2016. Т. 56, № 1. С. 76–80.
- 28 Pedersen K. S., Rønningsen H. P. Influence of wax inhibitors on wax appearance temperature, pour point, and viscosity of waxy crude oils // *Energy & Fuels*. 2003. Vol. 17, No. 2. P. 321–328.
- 29 Lopes-da-Silva J. A., Coutinho J. A. P. Analysis of the isothermal structure development in waxy crude oils under quiescent conditions // *Energy & Fuels*. 2007. Vol. 21, No. 6. P. 3612–3617.